

Oxidation von Organometallverbindungen

Von Jack Halpern*

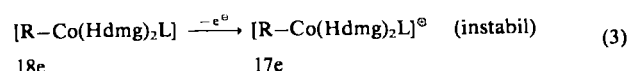
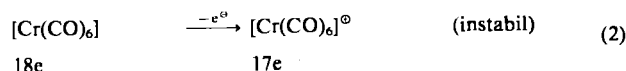
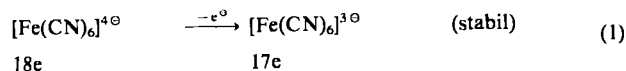
Professor Günther Wilke zum 60. Geburtstag gewidmet

Stabile Organometallverbindungen, insbesondere der „späten“ Übergangsmetalle (Elemente der Gruppen 6A bis 8A), die gewöhnlich durch „closed shell“-Elektronenkonfigurationen (typischerweise 18 Valenzelektronen) charakterisiert sind, werden durch Elektronenaufnahme oder -abgabe destabilisiert. Einelektronen-Oxidation solcher Verbindungen ergibt instabile Radikationen, die nucleophil angegriffen werden können, die disproportionieren oder unter Bruch der Metall-Kohlenstoff-Bindung weiterreagieren. Zweielektronen-Oxidation kann zur Abspaltung oder Oxidation des organischen Liganden führen. In diesem Aufsatz wird über die chemische und elektrochemische Oxidation von Carbonyl- und Olefinmetallkomplexen sowie von Alkylübergangsmetallverbindungen berichtet; dabei wird der Kinetik und der Thermodynamik der einleitenden Redoxreaktionen, der Charakterisierung und der Reaktivität der Oxidationsprodukte sowie der Anwendung dieser Redoxprozesse in der Synthese und bei katalytischen Reaktionen besondere Aufmerksamkeit gewidmet.

1. Einführung

Elektronentransfer und einfache Redoxreaktionen anorganischer Koordinationsverbindungen wurden ausgiebig untersucht und viele kinetische und mechanistische Aspekte sind heute wohlverstanden^[1]; dies gilt weitaus weniger für Organometallverbindungen, bei denen Redoxprozesse erst seit einem Jahrzehnt mehr und mehr studiert werden.

Mit wenigen bemerkenswerten Ausnahmen (z. B. $V(CO)_6^{[2]}$ und $[Fe(C_5H_5)_2]^{[3]}$) weisen stabile Organometallverbindungen, besonders die der „späten“ Übergangsmetalle (Elemente der Gruppen 6A–8A), „closed shell“-Elektronenkonfigurationen (oft 18, manchmal 16 Valenzelektronen) auf; durch Elektronenaufnahme oder -abgabe entstehen instabile Produkte, die auf verschiedene Weise weiterreagieren. Die Reaktionen (1)–(3) illustrieren dies (R = Alkyl oder Aryl; $Hdmg$ = Dimethylglyoximato(1–); L = H_2O , py etc.).



Der vorliegende Beitrag beschäftigt sich mit chemischen und elektrochemischen Oxidationsreaktionen von Organübergangsmetallverbindungen, einschließlich solcher mit Carbonyl-, Olefin- und Alkyl Liganden, unter besonderer Berücksichtigung folgender Themen:

1. Kinetik und Mechanismus der einleitenden Redoxprozesse.

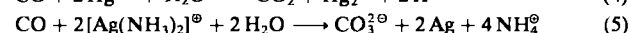
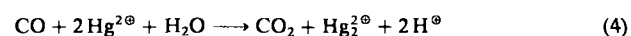
[*] Prof. Dr. J. Halpern
Department of Chemistry, The University of Chicago
Chicago, IL 60637 (USA)

2. Charakterisierung der primären (oft instabilen und kurzlebigen) Oxidationsprodukte und Untersuchung ihrer Reaktivität.
3. Rolle der Oxidation von Organometallverbindungen bei katalytischen Oxidationen und anderen katalytischen Prozessen.

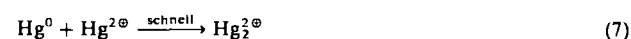
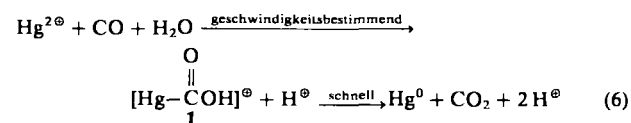
Verwandten Gebieten wie der chemischen und elektrochemischen Reduktion von Organometallverbindungen^[4,5], der oxidativen Addition und reduktiven Eliminierung^[6,7] sowie den Redoxreaktionen von Organometallverbindungen, deren Zentralatom kein Übergangsmetall ist^[8,9], wird nur dann Aufmerksamkeit geschenkt, wenn sie im Zusammenhang der obengenannten Punkte interessieren. In der zitierten Literatur wird auf weitere Übersichtsartikel zu anderen Aspekten dieser Gebiete verwiesen.

2. Oxidation von Carbonylmetallkomplexen

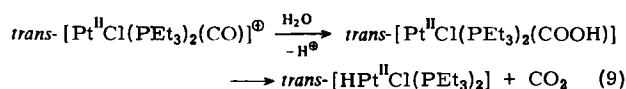
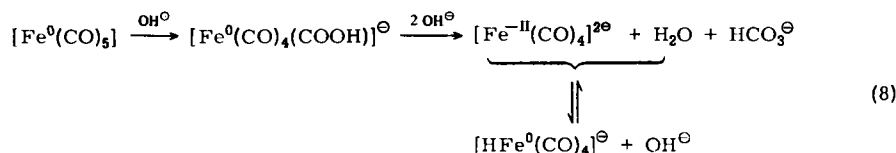
Unser Interesse an Carbonylmetallkomplexen hat seinen Ursprung in unseren schon fast 25 Jahre alten Studien über die Oxidation von CO in wäßriger Lösung durch Metallionen wie Hg^{II} und Ag^I [Reaktionen (4) und (5)]^[10,11].



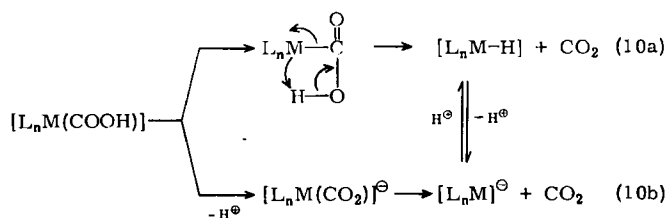
Für diese und später gefundene CO-Oxidationen durch Metallionen wie Rh^{III} , Ni^{II} und Cu^{II} wurden Mechanismen angenommen, die über Hydroxycarbonyl- (oder Metallacarbonsäure-) Komplexe wie 1 [Reaktionen (6) und (7)] ablaufen^[12].



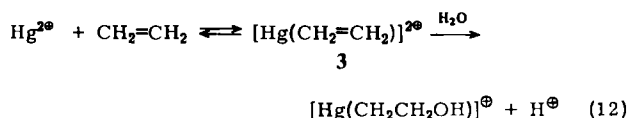
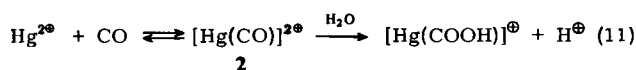
Analog zur Oxidation von freiem CO verläuft auch die von koordinativ gebundenem CO. So gibt es Carbonylm-
metallkomplexe, die mit H₂O (oder OH[−]) unter Bildung von
CO₂ (oder CO₃^{2−}) und reduzierten Carbonylm-
metallkomplexen oder Metallhydriden reagieren [Reaktionen (8) und
(9)]^[13, 14].



Stabile Hydroxycarbonylkomplexe, darunter *trans*-
[PtCl(PET₃)₂(COOH)], konnten erst in den letzten Jahren
abgefangen und charakterisiert werden^[15–18]. Komplexe
dieser Art sind normalerweise instabil und zersetzen sich
beim Erwärmen oder durch Reaktion mit Wasser unter
CO₂-Eliminierung und Bildung des entsprechenden Hy-
drids. Ungeklärt ist, ob die Zersetzung, besonders in Ge-
genwart von Wasser, gemäß Reaktion (10a) über einen di-
rekten Transfer des β-Wasserstoffatoms auf das Metall ver-
läuft, oder ob gemäß Reaktionssequenz (10b) primäre De-
protonierung zu einem anionischen CO₂-Komplex (oder
Metallcarboxylat) stattfindet, der dann CO₂ abspaltet und
protoniert wird. Beide Prozesse sind plausibel, und es ist
möglich, daß beide – jeweils unter geeigneten Bedingun-
gen – ablaufen.



