

Organoquecksilber-Verbindungen in der organischen Synthese

Von Richard C. Larock^[*]

Die gut zugänglichen Organoquecksilber-Verbindungen sind seit 1850 bekannt. Da sie eine Fülle funktioneller Gruppen enthalten können und recht verschiedenartige Reaktionsbedingungen vertragen, sind sie als Zwischenprodukte für Synthesen interessant. Zu den wichtigsten Reaktionen zählen die Solvomercurierung-Demercurierung, mit der sich u. a. die Markownikow-Addition an Alkene durchführen lässt, und die Carben-Übertragung. Viele der neu entwickelten Verfahren, z. B. zur Kettenverlängerung von Alkenen, werden erst durch Transmetallierungen mit Palladiumsalzen möglich.

1. Einführung

Organoquecksilber-Verbindungen gehörten zu den ersten metallorganischen Verbindungen, die vor über 125 Jahren hergestellt wurden. Das medizinische Interesse an ihnen animierte die Chemiker zur Synthese vieler Verbindungen dieser Art. Obwohl sie immer häufiger zur Herstellung anderer metallorganischer Verbindungen herangezogen wurden, lag doch anfangs in ihrer geringen Reaktionsfähigkeit gegenüber organischen Substraten ein großes Hindernis für ihre Anwendung in der organischen Synthese. Mit der Einführung der reaktionsfähigeren Grignard- und Organolithium-Verbindungen nahm das Interesse an ihnen stark ab. Erst durch das in den letzten Jahren zunehmende Bestreben, metallorganische Reagentien zu entwickeln, die die Verknüpfung zweier Kohlenstoffatome unter milden Bedingungen herbeiführen und dabei vielerlei funktionelle Gruppen tolerieren, lebte das Interesse an Organoquecksilber-Verbindungen wieder auf. Ihre leichte Zugänglichkeit, ihre Verträglichkeit mit nahezu allen wichtigen funktionellen Gruppen und ihre bemerkenswerte chemische und thermische Stabilität haben sie zu attraktiven Zwischenprodukten der Synthese werden lassen. Diese Eigenschaften und die Leichtigkeit, mit der sie Transmetallierungen mit Übergangsmetallen – besonders Palladium – eingehen, haben zu vielen neuen Verfahren geführt, die sich für den synthetisch arbeitenden Organiker als interessant erweisen sollten.

In diesem Aufsatz werden die Methoden zur Herstellung der Organoquecksilber-Verbindungen nur kurz geschildert. Dagegen wird ausführlich auf deren neue Anwendungen in der organischen Synthese eingegangen. Alle hier berücksichtigten Reaktionen sind allgemein anwendbar. Der Gebrauch von Quecksilbersalzen als Oxidationsmittel in der organischen Chemie wird nicht behandelt (vgl. ^[1]).

2. Synthese von Organoquecksilber-Verbindungen

Von den vielen Verfahren zur Herstellung von Organoquecksilber-Verbindungen^[2, 3] sollen hier nur die erwähnt werden, welche zu synthetisch wertvollen Reagentien oder Zwischenprodukten führen.

Die direkte Synthese aus organischen Halogenverbindungen und Quecksilber oder Amalgamen gelingt nur in wenigen



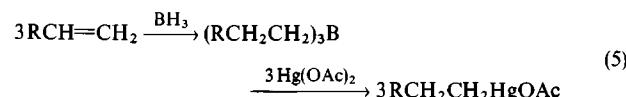
[*] Prof. Dr. R. C. Larock
Department of Chemistry, Iowa State University
Ames, Iowa 50011 (USA)

Fällen [Gl. (1)]^[4]. Methyl-, Methylen-, Benzyl-, Propargyl- sowie einige Allyl- und β -Acetylvinylide reagieren jedoch im Licht leicht mit Quecksilber. Ähnliches gilt für die Alkylbromide, wenn sie durch elektronenanziehende Gruppen aktiviert sind. Alkylchloride reagieren nur in Ausnahmefällen. Bei Verwendung von Amalgamen erhält man in der Regel Quecksilberverbindungen vom Typ HgR_2 ; die Ausbeuten sind aber im allgemeinen schlecht.

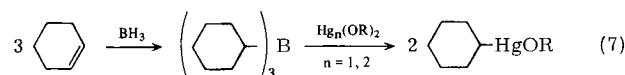
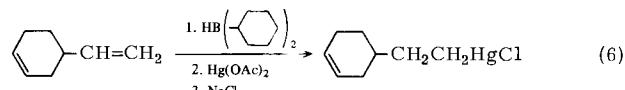
Meistens werden die Organoquecksilber-Verbindungen aus den entsprechenden Lithium- oder Magnesium-Verbindungen hergestellt [Gl. (2) und (3)]^[5]. Die geringe Auswahl an funktionellen Gruppen und die ohnehin zahlreichen synthetischen Anwendungen dieser hochreaktiven metallorganischen Verbindungen schränken den Wert der so erhaltenen Organoquecksilber-Verbindungen für die Synthese ein.

Halogenmethylquecksilber-Verbindungen haben sich als sehr wertvolle Reagentien zur Carben-Übertragung erwiesen. Sie lassen sich sehr leicht durch Carbanionaustausch aus Organoquecksilberhalogeniden darstellen [Gl. (4)]^[6]. Inzwischen kennt man viele solche Verbindungen; einige davon sind im Handel erhältlich. Ihre Anwendung als Reagentien zur Carben-Übertragung wird in Abschnitt 4 behandelt.

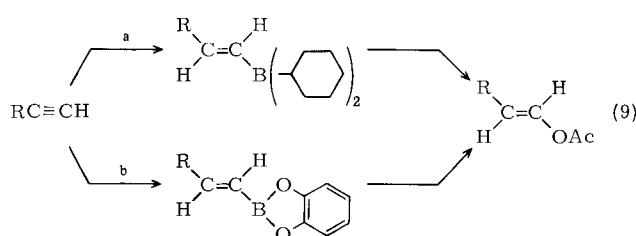
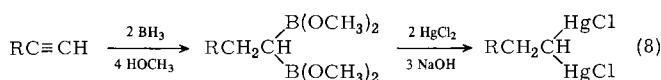
Die Mercurierung von Organoboranen ist eine sehr wertvolle Methode zur Herstellung von Organoquecksilber-Verbindungen mit vielerlei funktionellen Gruppen^[7]. Trialkylborane (mit primären Alkylgruppen), die leicht durch Hydroborierung von Olefinen mit endständigen Doppelbindungen zugänglich sind, reagieren bei Raumtemperatur schnell und quantitativ mit Quecksilber(II)-acetat zu Alkylquecksilberacetaten [Gl. (5)]^[8]. Behandlung mit wässriger Natriumchlorid-Lösung ergibt in ausgezeichneter Ausbeute Alkylquecksilberchloride. Borane mit sekundären Alkylgruppen reagieren unter diesen milden Bedingungen nicht, so daß Dicyclohexylboran zur selektiven Hydroborierung-Mercurierung verwendet werden kann [Gl. (6)]. Dialkylquecksilber-Verbindungen können in



ähnlicher Weise erhalten werden^[9]. Quecksilberverbindungen mit sekundären Alkylgruppen lassen sich leicht aus Olefinen mit inneren Doppelbindungen durch Hydroborierung-Mercurierung unter Verwendung von Quecksilberalkoholaten herstellen [Gl. (7)]^[10, 11].



Die Hydroborierung-Mercurierung von Alkinen kann so gesteuert werden, daß entweder Alkylidenbis(quecksilber(II)-chlorid) [Gl. (8)]^[12] oder Vinylquecksilber(II)-chloride [Gl. (9)]^[13, 14] entstehen. Die Herstellung von Vinylquecksilber-

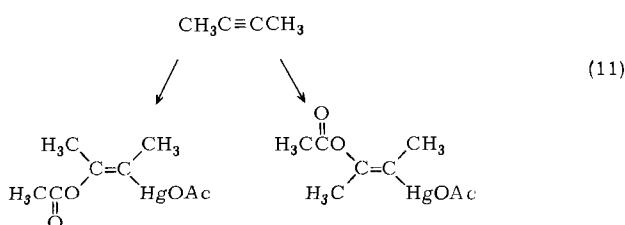


Verbindungen aus Alkinen mit entständigen Dreifachbindungen über Dicyclohexylboran (Weg a) ergibt ausgezeichnete Ausbeuten und wird durch funktionelle Gruppen kaum beeinflußt^[13]. Das „Brenzcatechinboran“-Verfahren (Weg b) eignet sich besser zur Umwandlung von Alkinen mit inneren Dreifachbindungen^[14].



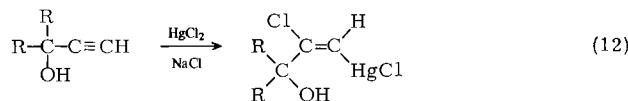
In protonischen Lösungsmitteln reagieren Quecksilbersalze direkt mit Alkenen, wobei viele sehr wertvolle β -substituierte Organoquecksilber-Verbindungen entstehen [Gl. (10)]^[15]. Diese Reaktionen haben sich in Verbindung mit einer Demercurierung als außerordentlich zweckmäßig für die Markownikow-Addition an Alkene erwiesen, worauf in Abschnitt 3 näher eingegangen wird.

Hier soll nur die ähnlich verlaufende Addition an Alkine behandelt werden, die zu anderweitig verwendeten Organoquecksilber-Verbindungen führt. Quecksilber(II)-acetat reagiert leicht mit Alkinen, deren Dreifachbindungen nicht end-

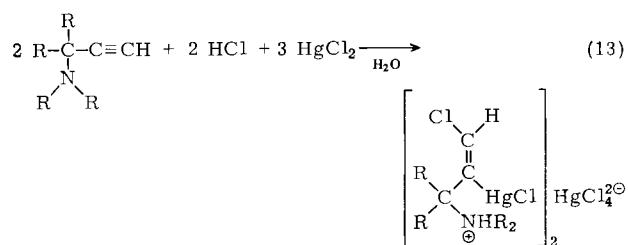


ständig sind, in Essigsäure zu β -(Acetoxy)vinylquecksilber-Verbindungen. Je nach den Bedingungen entsteht aus 2-Butin entweder das *trans*- oder das *cis*-Additionsprodukt [Gl. (11)]^[16].