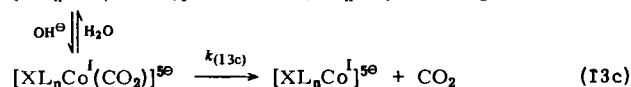
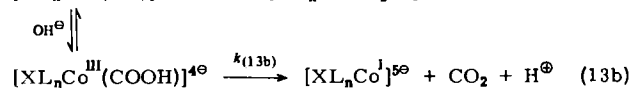
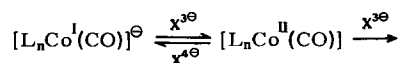
Es ist wahrscheinlich, daß die Zwischenstufe
[Hg(COOH)][⊕] 1 in Reaktion (6) aus dem kurzlebigen Car-
bonylquecksilber(II)-Komplex 2 durch nucleophilen An-
griff von Wasser [Reaktion (11)] entstanden ist; ein analog-
er Reaktionsverlauf wurde für die Oxymercurierung von
Olefinen postuliert, wobei als Zwischenstufe der Olefin-
komplex 3 auftreten soll [Reaktion (12)]^[19].



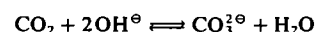
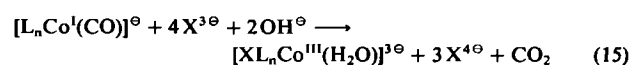
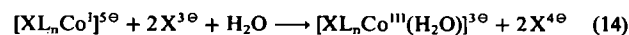
Ist die CO-Oxidation abhängig von der primären Koor-
dinierung von CO an ein Metallion, so ist die geringe Affi-
nität von CO für Metallionen in höheren Oxidationsstufen
(z. B. für mögliche Oxidantien wie Co^{III}) ein Hindernis.

Um dieses zu überwinden und zugleich die Palette der für
die Oxidation von CO (und ähnlicher ungesättigter Mole-
küle) verwendbaren Metallionen zu erweitern, erschien
folgender Weg plausibel: Zunächst wird ein stabiler Car-
bonylm-
metallkomplex in einer niedrigen (d. h. nicht-oxidie-
renden) Oxidationsstufe synthetisiert; bei der anschließen-

den Oxidation erreicht das Metallion eine Oxidationsstufe,
in der normalerweise kein CO bindet. Dieser Weg wurde er-
folgreich bei der Oxidation des Gemischtligand-Co^I-Kom-
plexes [Co^I(CN)₂(PET₃)₂(CO)][⊖] (abgekürzt [L_nCo^I(CO)][⊖])
mit [Fe(CN)₆]^{3⊖} (abgekürzt X^{3⊖}) eingeschlagen^[20].
[L_nCo^I(CO)][⊖] reagiert in wäßriger Lösung in zwei Einelek-
tronen-Oxidationen zu dem CN-verbrückten zweikernigen
Co^{III}-Komplex [(NC)₅Fe^{III}(CN)Co^{III}(CN)₂(PET₃)₂(CO)]^{3⊖}
(abgekürzt [XL_nCo^{III}(CO)]^{3⊖}). Das Schicksal dieser Ver-
bindung wird durch den pH-Wert der Lösung bestimmt
[Reaktionen (13a)–(13c)]; bei pH 4.5, 4.5–11.5 bzw. 11.5
laufen bevorzugt die Reaktionen (13a), (13b) bzw. (13c) ab.
Die Geschwindigkeitskonstanten *k*_(13b) und *k*_(13c) betragen
bei 25°C 1.0 · 10^{−3} bzw. 3.4 s^{−1}.

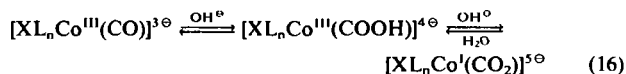


In Gegenwart von [Fe(CN)₆]^{3⊖} wird das nach Reaktion
(13b) oder (13c) erzeugte L_nCo^I irreversibel zu einem Co^{III}-
Komplex oxidiert [Reaktion (14)]; die Gesamtstöchiome-
trie beschreibt Reaktion (15). Unter diesen Bedingungen
wird also sowohl die Reduktionskraft des koordinierten
CO als auch die des Co^I-Ions benutzt, um Elektronen für
die Reduktion von [Fe(CN)₆]^{3⊖} zu liefern; [L_nCo^I(CO)][⊖]
fungiert damit als 4e-Reduktionsmittel.

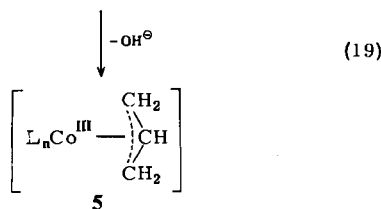
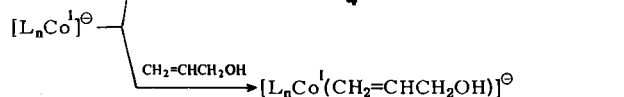
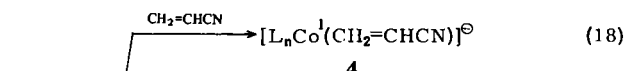
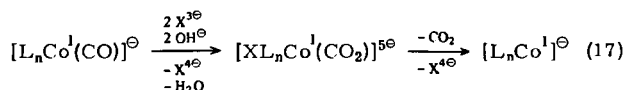


Die Reversibilität der einzelnen Schritte der Reak-
tionsfolge (16) und der verhältnismäßig langsame Zer-
fall des intermediär auftretenden CO₂-Komplexes
[XL_nCo^I(CO₂)]^{5⊖} (*k*_(13c) = 3.4 s^{−1}) zeigen eine Möglichkeit
auf, koordiniertes CO₂ zu CO zu reduzieren (über einen
Co^I-Komplex). Da CO₂ auch an andere Co^I-Verbindungen

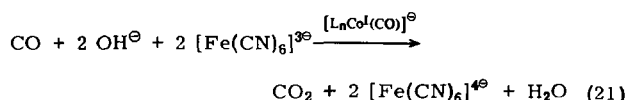
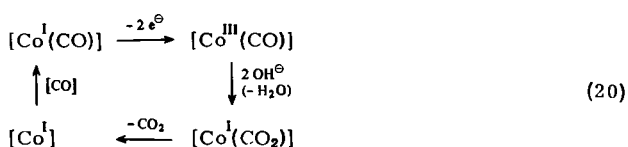
koordiniert werden kann^[21], eröffnet sich ein Weg zur homogenkatalytischen Reduktion von CO₂; dieses Problem wird derzeit intensiv bearbeitet. Kürzlich wurde über die katalytische Reduktion von CO₂ zu CO an Kohlenstoffelektroden, die mit Cobalpthalocyanin modifiziert wurden, berichtet; wahrscheinlich verläuft die Reaktion über einen ähnlichen Mechanismus^[22].



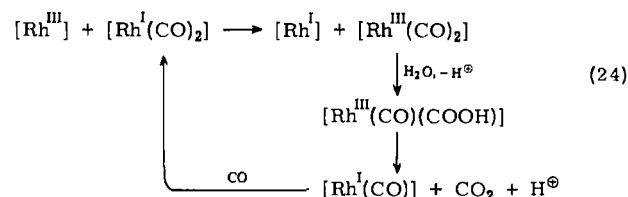
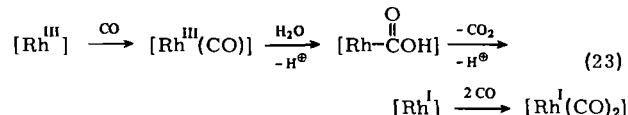
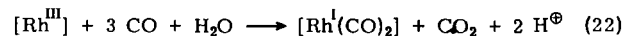
Da es sich bei CO₂ um eine gute Abgangsgruppe handelt, können bei Redoxprozessen wie (17) koordinativ ungesättigte Spezies, z. B. [XL_nCo^I]⁵⁺ (oder [L_nCo^I]⁵⁺, ein Komplex, der vermutlich leicht aus [XL_nCo^I]⁵⁺ durch Eliminierung von X⁴⁺ entsteht), gebildet werden, die eine hohe Affinität für eine Reihe von Liganden haben, und zwar besonders für solche, die niedrige Oxidationsstufen gut stabilisieren, z. B. Olefine. Durch „oxidative Substitution“ von CO oder anderen Liganden können damit Komplexe synthetisiert werden, die mit anderen Methoden nicht leicht zugänglich sind, z. B. 4 und 5 [Reaktionen (17)–(19)]^[20].



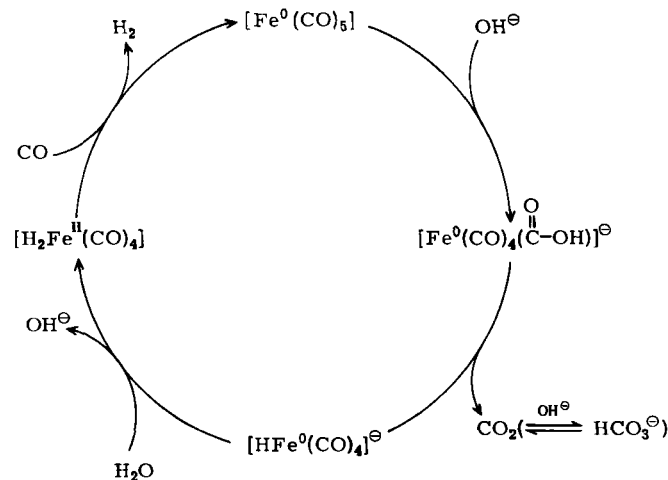
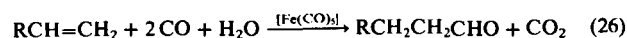
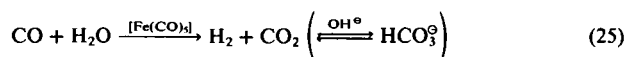
Wenn die Oxidation von [L_nCo^I(CO)]⁵⁺ nach Reaktion (13b) und (13c) in Gegenwart von CO im Überschuß ausgeführt wird, so wird die koordinativ ungesättigte Zwischenstufe [L_nCo^I]⁵⁺ leicht von CO unter Regenerierung des Eduktkomplexes [L_nCo^I(CO)]⁵⁺ abgefangen. CO läßt sich folglich katalytisch oxidieren [Reaktion (20)]; bei Verwendung von [Fe(CN)₆]³⁻ als Oxidationsmittel beschreibt (21) die Gesamtreaktion^[20].



Die katalytische Oxidation von CO gelingt auch mit anderen Metallionen (z. B. mit Cu^{II} und Rh^{III}), wobei deren Reduktionsprodukte (Cu^I und Rh^I) stabile CO-Komplexe bilden^[12]. Die Reduktion kann wie bei RhCl₃ autokatalytisch sein [Reaktion (22)], so daß beide Reaktionspfade (unkatalysiert und autokatalysiert) beobachtet werden [Reaktion (23) und (24)]; die Reaktionsgeschwindigkeiten werden durch folgende Ausdrücke bestimmt: $k'[\text{Rh}^{\text{III}}][\text{CO}]$ bzw. $k''[\text{Rh}^{\text{III}}][\text{Rh}^{\text{I}}(\text{CO})_2]$.

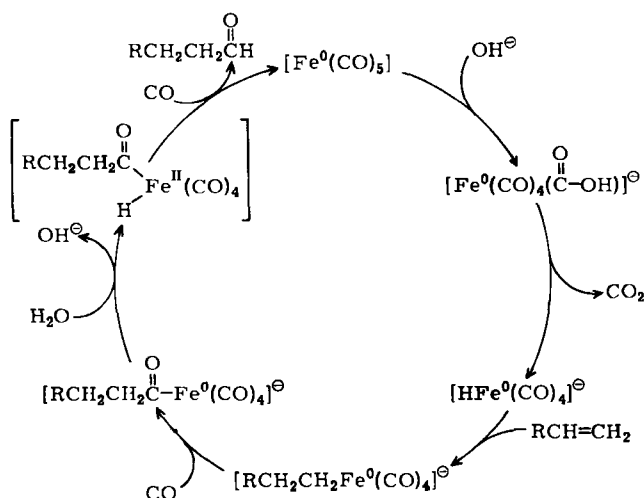


Auf ähnliche Weise läßt sich die Wassergas-Verschiebungsreaktion (Konvertierung) [Reaktion (25)] katalysieren^[12, 23–25]; auch ist so die Verwendung von CO/H₂O-Gemischen als Wasserstoff- oder Elektronenquelle zur Hydrierung, Hydroformylierung [Reaktion (26)] oder Reduktion [Reaktion (27)] möglich^[23, 26, 27]. In den Schemata 1 und 2 sind die Mechanismen der Reaktionen (25) und (26) dargestellt.



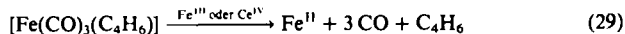
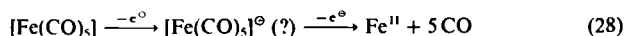
Schema 1. Mechanismus der Fe(CO)₅-katalysierten Wassergas-Verschiebungsreaktion [Reaktion (25)].

Da koordiniertes CO von H₂O leicht nucleophil angegriffen wird und die entstehenden Hydroxycarbonylkomplexe instabil sind, können oxidierte Carbonylmetallkomplexe

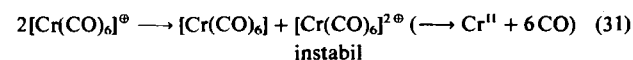


Schema 2. Mechanismus der $\text{Fe}(\text{CO})_5$ -katalysierten Hydroformylierung von Alkenen [Reaktion (26)].

plexe in der Regel in wäßriger Lösung nicht direkt nachgewiesen und charakterisiert werden. In weniger basischen Lösungsmitteln wie Acetonitril kann die Oxidation zur Freisetzung von CO und anderen Liganden [Reaktionen (28) und (29), C_4H_6 = Butadien] führen^[28].

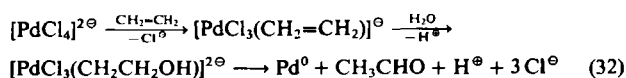


In einigen Fällen ist die Lebensdauer der oxidierten Spezies lang genug, um cyclovoltammetrisch die reversible Oxidation von Carbonylmetallkomplexen zu entsprechenden 17e-Radikalkationen nachzuweisen. Beispiele hierfür sind die Reaktion (30) und die Oxidationen von $[\text{Cr}(\text{CO})_5\text{PPh}_3]^{\oplus}$, $[\text{CpMn}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]^{\oplus}$, $[\text{Cr}(\text{CO})_5\text{I}]^{\oplus}$, $[\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{PR}_3)_2]^{\oplus}$, $[\text{Ta}(\text{CO})_2(\text{dmpe})\text{Cl}]^{\oplus}$, $[\text{Cr}(\text{CO})_6]^{\oplus}$ und $[\text{CpCo}(\text{PPh}_3)_2]^{\oplus}$ (Cp = Cyclopentadienyl; dmpe = Bis(1,2-dimethylphosphino)ethan). Mehrere solcher Spezies wurden elektronen- und ESR-spektroskopisch charakterisiert, und es konnte von $[\text{Cr}(\text{CO})_4(\text{PPh}_3)_2]^{\oplus}$ kürzlich sogar ein stabiles Salz isoliert werden^[36]. Eine Möglichkeit der Weiterreaktion solcher 17e-Radikalkationen in Lösung ist die Disproportionierung [Reaktion (31)]^[37].

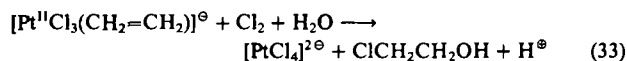


3. Oxidation von Olefinmetallkomplexen

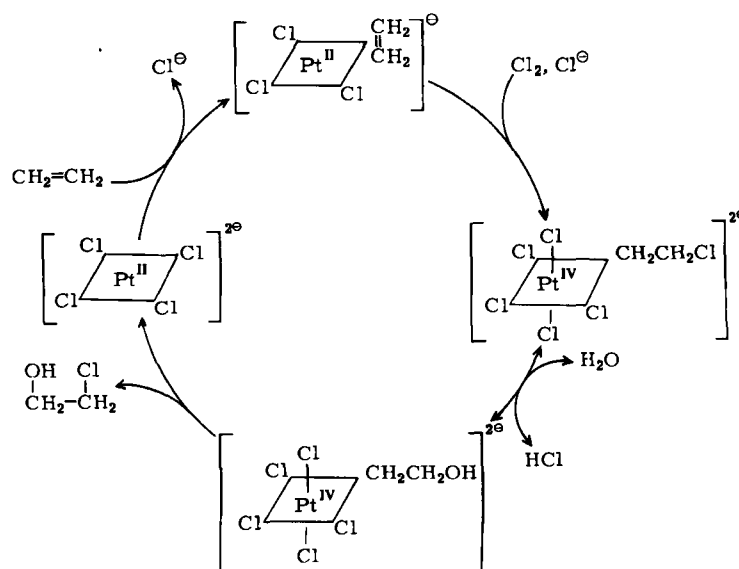
Metallionen wie $\text{Pd}^{2\oplus}$ ^[38,39] und $\text{Ti}^{3\oplus}$ ^[40,41] sind wegen ihrer charakteristischen Selektivität nützliche Oxidationsmittel für Olefine; ihre Reaktionen laufen, so wurde postuliert, über π - und σ -gebundene Zwischenstufen ab; ein Beispiel hierfür ist der allgemein akzeptierte Mechanismus des Wacker-Prozesses [Reaktion (32)].