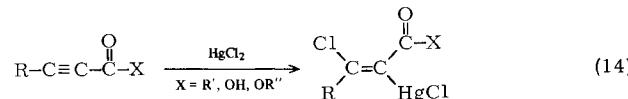
Manche Propargylalkohole und entsprechende Diole reagieren leicht mit gesättigten wäßrigen Lösungen von Quecksilber(II)-chlorid und Natriumchlorid, wobei sich *trans*- β -Chlorvinylquecksilber(II)-chloride bilden [Gl. (12)]^[17]. Wir haben



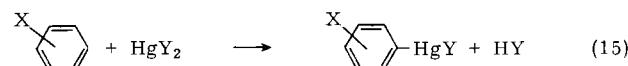
kürzlich ähnliche Additionsreaktionen mit Alkinylaminen in verdünnter Salzsäure beobachtet [Gl. (13)]^[18]. Ketone, Car-



bonsäuren und Ester mit CC-Dreifachbindung reagieren in ähnlicher Weise [Gl. (14)]^[19, 20].

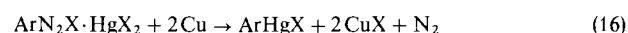


Der wichtigste Weg zur Herstellung von Arylquecksilber-Verbindungen ist zweifellos die direkte Mercurierung aromatischer Verbindungen [Gl. (15)]^[21, 22]. Diese Reaktion ist so-



wohl hinsichtlich des Mechanismus als auch in synthetischer Hinsicht eingehend untersucht worden. Sie zeigt normalerweise die typischen Eigenschaften einer elektrophilen aromatischen Substitutionsreaktion und wird durch stark ionisierte Quecksilbersalze und durch Elektronendonorgruppen am aromatischen Ring erleichtert. So sind Arylquecksilber-Verbindungen mit vielen verschiedenen funktionellen Gruppen hergestellt worden.

Die direkte Mercurierung aromatischer Verbindungen hat einen wesentlichen Nachteil: Sie führt oft zu Mischungen von *o*-, *m*- und *p*-Isomeren. Diese Komplikation läßt sich durch Verwendung von Diazoniumsalzen vermeiden^[23]. Kupfer beschleunigt die Stickstoffabspaltung aus den Doppelsalzen aus Aryldiazoniumhalogeniden und Quecksilber(II)-halogeniden [Gl. (16)]. Mit überschüssigem Kupfer und wäßrigem

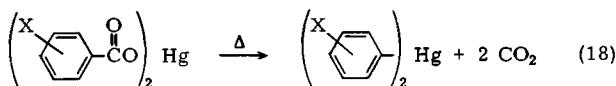


Ammoniak bilden sich Diarylquecksilber-Verbindungen. Diese Reaktionen gelingen ebenfalls mit hohen Ausbeuten, wenn Kupfer(I)-chlorid verwendet wird.

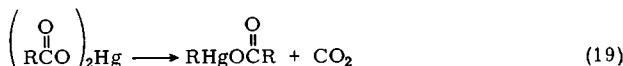
Arylhydrazine können auch durch Behandlung mit Quecksilber(II)- und Kupfer(II)-acetat direkt in Arylquecksilber-Verbindungen übergeführt werden [Gl. (17)]^[24].



Die thermische Decarboxylierung der Quecksilber(II)-salze von Arenkarboxylaten ist eine weitere Methode zur Herstellung von Arylquecksilber-Verbindungen. Sie scheint jedoch auf Arylgruppen beschränkt zu sein, die stark elektronenanziehende Gruppen enthalten [Gl. (18)]^[25].

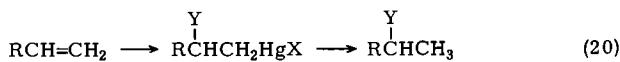


Die photochemisch oder durch Peroxide ausgelöste Zersetzung von aliphatischen oder aromatischen Quecksilbercarboxylaten gelingt unter wesentlich milderer Bedingungen und führt oft mit ausgezeichneten Ausbeuten zu den Organoquecksilbercarboxylaten [Gl. (19)]^[26].



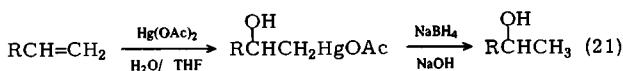
3. Solvomercurierungs-Demercurierungs-Reaktionen

Die Solvomercurierung-Demercurierung von Alkenen ist vermutlich die wichtigste Anwendung der Organoquecksilber-Verbindungen in der synthetischen Chemie [Gl. (20)]. Mit

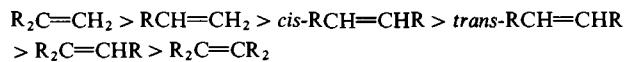


dieser Methode lässt sich die Markownikow-Addition an Alkene durchführen. Dieses Verfahren besitzt gegenüber anderen folgende Vorteile: 1. Es läuft unter äußerst milden Reaktionsbedingungen ab, 2. funktionelle Gruppen stören die Reaktion relativ wenig, 3. Umlagerungen des Kohlenstoffgerüsts sind selten und 4. es können viele nucleophile Substituenten Y eingeführt werden. Hier sollen nur ganz kurz die Arten der Solvomercurierungsaddukte und die wichtigsten Methoden zu ihrer Demercurierung behandelt werden. Das Hauptgewicht soll dabei auf den Verfahren liegen, bei denen die Umwandlung nach Gl. (20) *in situ* durchgeführt werden kann, weil diese Verfahren für Synthesen am wichtigsten sind.

Die Hydroxymercurierungs-Demercurierungs-Reaktion wird in der Synthese am häufigsten verwendet [Gl. (21)]. Sie eignet sich sehr gut zur Wasseranlagerung an Alkene

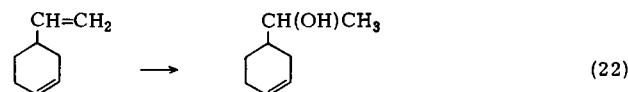


nach *Markownikow* und ergänzt damit die Hydroborierung-Oxidation. Viele β -Hydroxyalkylquecksilber-Verbindungen wurden nach Gl. (21) hergestellt^[27] und einige auch anschließend reduziert. Die von *H. C. Brown* et al. beschriebene *in-situ*-Hydroxymercurierung-Demercurierung von Alkenen mit Natriumtetrahydridoborat als Reduktionsmittel erwies sich jedoch als das einfachste Verfahren^[28]. Es lässt sich nicht nur auf Mono-, Di-, Tri- und Tetraalkylalkene, sondern auch auf phenylsubstituierte Alkene anwenden. Die Geschwindigkeiten der Hydroxymercurierung von Alkenen verhalten sich wie folgt^[29]:

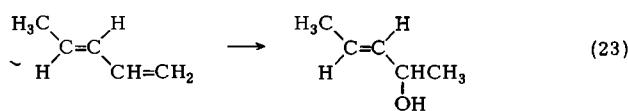


Regio- und Stereochemie dieser Reaktion sind eingehend untersucht worden^[28, 30-34]. Normalerweise findet eine *trans*-Markownikow-Addition statt. Einige gespannte Alkene wie Norbornen^[32] sowie *trans*-Cycloocten und -nonen^[35] reagieren jedoch unter *cis*-Addition. Aus substituierten Cyclohexenen entstehen fast ausschließlich Alkohole mit axialen Hydroxygruppen^[33, 34]. Mit chiralen Quecksilber(II)-carboxylaten erhält man optisch aktive Alkohole^[36, 37].

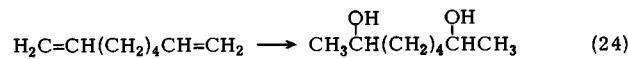
Die Hydroxymercurierung-Demercurierung der Diene hat sich als recht interessant erwiesen. So kann an unsymmetrische Diene mit einem Äquivalent Quecksilber(II)-trifluoracetat ein mol Wasser angelagert werden [Gl. (22)]^[38]. Auch aus konju-



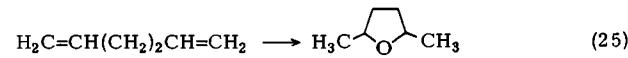
gierten Dienen kann man ungesättigte Alkohole mit brauchbarer Ausbeute erhalten [Gl. (23)]. Mit zwei Äquivalenten



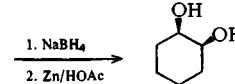
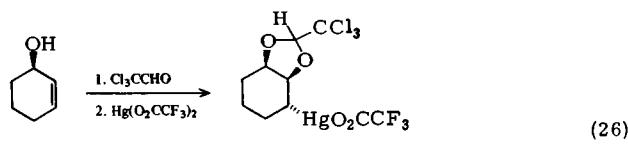
Quecksilber(II)-salz bilden sich mit hohen Ausbeuten Diole [Gl. (24)]. Das gelingt jedoch nicht, wenn Tetrahydrofurane



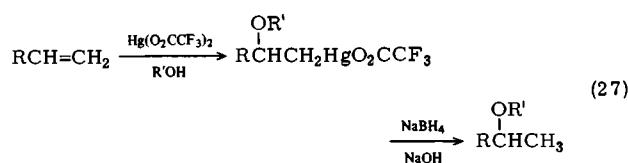
oder Tetrahydropyrane entstehen können [Gl. (25)]^[39]. Diese Reaktionen lassen sich am besten durch zwei aufeinanderfol-



gende Markownikow-Additionen erklären. Auch einige recht interessante cyclische und polycyclische Ether können aus Dienen und ungesättigten Alkoholen oft mit hohen Ausbeuten hergestellt werden^[40]. Weiter lassen sich Cyclohexenole in *cis*-1,2-Diole überführen [Gl. (26)]^[41].