Die Beweise für diesen Mechanismus sind nicht ganz schlüssig. Dies gilt besonders für die als Zwischenstufe formulierte σ -gebundene Spezies $[\text{PdCl}_3(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})]^{2\oplus}$, für die es nur indirekte Hinweise^[38,39] gibt; analoge $[\text{Ti} \equiv \text{C}-\text{C} \equiv \text{OH}]^{2\oplus}$ -Zwischenstufen wurden allerdings bei der Oxidation von Olefinen durch Ti^{III} nachgewiesen^[40a]. Wenn der erste Schritt der Oxidation, die π -Koordination des Olefins an das Metall, wichtig ist, sollte der Anwendungsbereich solcher Oxidationen (ebenso wie die der im vorigen Abschnitt behandelte CO-Oxidation) wegen der schlechten Koordination von Olefinen an Metallionen in hohen Oxidationsstufen eingeschränkt sein. Zur Lösung dieses Problems bietet es sich an, von einem stabilen Olefinkomplex mit einem Zentralmetall niedriger Oxidationsstufe auszugehen und diesen zu oxidieren. Dieser „Umweg“ wurde erfolgreich bei der Oxidation des Zeise-Anions, $[\text{Pt}^{\text{II}}\text{Cl}_3(\text{CH}_2=\text{CH}_2)]^{\ominus}$ mit Cl_2 in verdünnter Salzsäure angewendet^[42]. Die Umsetzung mit Cl_2 im Molverhältnis 1:1 ergibt 2-Chlorethanol [Reaktion (33)]. Überschüssiges Cl_2 oxidiert $[\text{Pt}^{\text{II}}\text{Cl}_4]^{2\oplus}$ weiter zu $[\text{Pt}^{\text{IV}}\text{Cl}_6]^{2\oplus}$.

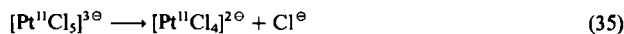
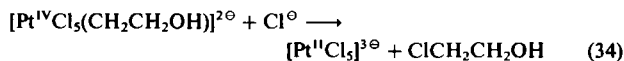


Eine genaue Untersuchung dieser Reaktion ergab, daß sie wie in Schema 3 angegeben mehrstufig abläuft^[42]. Die Reaktion beginnt offensichtlich mit einer schnellen oxidativen Addition von Cl_2 an $[\text{Pt}^{\text{II}}\text{Cl}_3(\text{CH}_2=\text{CH}_2)]^{\ominus}$ unter Bildung von $[\text{Pt}^{\text{IV}}\text{Cl}_5(\text{CH}_2=\text{CH}_2)]^{\ominus}$. Anschließend greift Cl^{\ominus} nucleophil am koordinierten Ethylen an, wobei der σ -Komplex $[\text{Pt}^{\text{IV}}\text{Cl}_5(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl})]^{2\oplus}$ entsteht. Im zweiten Schritt wird durch eine nucleophile Substitution, die durch das β -ständige Pt-Atom begünstigt wird, die OH-Gruppe eingeführt. Der resultierende β -Hydroxy- σ -Komplex $[\text{Pt}^{\text{IV}}\text{Cl}_5(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})]^{2\oplus}$, das Analogon zur postulierten Zwischenstufe $[\text{Pd}^{\text{II}}\text{Cl}_3(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})]^{2\oplus}$ beim Wacker-Prozeß [Reaktion (32)], eliminiert im dritten Schritt reduktiv 2-Chlorethanol. Dieser Schritt ist eine Reaktion erster Ordnung bezüglich der Cl^{\ominus} -Konzentration, ein Befund, der



Schema 3. Mechanismus der $[\text{PtCl}_4]^{2\oplus}$ -katalysierten Oxidation von Ethylen durch Cl_2 [42].

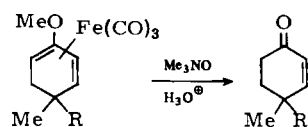
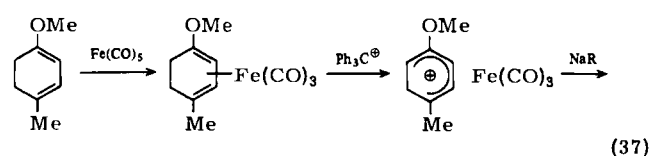
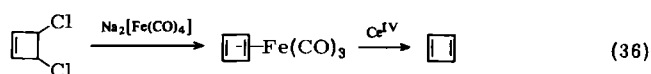
nahelegt, daß eine (intermolekulare) nucleophile Substitution am Pt-gebundenen Kohlenstoffatom durch ein Cl^\ominus -Ion vorliegt [Reaktionen (34) und (35)]. Dies ist in Einklang mit unserem früheren Vorschlag, daß auch bei der Rückreaktion, d.h. bei der oxidativen Addition organischer Halogenverbindungen an niederwertige d⁸-Metalle, z. B. Iridium(I), eine solche nucleophile Substitution beteiligt ist^[5,43].



Die bekannte Reaktion von C_2H_4 mit $[\text{Pt}^{\text{II}}\text{Cl}_4]^{2\ominus}$ zu $[\text{Pt}^{\text{II}}\text{Cl}_3(\text{CH}_2=\text{CH}_2)]^\ominus$ schließt den Katalysezyklus für die äußerst selektive Oxidation von C_2H_4 zu $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (Schema 3). Alle Zwischenstufen und die einzelnen Schritte dieses Katalysekreislaufs wurden direkt beobachtet und charakterisiert. Diese Methode könnte auch zur katalytischen Oxidation von Olefinen und ähnlicher Substrate durch andere Metallkomplexe mit potentiell spezifischen Selektivitäten dienen.

Nur wenige Oxidationen anderer Olefinmetallkomplexe wurden detailliert untersucht. Gewöhnlich findet dabei, vor allem auch bei Carbonyl(olefin)komplexen, Freisetzung des koordinierten Olefins statt [siehe z. B. Reaktion (29)]^[28].

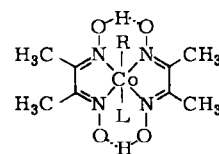
In den vergangenen Jahren haben „metallunterstützte Synthesen“ zum Aufbau oder zur Umwandlung von organischen Molekülen wachsende Bedeutung erlangt; dabei wird das organische Molekül an Ligandmetallfragmenten wie $\text{Fe}(\text{CO})_3$ und $\text{Cr}(\text{CO})_3$ aufgebaut^[28,44]. Das Produkt entsteht typischerweise als koordinierter Ligand, der erst durch Oxidation des Komplexes freigesetzt werden kann [Reaktionen (36)]^[28] und (37)]^[44].



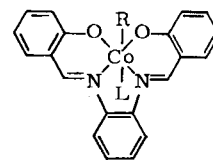
4. Oxidation von Alkylcobaltkomplexen

Die chemische und elektrochemische Oxidation von Alkyl-übergangsmetallverbindungen wurde am intensivsten an zwei Verbindungsklassen untersucht: an Bis(dimethylglyoximato(1-))organocobalt(III)-Komplexen $[\text{RCo}(\text{Hdmg})_2\text{L}]$ (im folgenden abgekürzt als $[\text{CoR}]$) **6** (L ist ein axialer Ligand, z. B. H_2O oder Pyridin) sowie an Cobaltkomplexen wie **7**, die Schiff'sche Basen als Liganden tragen^[45-53,5]. Derartige Organocobaltverbindungen wurden auch in an-

derem Zusammenhang wegen ihres Modellcharakters für Coenzym B_{12} eingehend studiert.



6, L = H_2O

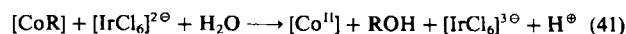
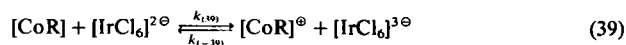


7, L = Py

$[\text{CoR}]$ -Verbindungen (R = Alkyl oder Benzyl) können in wäßriger Lösung reversible chemische und elektrochemische Einelektronen-Oxidationen eingehen, wobei die 17e-Radikalkationen $[\text{RCo}(\text{Hdmg})_2(\text{H}_2\text{O})]^\oplus$ (abgekürzt $[\text{CoR}]^\oplus$) entstehen [Reaktion (38)]^[47,50].



$[\text{CoR}]^\oplus$ -Ionen, die auch durch chemische Oxidation mit $[\text{IrCl}_6]^{2\ominus}$ zugänglich sind [Reaktion (39)], sind bei Raumtemperatur instabil und werden durch nucleophilen Angriff von Wasser unter Bildung von Co^{II} und ROH [Reaktion (40)] zersetzt^[47,50]. In Übereinstimmung mit dem postulierten Mechanismus wurde gefunden, daß die Gesamtreaktion (41) dem in Gleichung (42) beschriebenen Zeitgesetz gehorcht.



$$\frac{-d[\text{CoR}]}{dt} = \frac{k_{(39)}k_{(40)}[\text{CoR}][\text{IrCl}_6^{2\ominus}]}{k_{(-39)}[\text{IrCl}_6^{3\ominus}] + k_{(40)}} \quad (42)$$

Die $E_{1/2}$ -Werte für die elektrochemischen Oxidationen (cyclovoltammetrisch bestimmt) und die kinetischen Parameter sind in Tabelle 1 zusammengefaßt^[50]. Wie erwartet sinken die $E_{1/2}$ -Werte mit steigender Elektronendonorstärke von R. Entsprechend sinken die Lebensdauern der $[\text{CoR}]^\oplus$ -Ionen ($1/k_{(40)}$): CH_3 , $\text{C}_2\text{H}_5 > i\text{-C}_3\text{H}_7$ und $p\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2 > \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2 > p\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{CH}_2$; dieser Befund ist mit einem nucleophilen Angriff an R [Reaktion (40)] in Einklang.

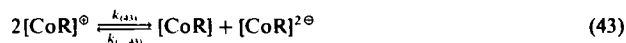
In wäßrigem Methanol oder in Dichlormethan sind die durch Oxidation mit Ce^{IV} oder PbO_2 erzeugten $[\text{CoR}]^\oplus$ -Io-

Tabelle 1. Thermodynamische und kinetische Parameter der Oxidation von **6** [50].

R	$E_{1/2}$ [V] [a]	$k_{(39)}$ [L mol ⁻¹ s ⁻¹]	$K_{(39)}$ [b]	$k_{(40)}$ [s ⁻¹]
CH_3	0.902	—	$4.6 \cdot 10^{-4}$	$1.6 \cdot 10^{-2}$
C_2H_5	0.878	—	$1.1 \cdot 10^{-3}$	$0.9 \cdot 10^{-2}$
$n\text{-C}_3\text{H}_7$	0.867	—	$1.9 \cdot 10^{-3}$	$9.3 \cdot 10^{-3}$
$i\text{-C}_3\text{H}_7$	0.856	$3.5 \cdot 10^5$	$2.7 \cdot 10^{-3}$	32
$p\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{CH}_2$	—	$3.4 \cdot 10^5$	—	—
$p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2$	0.849	$1.4 \cdot 10^5$	$3.9 \cdot 10^{-2}$	$> 1 \cdot 10^2$
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$	0.859	$\approx 5 \cdot 10^4$	$2.8 \cdot 10^{-2}$	8.3
$p\text{-FC}_6\text{H}_4\text{CH}_2$	0.873	$\approx 5 \cdot 10^4$	$2.6 \cdot 10^{-2}$	9.1
$p\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{CH}_2$	0.876	$\approx 1 \cdot 10^4$	$1.7 \cdot 10^{-2}$	1.7
$p\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2$	0.907	$\leq 1 \cdot 10^2$	$3.2 \cdot 10^{-3}$	$1.7 \cdot 10^{-2}$

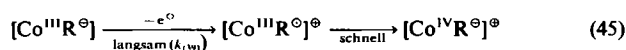
[a] Bezogen auf die gesättigte Kalomelektrode. [b] $K_{(39)} = k_{(39)}/k_{(-39)}$.

nen bei -78°C viele Stunden stabil und können ESR-spektroskopisch charakterisiert werden^[47–49]. Die Ergebnisse stützen in überzeugender Weise die Formulierung dieser Ionen als Cobalt(IV)-Komplexe, d. h. als $[\text{Co}^{\text{IV}}\text{R}^{\bullet}]^{\oplus}$ statt $[\text{Co}^{\text{III}}\text{R}^{\bullet}]^{\oplus}$. Werden Lösungen ($\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$, 4:1) von $[\text{CoR}]^{\oplus}$ mit $\text{R}=\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$ auf ca. -20°C erwärmt, so tritt Zersetzung gemäß Reaktion (40) ein. Die Zersetzung von $[\text{CoR}]^{\oplus}$ mit $\text{R}=\text{C}_2\text{H}_5$ nimmt einen anderen Verlauf; Produkte und Kinetik sind mit einer Beteiligung der Reaktionen (43) und (44) in Übereinstimmung^[50].

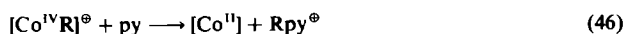


Die reversible Disproportionierung von $[\text{CoR}]^{\oplus}$ [Reaktion (43)] hat Parallelen bei anderen Organometall-Radikalkationen, z. B. $[\text{Cr}(\text{CO})_6]^{\oplus}$ [Reaktion (31)]^[37]. Daß bei Benzyl- und *sec*-Alkylcobaltkomplexen keine Disproportionierung zu finden ist, spiegelt die größere Reaktivität dieser Komplexe gegenüber nucleophilem Angriff [Reaktion (40)] wider (siehe $k_{(40)}$ -Werte in Tabelle 1).

Eine genaue Analyse der Daten in Tabelle 1 offenbart ein ungewöhnliches Muster der Beziehungen zwischen der Geschwindigkeitskonstante $k_{(39)}$ und der Gleichgewichtskonstante $K_{(39)}$ ($=k_{(39)}/k_{(-39)}$) für Reaktion (39). Bei den *p*-substituierten Benzylcobaltkomplexen ist $k_{(39)}$ signifikant stärker von R abhängig als $K_{(39)}$. Diese Daten ergeben bei Auftragung von $\lg k_{(39)}$ gegen $\lg K_{(39)}$ (Marcus-Auftragung) eine Gerade mit einer anomal großen Steigung von ca. 2–3 anstatt ca. 0,5, wie sie für eine einfache „outer sphere“-Elektronenübertragung zu erwarten wäre (und beispielsweise bei verwandten Oxidationen von PbR_4 -Verbindungen mit $[\text{IrCl}_6]^{2\oplus}$ gefunden wird)^[8]. Die Ergebnisse legen nahe, daß es sich bei Reaktion (39) tatsächlich um einen Zweistufenprozeß wie in Reaktion (45) handelt, bei dem im zweiten Schritt vermutlich sowohl eine Umlagerung als auch ein intramolekularer Elektronentransfer stattfindet. In einem solchen Fall würden die gemessenen Geschwindigkeits- und Gleichgewichtskonstanten nicht für denselben Prozeß gelten. Die Prüfung dieser Vermutung verlangt Meßmethoden wie die Pulsradiolyse, mit denen auch schnellere Prozesse studiert werden können als mit elektrochemischen und chemischen Oxidationsverfahren.



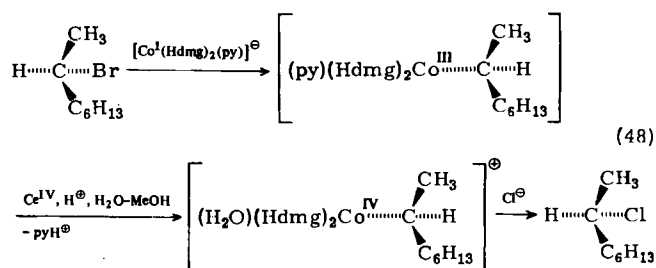
Bei Untersuchungen über die elektrochemische Oxidation einer Reihe von $[\text{RCo}(\text{Hdmg})_2\text{L}]$ - und $[\text{RCo}(\text{Schiff-Base})]$ -Komplexen in Acetonitril wurde gefunden, daß die primär erzeugten $[\text{Co}^{\text{IV}}\text{R}]$ -Radikalkationen je nach Ligand und zugesetztem Nucleophil, z. B. Pyridin, mehrere Möglichkeiten zur Weiterreaktion haben^[53]. Außer der nucleophilen Substitution von R^{\bullet} (entweder durch Pyridin [Reaktion (46)] oder durch ein O-Atom der Schiffschen Base) wurde in einigen Fällen die homolytische Spaltung der Co–R-Bindung unter Bildung von Alkylradikalen beobachtet [Reaktion (47)].