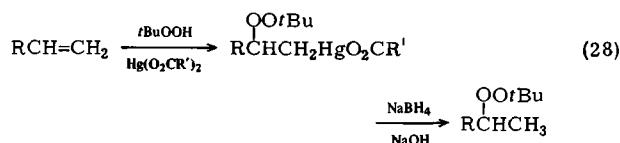


Alkene können leicht in Alkoholen als Lösungsmittel alkoxy-mercuriert-demercuriert werden [Gl. (27)]. Mit Quecksilber-



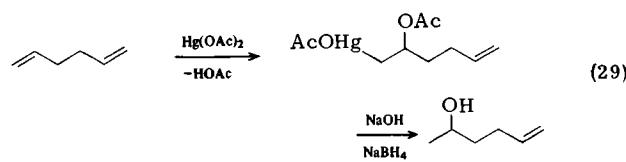
(II)-acetat sind zwar viele β -Alkoxyquecksilber-Verbindungen hergestellt worden, von denen einige anschließend demercuriert wurden, doch scheint Quecksilber(II)-trifluoracetat weit aus besser für diese Reaktion geeignet zu sein. Wenn man sie mit einer in-situ-Reduktion mit alkalischem NaBH_4 koppelt, bietet diese Methode einen sehr bequemen Weg zur Herstellung stark verzweigter Ether^[42].

Eine Peroxymercurierung lässt sich auch mit Quecksilber(II)-carboxylaten in Gegenwart von Wasserstoffperoxid und *tert*-Butylhydroperoxid durchführen [Gl. (28)]^[43]. Die Alkyl(*tert*-

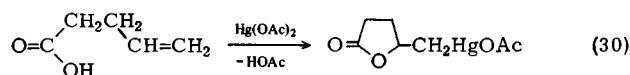


butyl)peroxide können mit NaBH_4 aus den Zwischenprodukten freigesetzt werden^[44]. Auch cyclische Peroxide lassen sich nach diesem Verfahren herstellen^[45].

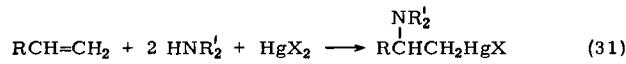
Weiter sind Ester und Lactone durch Solvomercurierung zugänglich. In Abwesenheit protonischer Lösungsmittel addiert sich Quecksilber(II)-acetat direkt an Alkene^[46]. Die Addition eines Moleküls Quecksilber(II)-acetat an ein Dien eröffnet einen einfachen Weg, um ein Molekül Wasser an symmetrische Diene anzulagern [Gl. (29)]^[47]. Acyclische^[48] und bicyclische



sche^[49] γ, δ -ungesättigte Carbonsäuren reagieren mit Quecksilber(II)-acetat zu γ -Lactonen [Gl. (30)].

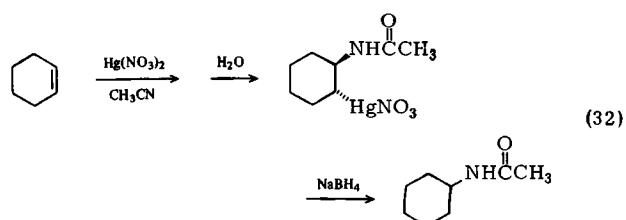


In zahlreichen Arbeiten wird über die Aminomercurierung von Alkenen berichtet [Gl. (31)]^[47, 50-52]. Quecksilber(II)-



chlorid und -acetat sowie primäre und sekundäre Alkyl- und Arylamine sind mit vielen Alkenen umgesetzt worden. Die Reaktion eignet sich auch zur Synthese heterocyclischer Amine aus ungesättigten Aminen und Dienen^[53, 54]. Zur Reduktion der Quecksilberverbindungen hat man eine Fülle von Reduktionsmitteln verwendet^[47, 51, 55].

Alkene lassen sich sehr einfach durch Umsetzen mit Quecksilber(II)-nitrat und Nitrilen sowie anschließende Hydrolyse



amidomercurieren^[56, 57]. Die Reduktion der so erhaltenen Verbindungen mit Natriumamalgam oder NaBH_4 führt mit hohen Ausbeuten zu den Amiden [Gl. (32)]. Mit LiAlH_4 erhält man die sekundären Amine^[57].

Auch viele andere Quecksilberverbindungen lagern sich an die Doppelbindungen von Alkenen an, wie die Darstellung von β -Azido-, β -Nitro-, β -Fluor- und β -(Trinitromethyl)quecksilber-Verbindungen^[60] zeigt.

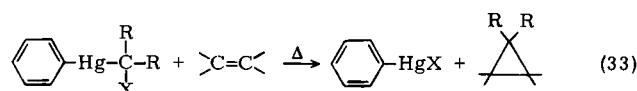
Es gibt nur wenige Beispiele für CC-Verknüpfungen durch Solvomercurierungsreaktionen^[61]. In Gegenwart von Quecksilber(II)-salzen reagieren manche aromatischen Verbindungen mit Alkenen zu β -Arylalkoholen oder -carboxylaten und 1,2-Diarylalkanen. 1,3-Dicarbonylverbindungen lagern sich analog an Ethylen an.

Die Mercurierung von Alkinen ist viel weniger eingehend untersucht worden. Ihr Wert für die Synthese scheint recht gering zu sein^[62]. Durch Hydroxymercurierung lässt sich in einfacher Weise katalytisch Wasser an Alkine anlagern, wobei Ketone entstehen. Die Alkoxymercurierung führt in der Regel direkt zu Ketalen; es sind allerdings auch Enolether erhalten worden. Mit Essigsäureanhydrid als Lösungsmittel erhält man Enolacetate.

Zum Schluß dieses Abschnittes soll noch auf die Demercurierungsreagentien eingegangen werden^[63]. Hydrazin liefert normalerweise schlechte Ausbeuten. LiAlH_4 bringt ebenfalls keine Vorteile gegenüber dem gängigen NaBH_4 , das normalerweise zu sehr guten Ausbeuten führt, obwohl die Reaktion über Radikale verläuft und bisweilen Umlagerungen auftreten^[64]. Quecksilber lässt sich mit Natriumamalgam in alkalischer D_2O stereospezifisch gegen Deuterium austauschen^[65].

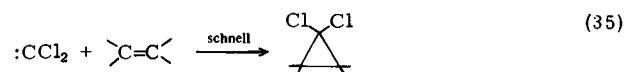
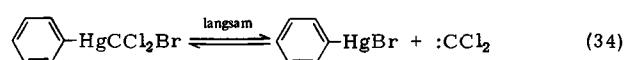
4. Carben-Übertragung

α -Halogenmethylquecksilber-Verbindungen werden in der organischen Synthese viel als Carben-Übertragungsreagentien verwendet^[66-68]. Besonders bewährt haben sie sich bei der Synthese von Cyclopropanen aus Alkenen [Gl. (33)]. Hier



soll lediglich auf die Vor- und Nachteile bei der Verwendung dieser Verbindungen für Synthesen eingegangen werden.

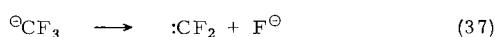
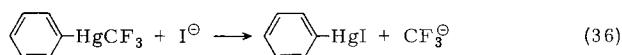
Für die meisten Übertragungsreaktionen dieser Art werden Phenyl(trihalogenmethyl)quecksilber-Verbindungen verwendet. Diese Reagentien scheinen in einem Dissoziationsgleichgewicht mit „freien“ Carbenen zu stehen, die sich schnell mit den Alkenen zu Cyclopropanen umsetzen [Gl. (34) und (35)]^[69, 70]. Bei dieser Reaktion wird eine Übertragung des



stärker nucleophilen Halogens ($\text{I} > \text{Br} > \text{Cl}$) vom Kohlenstoff auf das Quecksilberatom beobachtet; wahrscheinlich handelt es sich um eine konzertierte intramolekulare Umlagerung^[71].

Die Reaktionsgeschwindigkeiten der (Halogenmethyl)quecksilber-Verbindungen nehmen in derselben Reihenfolge ($I > Br > Cl$) ab. Durch Austausch der Phenyl- gegen die Cyclohexylgruppe wird die Reaktion erleichtert^[72].

Anscheinend läuft nicht jede Übertragungsreaktion dieser Art ausschließlich über eine Carbenzwischenstufe. So wird z. B. von $(BrCH_2)_2Hg$ eine CH_2 -Gruppe direkt auf das Alken übertragen^[73]. Auch Trihalogenmethyl-Carbanionen können an den Reaktionen beteiligt sein. Wenn das Carben thermisch nicht leicht aus der Quecksilberverbindung freigesetzt wird, kann man Iodid zur Abspaltung des Trihalogenmethyl-Anions verwenden; CX_3^- zersetzt sich anschließend unter Carbenbildung [Gl. (36) und (37)]^[74-76].

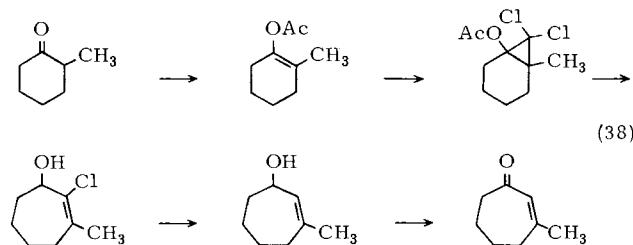


α -Halogenmethylquecksilber-Verbindungen haben sich aus mehreren Gründen als günstig für die Herstellung von Cyclopropanen erwiesen. Diese Reaktion verläuft im Neutralen bei annehmbaren Temperaturen; starke Basen oder andere möglicherweise reaktive Stoffe, die für die Bildung anderer Übertragungsreagentien gebraucht werden, sind nicht nötig. Dadurch lassen sich unangenehme Nebenreaktionen zwischen dem Carben-Übertragungsreagens und dessen Ausgangsmaterialien vermeiden. Weiter ist das Organoquecksilber-Reagens in der Regel gegen die meisten Substrate inert, auf die das Carben übertragen werden soll. Dasselbe gilt für das Quecksilber(II)-halogenid, das als Nebenprodukt entsteht und normalerweise während der Reaktion ausfällt. Es kann leicht wieder in das Übertragungsreagens umgewandelt werden. Die entstehende Organoquecksilber-Verbindung ist unlöslich und lässt sich leicht vom Cyclopropanderivat abfiltrieren. Viele Lösungsmittel eignen sich für die Reaktion. Meistens wird das Alken mit der Organoquecksilber-Verbindung im Molverhältnis 1:1 zwischen 50 und 100°C umgesetzt. Einfache Alkene lassen sich unter diesen Bedingungen mit praktisch quantitativen Ausbeuten umsetzen. Auch Alkene wie Ethylen, *trans*-Stilben, Tetrachlorethylen, Trimethyl(vinyl)silan und 3,3-Dimethyl-1-penten, die normalerweise gegen andere Carben-Reagentien inert sind, ergeben mit den Quecksilberverbindungen befriedigende Ausbeuten. Das gleiche gilt für Alkene wie Acrylnitril, Methylacrylat und Vinylacetat, die in Gegenwart von Basen oder Reagentien, die Trihalogenmethyl-Anionen freisetzen, polymerisieren. Zahlreiche funktionelle Gruppen stören diese Reaktion offensichtlich nicht.