Das Redoxverhalten von Organocobaltverbindungen wie $[\text{RCo}(\text{Hdmg})_2(\text{H}_2\text{O})]$ wurde vor allem wegen deren Bedeutung als Coenzym- B_{12} (5'-Desoxyadenosylcobalamin)-Modelle untersucht. Jedoch gibt es momentan keinen Hinweis darauf und nur wenig Grund für die Annahme, daß Oxidation oder Reduktion von Coenzym B_{12} an der Spaltung der Cobalt-Kohlenstoff-Bindung beteiligt ist, die die Coenzym- B_{12} -gesteuerte Umlagerung auslöst und in der sich die charakteristische biochemische Rolle des Coenzym manifestiert^[54–56].

5. Spaltung von Metall-Alkyl-Bindungen durch Halogene

Im Gegensatz zur bekannten Spaltung von Organo-quecksilberverbindungen mit Halogenen, die typischerweise unter Retention am metallgebundenen α -Kohlenstoffatom abläuft und die als elektrophile Substitution von der Vorderseite aufgefaßt wurde^[57], geht mit der analogen Spaltung von Alkylübergangsmetallkomplexen, z. B. $[\text{RCo}(\text{Hdmg})_2(\text{H}_2\text{O})]$ und $[\text{RFe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2]$, gewöhnlich eine Inversion der Konfiguration einher^[58,59]. Hierfür wurden zwei Erklärungen gegeben: 1) Elektrophiler Angriff am α -C-Atom von der Rückseite^[58]. 2) Einelektronen-Oxidation der Alkylmetallverbindung und nachfolgender nucleophiler Angriff des Halogenid-Ions am Radikalkation^[46,59]. Da in Lösung stabile $[\text{RCo}(\text{Hdmg})_2(\text{H}_2\text{O})]^{\oplus}$ -Radikalkationen durch Oxidation von $[\text{RCo}(\text{Hdmg})_2(\text{H}_2\text{O})]$ erzeugt werden können, war die zweite Hypothese überprüfbar. Das Cl^{\ominus} -Ion reagiert tatsächlich direkt mit $[\text{RCo}(\text{Hdmg})_2(\text{H}_2\text{O})]^{\oplus}$ unter Verdrängung von R^{\bullet} , wobei praktisch quantitative Inversion der Konfiguration am α -C-Atom beobachtet wird. Nach diesem Befund könnte ein solcher Prozeß an der Spaltung von Metall-Kohlenstoff-Bindungen mit Halogenen beteiligt sein^[52].

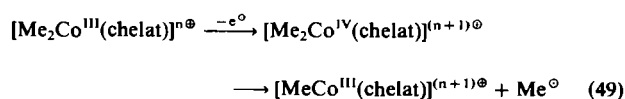
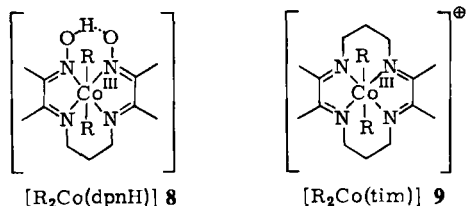


6. Oxidation von Dialkylübergangsmetallverbindungen; oxidativ induzierte reduktive Eliminierung

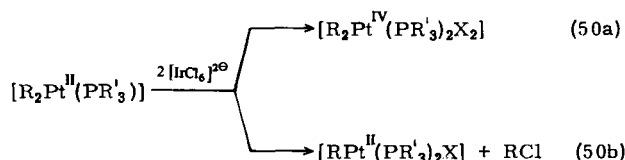
Die Oxidation von Dialkylübergangsmetallverbindungen kann zu verschiedenen Folgereaktionen führen. Die Einelektronen-Oxidation von *trans*- $[\text{Me}_2\text{Co}^{\text{III}}(\text{dphH})]$ **8**^[1] und *trans*- $[\text{Me}_2\text{Co}^{\text{III}}(\text{tim})]$ **9**^[1] in Acetonitril zu den entsprechenden Co^{IV} -Komplexen verläuft irreversibel (cyclovoltammetrisch), wobei im allgemeinen Homolyse einer der

[*] $\text{dphH} = 2,3,9,10$ -Tetramethyl-1,4,8,11-tetraaza-1,3,8,10-undecatetraen-11-ol-1-olat; $\text{tim} = 2,3,9,10$ -Tetramethyl-1,4,8,11-tetraaza-1,3,8,10-cyclotetradecatetraen.

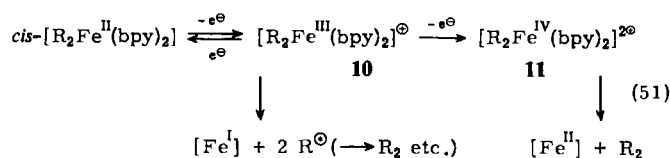
beiden Co–C-Bindungen eintritt. Es entstehen eine Monoalkylcobalt(III)-Verbindung und ein freies CH₃-Radikal, das je nach Reaktionsbedingungen unter Dimerisierung, H-Abstraktion oder Oxidation (bei einem Überschuß an Oxidationsmittel) in stabile Produkte übergeht [Reaktion (49)]^[60].



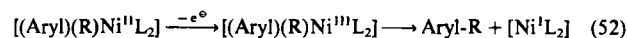
Die Oxidation von *cis*-[R₂Pt^{II}(PR₃)₂]-Komplexen (R = CH₃, C₂H₅; PR₃ = PMe₂Ph, PPh₃) mit [IrCl₆]²⁻ in Acetonitril ergab in Abhängigkeit von R und PR₃ zwei Arten von Produkten (X = Cl⁻, CH₃CN etc.). *cis*-[Me₂Pt(PMe₂Ph)₂] setzt sich hauptsächlich nach Reaktion (50a) um, *cis*-[Et₂Pt(PPh₃)₂] in erster Linie nach (50b). Im Falle von *cis*-[Me₂Pt(PPh₃)₂] treten beide Reaktionsweisen auf^[61a].



Die Oxidation von *cis*-[R₂Fe^{II}(bpy)₂] (R = CH₃, C₂H₅, *n*-C₃H₇ etc.) offenbarte, daß noch weitere Reaktivitätsmuster möglich sind [Reaktion (51)]^[61b].

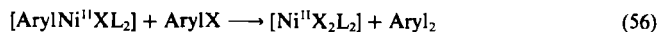
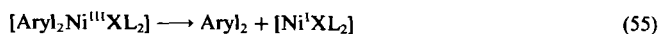
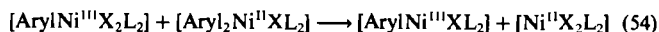
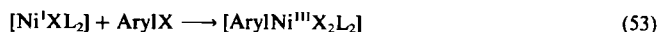


Das Produkt der Einelektronen-Oxidation, 10, dessen Bildung elektrochemisch reversibel verläuft, war genügend stabil, um isoliert und ESR-spektroskopisch charakterisiert zu werden. Die Zersetzungsprodukte (C₄H₁₀, C₂H₆ und C₂H₄ wenn R = C₂H₅) können durch Käfigreaktionen von R[•]-Radikalpaaren erklärt werden. Das Produkt der Zweielektronen-Oxidation, 11, dessen Bildung irreversibel ist, reagiert offensichtlich in einer *konzertierten* reduktiven Eliminierung direkt zu R₂^[62]. Andere Beispiele oxidativ induzierter reduktiver Eliminierungen verlaufen nach Reaktion (52) (R = Alkyl oder Aryl, L = PEt₃)^[62].



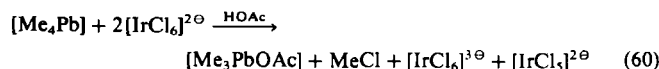
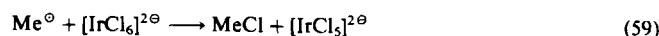
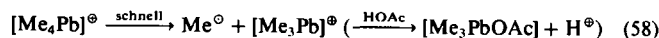
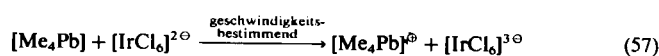
Reduktive Eliminierung aus einer Ni^{III}-Zwischenstufe, entsprechend den Reaktionen (53)–(55), wurde zur Erklä-

rung für gekreuzte Kupplungsreaktionen von Arylhalogeniden mit Arylnickelkomplexen (ArylNiXL₂, L = PEt₃ und ähnliche Liganden) zu Biarylen herangezogen [Reaktion (56)]^[63].