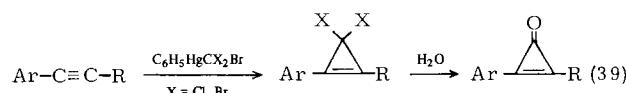
Die Anwendung der Trihalogenmethylquecksilber-Verbindungen hat jedoch auch Nachteile. So muß man die quecksilberorganischen Reagentien herstellen und isolieren; Verfahren dafür sind allerdings bekannt. Bestimmte funktionelle Gruppen am Alken können ebenfalls Probleme bereiten: Carbonsäuren, Alkohole und Amine setzen sich mit diesen Reagentien um. In Abwesenheit von CC-Doppelbindungen können Reaktionen mit anderen funktionellen Gruppen eintreten. Auf diese Weise lassen sich einige ungewöhnliche Heterocyclen synthetisieren.

α -Halogenquecksilber-Verbindungen haben noch weitere Anwendungen in der organischen Synthese gefunden. So konnte Stork^[77] cyclische Ketone mit Hilfe der Dichlorcarben-Addi-

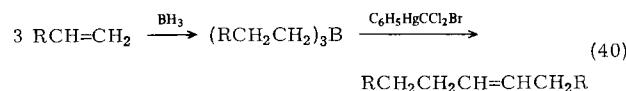
tion an die Enolacetate in Enone umwandeln, deren Ring ein C-Atom mehr enthält [Gl. (38)].



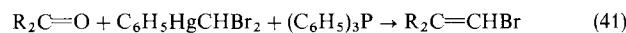
Die Addition von Dihalogencarbenen an Arylacetylene hat sich als einfacher Weg zur Herstellung arylsubstituierter Cyclopropanone erwiesen [Gl. (39)]^[78, 79]. Diese Reaktion gelingt jedoch nicht mit Dialkylacetylenen.



Alkene mit endständigen Doppelbindungen lassen sich durch Hydroborierung in Organobor-Verbindungen überführen und mit Bromdichlormethyl(phenyl)quecksilber leicht und mit guter Ausbeute kuppeln [Gl. (40)]^[80].



Die Umsetzung von Aldehyden und Ketonen mit diesen Quecksilberverbindungen und mit Triphenylphosphoran eröffnet einen interessanten Weg zur Herstellung einer Fülle von Vinylhalogeniden [Gl. (41)]^[81, 82]. Diese „Wittig-ähnliche“ Reaktion läuft wahrscheinlich über ein Phosphorylid als Zwischenstufe.



Die Halogenmethyl(phenyl)quecksilber-Verbindungen haben sich also als äußerst wertvoll für die Synthese von Halogen-cyclopropanen erwiesen. Außerdem ermöglichen sie eine Reihe anderer synthetisch interessanter Reaktionen.

5. Halogenierung von Organoquecksilber-Verbindungen

Organoquecksilber-Verbindungen reagieren normalerweise recht schnell mit Chlor, Brom und Iod zu den organischen Halogeniden [Gl. (42) und (43)]. Diese Reaktion wird häufig

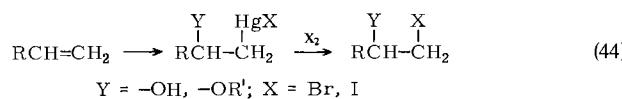


$\text{X} = \text{Cl, Br, I}$

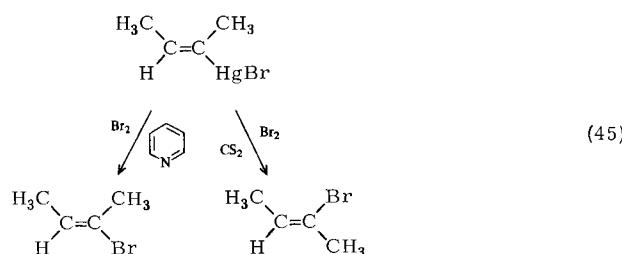
dazu benutzt, um die Stellung des Quecksilberatoms in Organoquecksilber-Verbindungen zu bestimmen. Für Synthesen hat sie aber kaum große Bedeutung, weil die Ausgangsmaterialien für die Herstellung der Organoquecksilber-Verbindungen entweder die organischen Halogenide selbst sind, sich

davon ableiten (wie Organomagnesium- oder -lithium-Verbindungen) oder sich leicht direkt halogenieren lassen (Organobor-Verbindungen, Arene, Diazoniumsalze).

Es gibt jedoch einige bemerkenswerte Ausnahmen von dieser Regel. So ist die Halogenierung von Organoquecksilber-Verbindungen, die durch Solvomercurierung erhalten worden sind, eine einfache Methode zur Herstellung β -substituierter organischer Halogenide [Gl. (44)]^[83–87]. Ebenso wertvoll ist

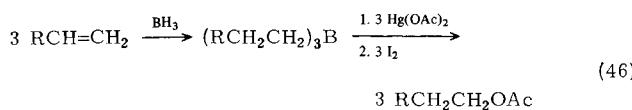


die Bromierung von Vinylquecksilberbromiden; diese Reaktion kann durch die Wahl des Lösungsmittels offenbar so gesteuert werden, daß die Bildung des Vinylbromids mit oder ohne Inversion abläuft [Gl. (45)]^[88]. Auch die Iodierung von



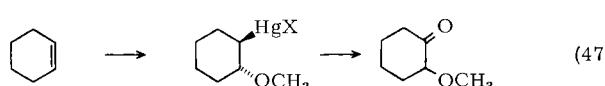
Alkenyl-^[89], Alkinyl-^[90, 91] und Arylquecksilber-Verbindungen^[92] dürfte präparativen Wert besitzen.

Interessanterweise führt die in-situ-Iodierung von *n*-Alkylquecksilberacetaten, die sich von Tri-*n*-alkylboranen durch Mercurierung ableiten, zu den Acetaten und *nicht* zu den Iodiden, wenn auch die Iodide offenbar als Zwischenstufen auftreten [Gl. (46)]^[93]. – Die in-situ-Bromierung ergibt Alkylbromide^[94].



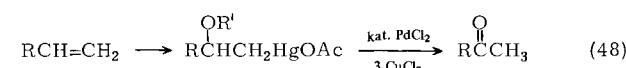
6. Oxidation und Einführung von Schwefel

Die meisten Organoquecksilber-Verbindungen sind sehr beständig gegenüber Sauerstoff, werden aber leicht durch Ozon oxidiert^[95]. Primäre Alkylquecksilber-Verbindungen ergeben dabei die entsprechenden Carbonsäuren sowie alle die Carbonsäuren, die durch schrittweise Abspaltung von Kohlenstoffatomen aus ihnen entstehen. Aus sekundären Organoquecksilber-Verbindungen erhält man analog mit guter Ausbeute Ketone. Diese Reaktion könnte sich als wertvoll für die Synthese α -substituierter Ketone aus Alkenen durch Solvomercurierung-Oxidation erweisen [Gl. (47)]. Die Ozonolyse tertärer Alkyl-

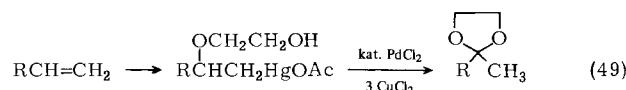


quecksilber-Verbindungen zu tertiären Alkoholen ist für die Synthese von geringem Wert, da die Ausgangsverbindungen nur in beschränktem Umfang zur Verfügung stehen.

Die Oxidation von Hydroxy- oder Methoxymercurierungsprodukten mit katalytischen Mengen Palladium- und Kupfer(II)-chlorid ist ein sehr bequemer Weg zur direkten Umwandlung von Alkenen in Ketone [Gl. (48)]^[96]. Mit Ethylenglykol



als Lösungsmittel erhält man direkt das 1,3-Dioxolanderivat [Gl. (49)]^[97].

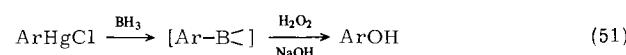


Analog kann man Ketone mit Chromtrioxid und lediglich katalytischen Mengen Quecksilber(II)-acetat herstellen [Gl. (50)]^[98]. Als Zwischenprodukte treten wahrscheinlich β -Hy-

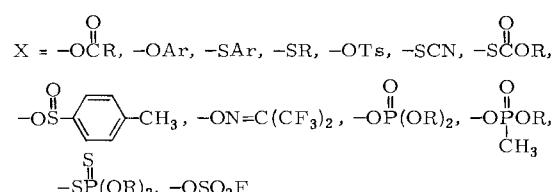


droxy- und β -Oxoquecksilber-Verbindungen auf. Während die Bildung von Ketonen aus Alkenen mit mittelständigen Doppelbindungen in Gegenwart von PdCl_2 in guten Ausbeuten gelingt, betragen die Ausbeuten mit Chromtrioxid lediglich 20–56 %.

Arylquecksilber-Verbindungen lassen sich durch Reaktion mit Boran und anschließende Oxidation des so erhaltenen Arylborans mit guter Ausbeute in Phenole überführen [Gl. (51)]^[99].

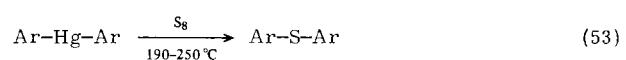


Die Thermolyse vieler Vinylquecksilbersalze führt – oft mit hohen Ausbeuten – zu Vinylsauerstoff- oder Vinylschwefelidenen sowie metallischem Quecksilber [Gl. (52)]^[100–106]. Die-

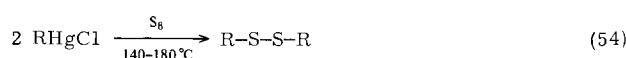


se Reaktion scheint allgemein anwendbar zu sein und synthetischen Wert zu besitzen.

Diarylsulfide können durch Erhitzen von Diarylquecksilber-Verbindungen mit Schwefel auf 190–250 °C hergestellt werden [Gl. (53)]^[107–110]. Bei 140–180 °C entstehen aus Alkyl- oder

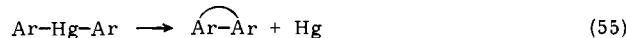


Arylquecksilberchloriden in Sulfolan statt dessen mit guter Ausbeute die Disulfide [Gl. (54)]^[111].

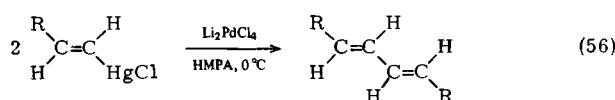


7. Dimerisierung des organischen Teils von Organoquecksilber-Verbindungen; intramolekulare CC-Verknüpfung unter Quecksilberabscheidung

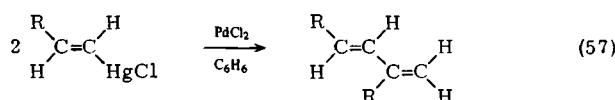
Zur Dimerisierung des organischen Teils von Organoquecksilber-Verbindungen haben sich Übergangsmetalle als brauchbar erwiesen. Diese Reaktion gelingt mit Dibenzylquecksilber und mehreren Diarylquecksilber-Verbindungen durch Erhitzen mit feinverteiltem Nickel, Palladium, Platin, Kupfer, Gold oder Silber^[112]. Mit Silberpulver ließen sich aus cyclischen Arylquecksilber-Verbindungen Biferrocenyl^[113], Biphenyl^[114, 115], Octafluor biphenyl^[116], Benzo[*a*]biphenyl^[117] und Triphenylbenzyl^[118] erhalten [Gl. (55)].



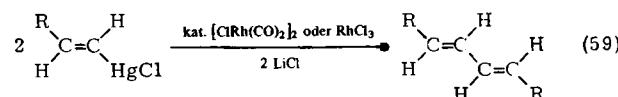
Auch Übergangsmetallsalze können sich sehr gut für die Dimerisierung der Aryl- und Vinylgruppen von Organoquecksilber-Verbindungen eignen. In letzter Zeit sind neue Verfahren zur Dimerisierung solcher Vinylgruppen entwickelt worden. Nach unseren Beobachtungen lassen sich symmetrische 1,3-Diene und Polyene mit ausgezeichneten Ausbeuten durch Behandlung von Vinylquecksilberchloriden mit Lithiumchlorid und stöchiometrischen Mengen Palladiumchlorid in Hexamethylphosphorimid (HMPA) bei 0°C herstellen [Gl. (56)]^[119].



In Benzol als Lösungsmittel findet eine ungewöhnliche Kopf-Schwanz-Verknüpfung statt [Gl. (57)]^[120]. Es gibt auch katalytische Verfahren zur symmetrischen Dimerisierung. So lassen sich die organischen Teile von *cis*- und *trans*-Dipropenylquecksilber nach *Vedejs* und *Weeks*^[121] mit Tetrakis(triphenylphosphan)palladium(0) katalytisch dimerisieren [Gl. (58)].



Kürzlich beobachteten wir^[122], daß sich Rhodium(I)- und Rhodium(III)-salze sehr gut als Katalysatoren zur Dimerisierung der Aryl- und Vinylgruppen von Organoquecksilberchloriden eignen [Gl. (59)]. In Gegenwart von Palladiumchlorid



und Kupfer(II)-chlorid^[123] oder Kupfer^[124], sowie von Palladiumacetat allein^[125], sollen sich Arylquecksilber-Verbindungen in gleicher Weise umsetzen lassen. Überraschenderweise scheinen alle diese Reaktionen kaum zur Synthese von Biarylen benutzt worden zu sein.

Bei den Alkylquecksilber-Verbindungen ist es bis jetzt nur gelungen, die organischen Teile von Allylquecksilberiodid^[119]

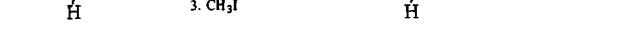
und Benzylquecksilber-Verbindungen^[112, 119] mit guten Ausbeuten zu dimerisieren.

8. Reaktionen von Organoquecksilber-Verbindungen mit Alkylierungsmitteln

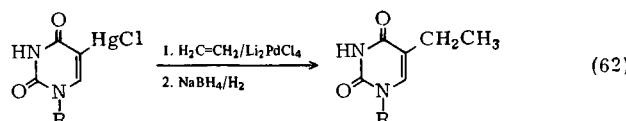
In der Regel verhalten sich Organoquecksilber-Verbindungen gegenüber Alkylhalogeniden ziemlich inert. Dibutylquecksilber und Arylquecksilber-Verbindungen lassen sich mit Arylmethylhalogeniden nur unter verschärften Bedingungen umsetzen^[126-129]. Die Ausbeuten sind dabei im allgemeinen recht gering. Gut geht die Reaktion jedoch bei -15 bis -20°C in Gegenwart von Aluminiumbromid^[130]. Diphenyl- und Dibenzylquecksilber reagieren mit Methyliodid, Ethylbromid, Chlormethyl-methylether, Benzylbromid, *p*-Nitrobenzylbromid und Benzhydrylbromid in geringen bis mäßigen Ausbeuten zu CC-verknüpften Produkten. Die sehr reaktionsfähigen α -mercurierten Carbonylverbindungen lassen sich auch ohne Katalysatoren bei Raumtemperatur leicht alkylieren^[131, 132].

Auch mit Übergangsmetallverbindungen kann die Reaktion beschleunigt werden. Interessant ist die von *Whitesides*^[133] angegebene Reaktion, bei der die Quecksilberverbindung zunächst mit einer Kupferverbindung umgesetzt wird; als Bruttoreaktion resultiert der Austausch des Quecksilbersubstituenten durch die Alkylgruppe [Gl. (60)]. Leider scheint dieses Verfahren gegenüber der direkten Verwendung kupferorganischer Verbindungen keine Vorteile zu besitzen, da für beide Verfahren Alkylolithium-Verbindungen benötigt werden.

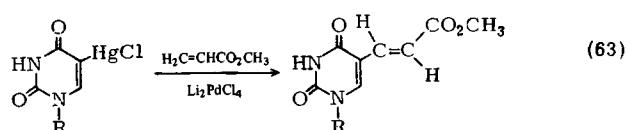
Kürzlich beobachteten wir, daß Organorhodium(III)-Verbindungen mit Aryl- und Vinylquecksilber-Verbindungen reagieren [Gl. (61)]^[134].



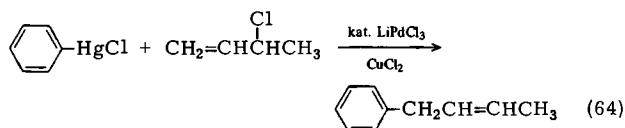
Bergstrom und *Ruth*^[135] gelang es, 5-(Chlorquecksilber)nucleoside mit Hilfe bekannter Reaktionen der Organopalladium-Verbindungen zu alkylieren, allylieren und alkenylieren [Gl. (62)]^[135]. Mit Allylchlorid erhält man direkt das



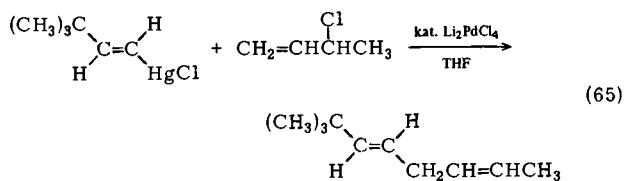
5-Allylderivat und mit Methylacrylat das in 3-*trans*-Stellung mit dem Nucleosidrest substituierte Propenoat [Gl. (63)] (siehe Abschnitt 9).



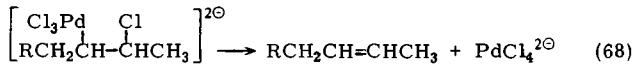
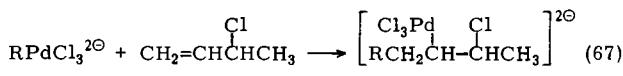
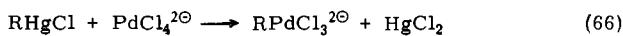
Aryl- und Vinylquecksilber-Verbindungen lagern sich auch unter milden Bedingungen an Allylhalogenide an, wenn Palladiumchlorid zusammen mit Lithiumchlorid als Katalysator verwendet wird. Nach Heck^[136] erhält man so aus Arylquecksilberhalogeniden aromatische Verbindungen mit Allylgruppen in Ausbeuten von 31–87 % [Gl. (64)]. Wir fanden, daß



Vinylquecksilber-Verbindungen in ähnlichen Ausbeuten 1,4-Diene ergeben [Gl. (65)]^[137]. Bei beiden Reaktionen ist auf

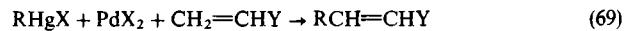


folgendes hinzuweisen: 1. Sie werden durch eine Reihe funktioneller Gruppen nicht gestört, 2. sie finden bei Raumtemperatur oder darunter statt und 3. sie führen zu einer Verschiebung der Doppelbindung im Allylrest. Diese Reaktionen laufen offenbar nach Gl. (66) bis (68) ab.