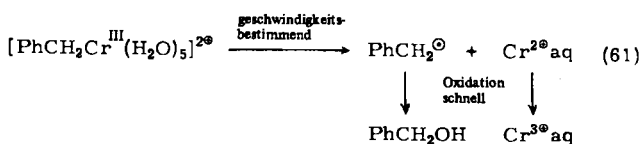
7. Oxidation von anderen Alkylelementverbindungen

Die chemische und elektrochemische Oxidation von Alkylmetallverbindungen wie R₄Pb, R₄Sn und R₂Hg, in denen das Metall kein Übergangsmetall ist, wurde ebenfalls eingehend untersucht^[8]. Der Ablauf der Oxidation von [Me₄Pb] in Essigsäure ist typisch für solche Systeme [Reaktionen (57)–(60)].



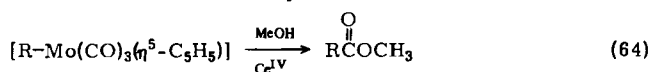
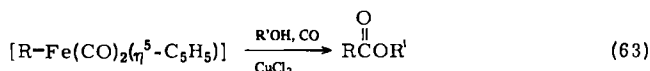
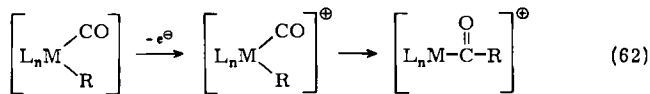
Es gibt zwei wichtige Unterschiede zwischen diesen Oxidationen und denen von Alkylübergangsmetallverbindungen: 1) Reaktion (57) scheint völlig irreversibel zu sein, und die postulierten Zwischenstufen [R₄Pb][•] (oder [R₂Hg][•]) sind zu kurzlebig um kinetischen, elektrochemischen oder spektroskopischen Messungen zugänglich zu sein. 2) Existieren für oxidierte Übergangsmetallkomplexe gewöhnlich mehrere Zersetzungskanäle – z. B. nucleophiler Angriff, Disproportionierung oder reduktive Eliminierung – reagieren [R₄Pb][•]- und [R₂Hg][•]-Verbindungen ausschließlich unter Homolyse der Metall-Kohlenstoff-Bindung. Der Grund für diese Unterschiede könnte sein, daß das höchste besetzte Molekülorbital, aus dem bei der Oxidation ein Elektron entfernt wird, bei den meisten Übergangsmetallkomplexen, z. B. [R_nCo^{III}] oder [R_nFe^{II}], ein nichtbindendes d-Orbital ist^[64], während es sich im andern Fall vermutlich um ein Metall-Kohlenstoff-σ-Bindungsorbital handelt.

Schließlich sollte erwähnt werden, daß nicht alle Prozesse, bei denen scheinbar die Oxidation einer Organometallverbindung vorliegt, auch tatsächlich ein solcher Prozeß abläuft. So ist die oxidative Spaltung der Cr–C-Bindung in [PhCH₂Cr^{III}(H₂O)₅]²⁺ durch Oxidationsmittel wie Fe³⁺, Cu²⁺, O₂ und H₂O₂ in wäßriger Lösung eine Reaktion 1. Ordnung, die von Natur und Konzentration des Oxidationsmittels unabhängig ist [Reaktion (61)]^[65].

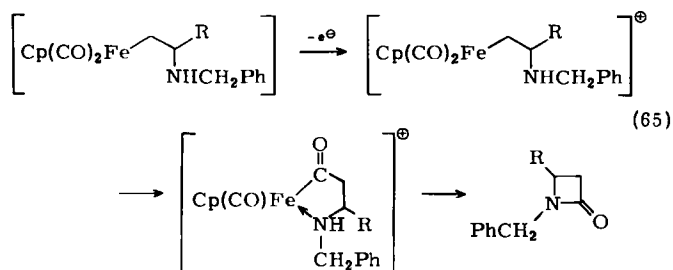


8. Oxidativ induzierte CO-Insertion

Es gibt viele Hinweise darauf, daß die Einelektronen-Oxidation von Übergangsmetallkomplexen mit Alkyl- und CO-Liganden die CO-Insertion in die Metall-Alkyl-Bindung fördert [Reaktion (62)]. Spezielle Beispiele, bei denen solche Schritte beteiligt sind, zeigen die Reaktionen (63) und (64)^[66-68].



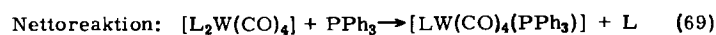
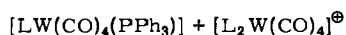
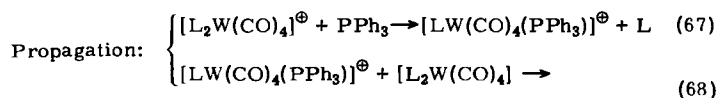
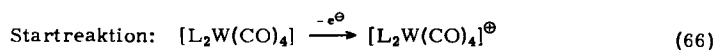
Diese CO-Insertionen laufen unter Retention am α -Kohlenstoffatom ab^[66]. Als Synthesemethode wurde die oxidativ induzierte CO-Insertion z. B. bei der Herstellung von β -Lactamen verwendet [Reaktion (65)]^[69].



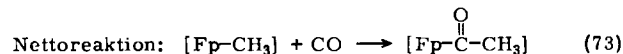
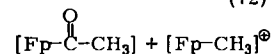
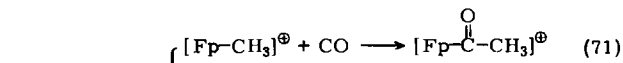
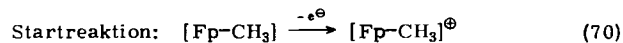
9. Redox-katalysierte Reaktionen von Organometallverbindungen

Aufgrund ihrer Reaktivität könnten oxidierte Organometallverbindungen als Zwischenstufen in Katalysezyklen, bei denen Elektronentransferschritte für den Kettenmechanismus entscheidend sind, eingebaut werden. Ein Beispiel für solche Katalysen sind Substitutionsreaktionen von Carbonylmetallkomplexen wie *cis*-[L₂W(CO)₄] (L = MeCN oder py); die Reaktionsgeschwindigkeit läßt sich durch chemische oder elektrochemische Oxidation steigern; dies ist in Einklang mit dem Mechanismus wie er in den Reaktionen (66)–(69) formuliert ist. Die Kettenlänge wurde auf ca. 20 geschätzt^[70].

Ein analoger Mechanismus [Reaktion (70)–(72)] wurde zur Erklärung für die oxidativ induzierte Insertion von CO



in $[(\eta^5-C_5H_5)(PPh_3)(CO)Fe(CH_3)]$ (abgekürzt [Fp-CH₃]) [Reaktion (73)] herangezogen^[71].



Auch bei anderen Prozessen ist die „Elektronentransfer-Katalyse“ in den letzten Jahren als Reaktionsprinzip erkannt worden^[72-74].

10. Schlußbemerkungen

Das Studium von Oxidationsreaktionen von Organometallverbindungen ist ein Forschungsgebiet, das sich nahezu ausschließlich erst im letzten Jahrzehnt entwickelt hat. Die Ergebnisse, die bis jetzt von den relativ wenigen Untersuchungen vorliegen, offenbaren bereits eine reiche und vielseitige Chemie. Sie ist charakterisiert durch die primären Redoxprozesse, durch die elektronische Struktur und die Reaktivitätsmuster der durch Oxidation von stabilen Organometallverbindungen erzeugten Spezies sowie durch die Anwendungen derartiger Reaktionen in der Synthese und Katalyse. Es müssen jedoch noch viele Grundlagen- und Anwendungsprobleme gelöst werden. Dieses Gebiet wird sicherlich auch in Zukunft intensiv bearbeitet werden, und die Hoffnung ist nicht unberechtigt, daß wichtige Entdeckungen gemacht und Einsichten gewonnen werden.

Für die Unterstützung unserer Forschung auf dem in diesem Beitrag geschilderten Gebiet danke ich der National Science Foundation.