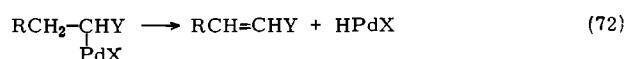
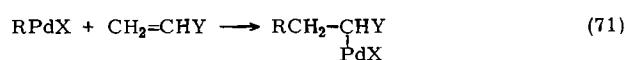
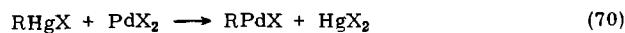


9. Substitutions- und Additionsreaktionen an Alkene

1968 berichtete Heck^[138] über eine Reihe interessanter Reaktionen von Organoquecksilber-Verbindungen mit Alkenen, die durch Palladiumsalze beschleunigt werden. Bei einfachen Alkenen wird ein Wasserstoffatom der Vinylgruppe substituiert [Gl. (69)]^[138]. Aus Alkenen mit Wasserstoffatomen in Allylstellung erhält man eine Mischung isomerer substituierter Alkene. Diese Reaktionen sind offenbar auf Aryl-, Alkoxy-carbonyl- und Alkylquecksilber-Verbindungen beschränkt, die keine β -Wasserstoffatome enthalten^[138, 139]. Viele funktionelle Gruppen stören dabei offensichtlich nicht.

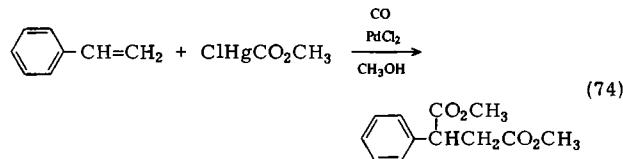


Die Reaktion läuft vermutlich nach den Gleichungen (70) bis (73) ab^[140, 141]. Enthält das eingesetzte Alken allylständige

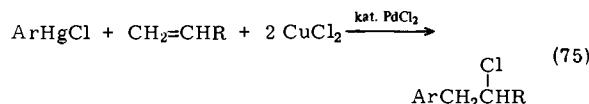


Wasserstoffatome, kann die Eliminierung in zwei Richtungen erfolgen, wobei ein Isomerengemisch entsteht. Wenn man in Gegenwart eines Reoxidationsmittels wie Kupfer(II)-chlorid arbeitet, welches das metallische Palladium wieder in Palladium(II) überführt, so reichen katalytische Mengen Palladiumchlorid aus.

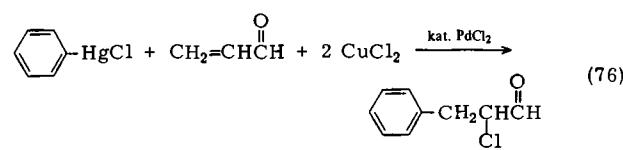
Die intermediär auftretenden Organopalladium-Additionsverbindungen, die aus Alkoxy carbonylquecksilber-Verbindungen entstehen, können durch Carbonylierung abgefangen werden; dies ist zugleich eine neue Synthese substituierter Bernsteinsäureester [Gl. (74)]^[142].



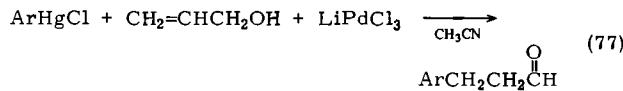
Werden Arylquecksilber-Verbindungen und Alkene in Gegenwart katalytischer Mengen Palladiumchlorid und einer etwa 2 M Kupfer(II)-chloridlösung umgesetzt, entstehen statt



dessen β -Arylalkylchloride [Gl. (75)]^[143]. Diese Reaktion scheint wertvoll für die Synthese von α -Halogencarbonylverbindungen zu sein [Gl. (76)].

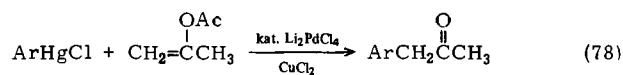


Die Reaktion primärer und sekundärer Allylalkohole verläuft völlig anders und führt – allerdings in geringer Ausbeute – zu 3-Arylaldehyden bzw. -ketonen [Gl. (77)]^[144]. Offenbar

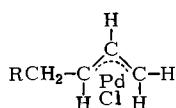


wird aus der anfangs gebildeten Alkylpalladium-Verbindung, die durch Addition der Arylpalladium-Spezies an die CC-Doppelbindung entsteht, ein Hydrid-Ion bevorzugt von dem Kohlenstoffatom abgespalten, das die Hydroxylgruppe trägt. Dadurch erhält man die Carbonylverbindung in der Enolform.

Die Umsetzung von Enolestern liefert mit geringer Ausbeute 2-Arylaldehyde und -ketone [Gl. (78)]^[145].

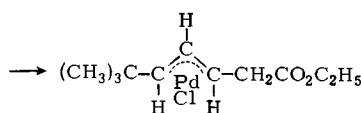
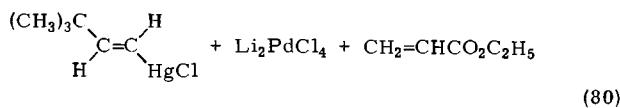


Organoquecksilber-Verbindungen setzen sich mit Palladiumsalzen und konjugierten Dienen mit geringer bis mäßiger Ausbeute zu π -Allylpalladium-Verbindungen um [Gl. (79)]^[146]. Völlig überraschend führt auch die Umsetzung von

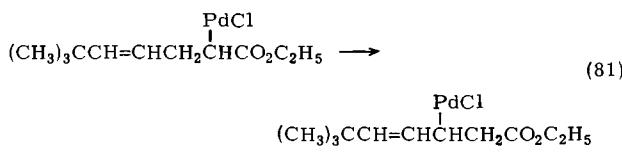


R = Aryl, Benzyl, Methyl

Vinylquecksilber-Verbindungen, Palladiumchlorid und einfachen Alkenen mit hoher Ausbeute zu π -Allylpalladium-Verbindungen [Gl. (80)]^[147]. Die π -Allylpalladium-Verbindungen



bilden sich offenbar durch eine Palladium-Wasserstoff-Umlagerung [Gl. (81)].



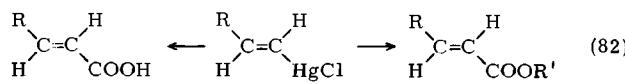
Die durch Palladium beschleunigte Addition organischer Gruppen von Organoquecksilber-Verbindungen an CC-Doppelbindungen scheint eine allgemein durchführbare Reaktion zu sein. Sie wird durch viele funktionelle Gruppen nicht gestört. Leider eignet sie sich nicht für Organoquecksilber-Verbindungen, die β -Wasserstoffatome enthalten. In vielen Fällen sind die Ausbeuten auch ziemlich schlecht. Die Leichtigkeit, mit der die CC-Bindung gebildet wird, lässt die Reaktion dennoch als synthetisch wertvoll erscheinen.

10. Carbonylierungen

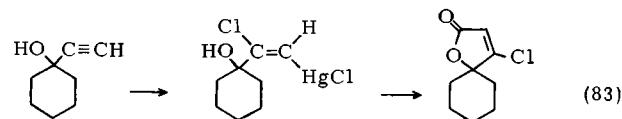
Die direkte Carbonylierung von Organoquecksilber-Verbindungen mit Kohlenmonoxid hat nur begrenzten synthetischen Wert^[148-151]. Sie erfordert hohe Temperaturen und Drücke und liefert in der Regel nur sehr geringe Ausbeuten. Die Carbonylierung von Organoquecksilber-Verbindungen lässt sich jedoch durch Palladiumsalze beschleunigen. So hat *Henry*^[152] angegeben, daß Ethylquecksilber(II)-chlorid mit Palladiumchlorid und Kohlenmonoxid bei Atmosphärendruck reagiert. Aus dem Reaktionsgemisch erhält man nach wässriger Aufarbeitung Propionsäure.

Analog bilden sich aus Arylquecksilber-Verbindungen in Acetonitril Säurechloride, in Alkoholen Ester und, wenn man Palladiumacetat verwendet, Anhydride. Leider sind die Ausbeuten hierbei in der Regel gering.

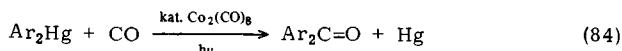
Andererseits lassen sich Vinylquecksilber-Verbindungen leicht in Gegenwart von Lithium- und Palladiumchlorid bei tiefen Temperaturen mit Kohlenmonoxid bei Atmosphärendruck carbonylieren^[153]. Je nach Lösungsmittel erhält man in ausgezeichneten Ausbeuten α,β -ungesättigte Carbonsäuren oder Ester [Gl. (82)]. Diese Umsetzungen gelingen bereits mit katalytischen Mengen Palladiumchlorid oder Palladium auf Kohle, wenn Kupfer(II)-chlorid als Reoxidationsmittel zu-



gesetzt wird. Damit wurde ein neuer Weg zur Herstellung von Butenoliden eröffnet, der über die Carbonylierung von Vinylquecksilber-Verbindungen führt, die sich durch Addition von Quecksilber(II)-chlorid an Alkinylalkohole bilden [Gl. (83)]^[147].



Diarylketone sind ebenfalls durch Carbonylierung von Arylquecksilber-Verbindungen zugänglich. So reagieren Arylquecksilberchloride mit Palladiumchloriden und Kohlenmonoxid bei einem Druck von 3.5 Atmosphären mit geringer Ausbeute zu Diarylketonen^[154]. Rhodium(I)- und Rhodium(III)-komplexe liefern etwas bessere Ausbeuten; außerdem können die Reaktionen bei Normaldruck durchgeführt werden. Mit Tetracarbonylnickel^[155] oder Octacarbonyldicobalt^[156, 157] erhält man erheblich bessere Ausbeuten. Bei Belichtung kommt man mit katalytischen Mengen der Carbonylmetall-Verbindung aus [Gl. (84)]^[158].

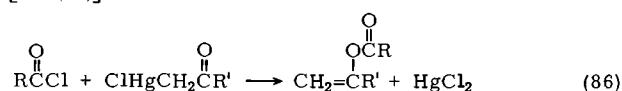


11. Acylierung von Organoquecksilber-Verbindungen

Die meisten Organoquecksilber-Verbindungen setzen sich nicht mit Säurehalogeniden um. Einige wenige Arylquecksilberchloride lassen sich jedoch acylieren, wobei die Ketone entstehen [Gl. (85)]^[128, 129]. α -Mercurierte Carbonylverbin-



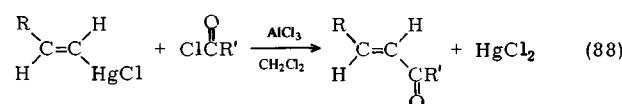
dungen reagieren leicht mit Säurehalogeniden zu Enolestern [Gl. (86)]^[132].



Sowohl $Pd[P(C_6H_5)_3]_4$ ^[159] als auch Aluminiumhalogenide^[160, 161] beschleunigen die Acylierung von Dialkyl- und Diarylquecksilber-Verbindungen [Gl. (87)]; es sieht aber so



aus, als ob nur eine der beiden organischen Gruppen der Quecksilberverbindung unter diesen Bedingungen reagiert. Vinylquecksilberchloride lassen sich so unter Beibehaltung der Konfiguration und mit ausgezeichneten Ausbeuten in α,β -ungesättigte Ketone umwandeln [Gl. (88)]^[162].



12. Schlußbetrachtung

Organoquecksilber-Verbindungen sind seit 1850 bekannt. Sie sind neuerdings auf mehreren Wegen zugänglich und besitzen eine Reihe von Eigenschaften, die sie als Zwischenprodukte für Synthesen attraktiv erscheinen lassen. Früher war ihre Anwendung durch die geringe chemische Reaktionsfähigkeit eingeschränkt; die vor einiger Zeit eingeführten Übergangsmetall-Austauschreaktionen haben einige synthetisch interessante Reaktionen ermöglicht. Diese Umsetzungen werden von vielen funktionellen Gruppen nicht beeinflußt. Die beiden am häufigsten angewendeten Reaktionen der Organoquecksilber-Verbindungen bleiben jedoch die Carben-Übertragung und die Solvomercurierung-Demerkurierung.

Eingegangen am 16. Februar 1977 [A 192]
Übersetzt von Dr. Wolfgang Karau, Neustadt/Weinstr.

- [1] J. S. Pizay in: *Synthetic Reagents*. Vol. 1. Halsted Press, New York 1974, Kap. 3.
- [2] L. G. Makarova, A. N. Nesmeyanov: *The Organic Compounds of Mercury*. North-Holland, Amsterdam 1967.
- [3] H. Staub, K. P. Zeller, H. Leditsche in *Houben-Weyl: Methoden der Organischen Chemie*. 4. Aufl., Bd. 13/2b. Thieme, Stuttgart 1974.
- [4] Siehe [3], dort S. 96ff.
- [5] Siehe [3], dort S. 60ff.
- [6] Siehe [3], dort S. 226ff.
- [7] R. C. Larock, *Intra-Sci. Chem. Rep.* 7, 95 (1973).
- [8] R. C. Larock, H. C. Brown, *J. Am. Chem. Soc.* 92, 2467 (1970).
- [9] J. D. Buhler, H. C. Brown, *J. Organomet. Chem.* 40, 265 (1972).
- [10] R. C. Larock, *J. Organomet. Chem.* 67, 353 (1974).
- [11] R. C. Larock, *J. Organomet. Chem.* 72, 35 (1974).
- [12] R. C. Larock, *J. Organomet. Chem.* 61, 27 (1973).
- [13] R. C. Larock, H. C. Brown, *J. Organomet. Chem.* 36, 1 (1972).
- [14] R. C. Larock, S. K. Gupta, H. C. Brown, *J. Am. Chem. Soc.* 94, 4371 (1972).
- [15] Siehe [3], dort S. 130ff.
- [16] A. E. Borisov, V. D. Vil'chevskaya, A. N. Nesmeyanov, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Otdel. Khim. Nauk* 1954, 1008; siehe auch [2], dort S. 205ff.
- [17] R. C. Larock, B. Riefling, *Tetrahedron Lett.* 1976, 4661.
- [18] Synthese und Reaktivität dieser Ammoniumsalze werden derzeit von L. Burns in unserem Laboratorium untersucht.
- [19] A. N. Nesmeyanov, N. K. Kochetkov, V. M. Dashunin, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Otdel. Khim. Nauk* 1950, 77.
- [20] A. N. Nesmeyanov, N. K. Kochetkov, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Otdel. Khim. Nauk* 1949, 305.
- [21] Siehe [2], dort S. 71ff.
- [22] Siehe [3], dort S. 28ff.
- [23] O. A. Reutov, O. A. Ptitsyna in E. I. Becker, M. Tsutsui: *Organometallic Reactions*. Vol. 4. Wiley-Interscience, New York 1972, S. 73ff.
- [24] O. A. Seide, S. M. Scherlin, G. I. Bras, *J. Prakt. Chem.* 138, 55 (1933).
- [25] J. E. Connell, A. G. Davies, G. B. Deacon, J. H. S. Green, *J. Chem. Soc. C* 1966, 106.
- [26] Yu. A. Ol'dekop, N. A. Maier, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* 1966, 1171; *Chem. Abstr.* 65, 16825e (1966).
- [27] Siehe [3], dort S. 138ff.
- [28] H. C. Brown, P. J. Geoghegan, Jr., *J. Org. Chem.* 35, 1844 (1970).
- [29] H. C. Brown, P. J. Geoghegan, Jr., *J. Org. Chem.* 37, 1937 (1972).
- [30] W. Kitching, *Organomet. Chem. Rev. A* 3, 61 (1968).
- [31] N. S. Zefirov, *Russ. Chem. Rev.* 34, 527 (1965).
- [32] H. C. Brown, J. H. Kawakami, *J. Am. Chem. Soc.* 95, 8665 (1973).
- [33] D. Jasserman, R. Granger, J.-P. Girard, J.-P. Chapat, C. R. Acad. Sci. C 272, 1693 (1971).
- [34] D. J. Pasto, J. A. Gontarz, *J. Am. Chem. Soc.* 92, 7480 (1970).
- [35] W. L. Waters, T. G. Traylor, A. Factor, *J. Org. Chem.* 38, 2306 (1973).
- [36] R. M. Carlson, A. H. Funk, *Tetrahedron Lett.* 1971, 3661.
- [37] T. Sugita, Y. Yamasaki, O. Itoh, K. Ichikawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 47, 1945 (1974).
- [38] H. C. Brown, P. J. Geoghegan, Jr., G. J. Lynch, J. T. Kurek, *J. Org. Chem.* 37, 1941 (1972).
- [39] H. C. Brown, P. J. Geoghegan, Jr., J. T. Kurek, G. J. Lynch, *Organomet. Chem. Synth.* 1, 7 (1970/1971).
- [40] Siehe [3], dort S. 154ff. und 188ff.
- [41] L. E. Overman, C. B. Campbell, *J. Org. Chem.* 39, 1474 (1974).
- [42] H. C. Brown, M.-H. Rei, *J. Am. Chem. Soc.* 91, 5646 (1969).
- [43] A. J. Bloodworth, I. M. Griffin, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* 1975, 195; zit. Lit.
- [44] A. J. Bloodworth, G. S. Bylina, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* 1972, 2433.
- [45] A. J. Bloodworth, M. E. Lovett, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1976, 94.
- [46] A. G. Brook, G. F. Wright, *Can. J. Res. 28 B*, 623 (1950); *Chem. Abstr.* 45, 7031e (1951).
- [47] V. G. Aranda, J. Barluenga, M. Yus, G. Asensio, *Synthesis* 1974, 806.
- [48] R. L. Rowland, W. L. Perry, H. L. Friedman, *J. Am. Chem. Soc.* 73, 1040 (1951).
- [49] A. Factor, T. G. Traylor, *J. Org. Chem.* 33, 2607 (1968).
- [50] H. K. Hall, Jr., J. P. Schaefer, R. J. Spanggord, *J. Org. Chem.* 37, 3069 (1972); zit. Lit.
- [51] J. Barluenga, J. M. Concellón, G. Asensio, *Synthesis* 1975, 467.
- [52] R. DeBrule, G. G. Hess, *Synthesis* 1974, 197.
- [53] J. J. Périé, J. P. Laval, J. Roussel, A. Lattes, *Tetrahedron* 28, 675 (1972).
- [54] H. Hodjat, A. Lattes, J. P. Laval, J. Moulines, J. J. Périé, *J. Heterocycl. Chem.* 9, 1081 (1972).
- [55] J. Barluenga, A. Ara, G. Asensio, *Synthesis* 1975, 116.
- [56] H. C. Brown, J. T. Kurek, *J. Am. Chem. Soc.* 91, 5647 (1969).
- [57] J. Beger, D. Vogel, *J. Prakt. Chem.* 311, 737 (1969).
- [58] C. H. Heathcock, *Angew. Chem.* 81, 148 (1969); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 8, 134 (1969).
- [59] G. B. Bachman, M. L. Whitehouse, *J. Org. Chem.* 32, 2303 (1967).
- [60] Siehe [3], dort S. 150ff.
- [61] Siehe [3], dort S. 152ff.
- [62] P. F. Hudrik, A. M. Hudrik, *J. Org. Chem.* 38, 4254 (1973); zit. Lit.
- [63] Siehe [3], dort S. 294ff.
- [64] C. L. Hill, G. M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.* 96, 870 (1974); zit. Lit.
- [65] F. R. Jensen, J. J. Miller, S. J. Cristol, R. S. Beckley, *J. Org. Chem.* 37, 4341 (1972).
- [66] D. Seyerth, *Pure Appl. Chem.* 23, 391 (1970).
- [67] D. Seyerth, *Acc. Chem. Res.* 5, 65 (1972).
- [68] Siehe [3], S. 351ff.
- [69] D. Seyerth, J. Y.-P. Mui, J. M. Burlitch, *J. Am. Chem. Soc.* 89, 4953 (1967).
- [70] D. Seyerth, R. Damrauer, J. Y.-P. Mui, T. F. Jula, *J. Am. Chem. Soc.* 90, 2944 (1968).
- [71] D. Seyerth, J. Y.-P. Mui, R. Damrauer, *J. Am. Chem. Soc.* 90, 6182 (1968).
- [72] D. Seyerth, C. K. Haas, *J. Organomet. Chem.* 46, C33 (1972).
- [73] D. Seyerth, R. M. Turkel, M. A. Eisert, L. J. Todd, *J. Am. Chem. Soc.* 91, 5027 (1969).
- [74] D. Seyerth, J. Y.-P. Mui, M. E. Gordon, J. M. Burlitch, *J. Am. Chem. Soc.* 87, 681 (1965).
- [75] D. Seyerth, M. E. Gordon, J. Y.-P. Mui, J. M. Burlitch, *J. Am. Chem. Soc.* 89, 959 (1967).
- [76] D. Seyerth, S. P. Hopper, K. V. Darragh, *J. Am. Chem. Soc.* 91, 6536 (1969).
- [77] G. Stork, M. Nussim, B. August, *Tetrahedron Suppl.* 8, Part 1 105 (1966).
- [78] D. Seyerth, R. Damrauer, *J. Org. Chem.* 31, 1660 (1966).
- [79] E. V. Dehmow, *J. Organomet. Chem.* 6, 296 (1966).
- [80] D. Seyerth, B. Prokai, *J. Am. Chem. Soc.* 88, 1834 (1966).
- [81] D. Seyerth, H. D. Simmons, Jr., G. Singh, *J. Organomet. Chem.* 3, 337 (1965).
- [82] D. Seyerth, J. H. Heeren, G. Singh, S. O. Grim, W. B. Hughes, *J. Organomet. Chem.* 5, 267 (1966).
- [83] E. Tobler, D. J. Foster, *Helv. Chim. Acta* 48, 367 (1965).
- [84] A. J. Sisti, *J. Org. Chem.* 33, 3953 (1968).
- [85] E. J. Van Loon, H. E. Carter, *J. Am. Chem. Soc.* 59, 2555 (1937).
- [86] L. A. Paquette, P. C. Storm, *J. Org. Chem.* 35, 3390 (1970).
- [87] P. Ackermann, H. Tobler, C. Ganter, *Helv. Chim. Acta* 55, 2731 (1972).
- [88] C. P. Casey, G. M. Whitesides, J. Kurth, *J. Org. Chem.* 38, 3406 (1973).
- [89] I. P. Beletskaya, O. A. Reutov, V. I. Karpov, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Otdel. Khim. Nauk* 1961, 2125.
- [90] G. Englington, W. McCrae, *J. Chem. Soc.* 1963, 2295.
- [91] W. H. Carothers, R. A. Jacobson, G. J. Berchet, *J. Am. Chem. Soc.* 55, 4665 (1933).
- [92] F. C. Whitmore, E. R. Hanson, *Org. Synth., Coll. Vol. I*, 326 (1948).
- [93] R. C. Larock, *J. Org. Chem.* 39, 834 (1974).
- [94] J. J. Tisariello, M. M. Hovey, *J. Am. Chem. Soc.* 92, 3221 (1970).
- [95] P. E. Pike, P. G. Marsh, R. E. Erickson, W. L. Waters, *Tetrahedron Lett.* 1970, 2679.
- [96] G. T. Rodeheaver, D. F. Hunt, *Chem. Commun.* 1971, 818.
- [97] D. F. Hunt, G. T. Rodeheaver, *Tetrahedron Lett.* 1972, 3595.
- [98] H. R. Rogers, J. X. McDermott, G. M. Whitesides, *J. Org. Chem.* 40, 3577 (1975).
- [99] S. W. Breuer, M. J. Leatham, F. G. Thorpe, *Chem. Commun.* 1971, 1475.
- [100] E. Tobler, D. J. Foster, *Z. Naturforsch. B* 17, 135 (1962).
- [101] D. J. Foster, E. Tobler, *J. Org. Chem.* 27, 834 (1962).
- [102] Yu. G. Gololobov, T. F. Dmitrieva, L. Z. Soborovskii, *Probl. Org. Sint.* 1965, 314; *Chem. Abstr.* 64, 6683h (1966).