Eingegangen am 19. Oktober 1984 [A 531]
Übersetzt von Dr. P. Härter, Frankfurt am Main

- [1] R. D. Cannon: *Electron Transfer Reactions*, Butterworth, London 1980, zit. Lit.
- [2] A. M. Bard, R. Colton, *Inorg. Chem.* 15 (1976) 2036.
- [3] G. Wilkinson, M. Rosenblum, M. C. Whiting, R. B. Woodward, *J. Am. Chem. Soc.* 74 (1952) 2125.
- [4] R. E. Dessy, *Acc. Chem. Res.* 5 (1972) 415.
- [5] a) G. Costa, *Coord. Chem. Rev.* 8 (1972) 63; b) G. Costa, A. Puxeddu, E. Reisenhofer, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1972, 1519.
- [6] J. Halpern, *Acc. Chem. Res.* 3 (1970) 386.
- [7] J. Halpern, *Acc. Chem. Res.* 15 (1982) 332.
- [8] a) H. C. Gardner, J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.* 96 (1974) 1982; b) *ibid.* 97 (1975) 1855; c) J. Y. Chen, H. C. Gardner, J. K. Kochi, *ibid.* 98 (1976) 6150.
- [9] J. K. Kochi, *Acc. Chem. Res.* 7 (1974) 351.
- [10] A. C. Harkness, J. Halpern, *J. Am. Chem. Soc.* 83 (1961) 1258.
- [11] S. Nakamura, J. Halpern, *J. Am. Chem. Soc.* 83 (1961) 4102.
- [12] J. Halpern, *Comments Inorg. Chem.* 1 (1981) 3, zit. Lit.
- [13] W. Hieber, F. Leutert, *Z. Anorg. Chem.* 204 (1932) 145.
- [14] W. Reppe, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 582 (1953) 116.
- [15] M. Catellani, J. Halpern, *Inorg. Chem.* 19 (1980) 566.

- [16] A. J. Deeming, B. L. Shaw, *J. Chem. Soc. A* 1969, 443.
- [17] C. P. Casey, M. A. Andrews, J. E. Rinz, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 741.
- [18] N. Grice, S. C. Kao, R. Pettit, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 1627.
- [19] J. Halpern, H. B. Tinker, *J. Am. Chem. Soc.* 89 (1967) 6427, zit. Lit.
- [20] J. E. Bercaw, L. Y. Goh, J. Halpern, *J. Am. Chem. Soc.* 94 (1978) 6534.
- [21] C. Floriani, G. Fachinetti, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1974, 615.
- [22] C. M. Lieber, N. S. Lewis, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 5033.
- [23] H. C. King, C. H. Mauldin, T. Cole, W. Slegier, K. Cann, R. Pettit, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 8323.
- [24] A. D. King, Jr., R. B. King, D. B. Yang, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 1028.
- [25] C. H. Cheng, D. E. Hendriksen, R. Eisenberg, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 2791.
- [26] R. Pettit, C. Mauldin, T. Cole, H. Kang, *Ann. N. Y. Acad. Sci.* 295 (1977) 151, zit. Lit.
- [27] K. Cann, T. Cole, W. Slegier, R. Pettit, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 3969.
- [28] R. Pettit, *Pure Appl. Chem.* 17 (1964) 253, zit. Lit.
- [29] J. A. McCleverty, D. G. Orchard, J. A. Connor, E. M. Jones, J. P. Lloyd, P. D. Rose, *J. Organomet. Chem.* 30 (1971) C75.
- [30] I. I. Denisovich, N. V. Zakurin, S. P. Gubin, A. G. Ginzburg, *J. Organomet. Chem.* 101 (1975) C43.
- [31] P. K. Baker, N. G. Connelley, B. M. R. Jones, J. P. Maher, K. R. Somers, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1980, 579.
- [32] A. M. Bond, R. Colton, *Inorg. Chem.* 15 (1976) 446.
- [33] A. M. Bond, J. W. Bixler, E. Mocellin, S. Datta, E. J. James, S. S. Wreford, *Inorg. Chem.* 19 (1980) 1760.
- [34] R. J. McKinney, *Inorg. Chem.* 21 (1982) 2051.
- [35] C. J. Pickett, D. Pletcher, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1976, 636.
- [36] R. N. Bagachi, A. M. Bond, G. Brain, R. Colton, T. L. E. Henderson, J. E. Kevekordes, *Organometallics* 3 (1984) 4.
- [37] C. J. Pickett, D. Pletcher, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1975, 879.
- [38] P. M. Henry, *Adv. Organomet. Chem.* 13 (1975) 363.
- [39] J. E. Bäckvall, B. Åkermark, S. O. Ljunggren, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 2411.
- [40] a) J. E. Byrd, J. Halpern, *J. Am. Chem. Soc.* 95 (1973) 2586; b) P. Abley, J. E. Byrd, J. Halpern, *ibid.* 95 (1973) 2591.
- [41] R. J. Quелlette in W. S. Trahanovsky: *Oxidation in Organic Chemistry, Vol. 5-B*, Academic Press, New York 1973, S. 135.
- [42] J. Halpern, R. A. Jewsbury, *J. Organomet. Chem.* 181 (1979) 223.
- [43] P. B. Chock, J. Halpern, *J. Am. Chem. Soc.* 88 (1966) 3511.
- [44] A. J. Pearson, *Acc. Chem. Res.* 13 (1980) 463, zit. Lit.
- [45] P. Abley, E. R. Dockal, J. Halpern, *J. Am. Chem. Soc.* 94 (1972) 659.
- [46] S. N. Anderson, D. H. Ballard, I. Z. Chrzastowski, D. Dodd, M. D. Johnson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1972, 685.
- [47] J. Halpern, M. S. Chan, J. Hanson, T. S. Roche, J. A. Topich, *J. Am. Chem. Soc.* 97 (1975) 1606.
- [48] J. Halpern, J. Topich, K. I. Zamaraev, *Inorg. Chim. Acta* 20 (1976) L21.
- [49] J. Topich, J. Halpern, *Inorg. Chem.* 18 (1979) 1339.
- [50] J. Halpern, M. S. Chan, T. S. Roche, G. M. Tom, *Acta Chem. Scand. A* 33 (1979) 141.
- [51] I. Levitin, A. L. Sigan, M. E. Vol'pin, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1975, 469.
- [52] R. H. Magnuson, J. Halpern, I. Y. Levitin, M. E. Vol'pin, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1978, 44.
- [53] M. E. Vol'pin, I. Y. Levitin, A. L. Sigan, J. Halpern, G. M. Tom, *Inorg. Chim. Acta* 41 (1980) 271.
- [54] J. Halpern, *Ann. N. Y. Acad. Sci.* 239 (1974) 2.
- [55] J. Halpern in D. Dolphin: *B₁₂, Vol. 1*, Wiley, New York 1982, S. 501, zit. Lit.
- [56] J. Halpern, *Pure Appl. Chem.* 55 (1983) 1059.
- [57] F. R. Jensen, B. Rickborn: *Electrophilic Substitution of Mercurials*, McGraw-Hill, New York 1978.
- [58] F. R. Jensen, V. Madan, D. H. Buchanan, *J. Am. Chem. Soc.* 93 (1971) 5283.
- [59] P. L. Bock, D. J. Boschetto, J. R. Rasmussen, J. P. Demers, G. M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.* 96 (1974) 2814.
- [60] W. H. Tamblin, R. J. Klingler, W. S. Hwang, J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 3161.
- [61] a) J. Y. Chen, J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 1450; b) W. Lau, J. C. Hoffman, J. K. Kochi, *Organometallics* 1 (1982) 155.
- [62] M. Almemark, B. Åkermark, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1978, 66.
- [63] T. T. Tsou, J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 7547.
- [64] J. K. Kochi, *Pure Appl. Chem.* 52 (1980) 571.
- [65] R. S. Nohr, J. H. Espenson, *J. Am. Chem. Soc.* 97 (1975) 3392.
- [66] K. M. Nicholas, M. Rosenblum, *J. Am. Chem. Soc.* 95 (1973) 4449.
- [67] M. Rosenblum, *Acc. Chem. Res.* 7 (1974) 122.
- [68] S. Anderson, D. H. Ballard, M. D. Johnson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1963, 163.
- [69] P. K. Wong, M. Madhavorao, D. F. Marten, M. Rosenblum, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 2823.
- [70] J. W. Hersberger, R. J. Klingler, J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 3034.
- [71] R. H. Magnuson, R. Meirowitz, S. J. Zulu, W. P. Giering, *Organometallics* 2 (1983) 460.
- [72] J. F. Bunnett, *Acc. Chem. Res.* 11 (1978) 413.
- [73] M. Chanon, M. L. Tobe, *Angew. Chem.* 94 (1982) 27; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 1.
- [74] L. Ebersson, *J. Mol. Catal.* 20 (1983) 27.