- [103] D. J. Foster, E. Tobler, US-Pat. 3153074 (1964); Chem. Abstr. 61, 16093d (1964).
- [104] D. J. Foster, E. Tobler, Brit. Pat. 945177 (1963); Chem. Abstr. 61, 687a (1964).
- [105] R. N. Sterlin, B. N. Evlov, I. L. Knunyants, Zh. Vses. Khim. Oa. 12, 591 (1967); Chem. Abstr. 68, 49706c (1968).
- [106] E. Tobler, D. J. Foster, Z. Naturforsch. B17, 136 (1962).
- [107] J. Burdon, P. L. Coe, M. Fulton, J. Chem. Soc. 1965, 2094; zit. Lit.
- [108] E. Dreher, R. Otto, Chem. Ber. 2, 542 (1869).
- [109] E. Dreher, R. Otto, Justus Liebigs Ann. Chem. 154, 103 (1870).
- [110] F. Zeiser, Chem. Ber. 28, 1670 (1895).
- [111] G. M. LaRoy, E. C. Kooyman, J. Organomet. Chem. 7, 357 (1967).
- [112] G. A. Razvaev, M. M. Koton, Chem. Ber. 66, 1210 (1933).
- [113] M. D. Rausch, Inorg. Chem. 1, 414 (1962).
- [114] G. Wittig, F. Bickelhaupt, Chem. Ber. 91, 883 (1958).
- [115] G. Wittig, W. Herwig, Chem. Ber. 87, 1511 (1954).
- [116] P. Sartori, A. Golloch, Chem. Ber. 101, 2004 (1968).
- [117] M. P. Cava, J. F. Stucker, J. Am. Chem. Soc. 77, 6022 (1955).
- [118] G. Wittig, E. Hahn, W. Tochtermann, Chem. Ber. 95, 431 (1962).
- [119] R. C. Larock, J. Org. Chem. 41, 2241 (1976).
- [120] R. C. Larock, B. Riefling, noch unveröffentlicht.
- [121] E. Vedejs, P. D. Weeks, Tetrahedron Lett. 1974, 3207.
- [122] R. C. Larock, J. C. Bernhardt, J. Org. Chem. 42, 1680 (1977).
- [123] R. F. Heck, US-Pat. 3539622 (1970); Chem. Abstr. 74, 12795d (1971).
- [124] R. A. Ketchmer, R. Glowinski, J. Org. Chem. 41, 2661 (1976).
- [125] M. O. Unger, R. A. Fouty, J. Org. Chem. 34, 18 (1969).
- [126] A. Kekulé, A. Franchimont, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 5, 907 (1872).
- [127] F. Whitmore, E. N. Thurman, J. Am. Chem. Soc. 51, 1491 (1929).
- [128] W. X. Schroeder, R. Q. Brewster, J. Am. Chem. Soc. 60, 751 (1938).
- [129] H. Gilman, G. F. Wright, J. Am. Chem. Soc. 55, 3302 (1933).
- [130] I. P. Beletskaya, V. B. Vol'eva, O. A. Reutov, Dokl. Akad. Nauk SSSR 204, 93 (1972).
- [131] A. N. Nesmeyanov, E. G. Perevalova, Izv. Akad. Nauk SSSR, Otdel. Khim. Nauk 1954, 1002.
- [132] A. N. Nesmeyanov, I. F. Lutsenko, Z. M. Tumanova, Izv. Akad. Nauk SSSR, Otdel. Khim. Nauk 1949, 601; Chem. Abstr. 44, 7225 (1950).
- [133] D. E. Bergbreiter, G. M. Whitesides, J. Am. Chem. Soc. 96, 4937 (1974).
- [134] Dieses Gebiet bearbeiten wir derzeit mit S. Smith und K. Beatty.
- [135] D. F. Bergstrom, J. L. Ruth, J. Am. Chem. Soc. 98, 1587 (1976).
- [136] R. F. Heck, J. Am. Chem. Soc. 90, 5531 (1968).
- [137] R. C. Larock, J. C. Bernhardt, R. J. Driggs, J. Organomet. Chem., im Druck.
- [138] R. F. Heck, J. Am. Chem. Soc. 90, 5518 (1968).
- [139] R. F. Heck, J. Organomet. Chem. 37, 389 (1972).
- [140] R. F. Heck, J. Am. Chem. Soc. 91, 6707 (1969).
- [141] R. F. Heck, J. Am. Chem. Soc. 93, 6896 (1971).
- [142] R. F. Heck, J. Am. Chem. Soc. 94, 2712 (1972).
- [143] R. F. Heck, J. Am. Chem. Soc. 90, 5538 (1968).
- [144] R. F. Heck, J. Am. Chem. Soc. 90, 5526 (1968).
- [145] R. F. Heck, J. Am. Chem. Soc. 90, 5535 (1968).
- [146] R. F. Heck, J. Am. Chem. Soc. 90, 5542 (1968).
- [147] R. C. Larock, M. A. Mitchell, J. Am. Chem. Soc. 98, 6718 (1976).
- [148] B. K. Nefedov, N. S. Sergeeva, Ya. T. Eidus, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. 1972, 2497; Chem. Abstr. 78, 84498q (1973).
- [149] L. R. Barlow, J. M. Davidson, J. Chem. Soc. A 1968, 1609.
- [150] J. M. Davidson, J. Chem. Soc. A 1969, 193.
- [151] B. K. Nefedov, N. S. Sergeeva, Ya. T. Eidus, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. 1972, 1751, 1753, 2494; Chem. Abstr. 77, 164811f, 151411a (1972); 78, 84506r (1973).
- [152] P. M. Henry, Tetrahedron Lett. 1968, 2285.
- [153] R. C. Larock, J. Org. Chem. 40, 3237 (1975).
- [154] R. F. Heck, J. Am. Chem. Soc. 90, 5546 (1968).
- [155] Y. Hirota, M. Ryang, S. Tsutsumi, Tetrahedron Lett. 1971, 1531.
- [156] D. Seyferth, R. J. Spohn, J. Am. Chem. Soc. 90, 540 (1968).
- [157] D. Seyferth, R. J. Spohn, J. Am. Chem. Soc. 91, 3037 (1969).
- [158] D. Seyferth, R. J. Spohn, J. Am. Chem. Soc. 91, 6192 (1969).
- [159] K. Takagi, T. Okamoto, Y. Sakakibara, A. Ohno, S. Oka, N. Hayama, Chem. Lett. 1975, 951.
- [160] A. P. Skoldinov, K. A. Kocheschkov, Zh. Obshch. Khim. 12, 398 (1942); Chem. Abstr. 37, 3064 (1943).
- [161] A. L. Kurts, I. P. Beletskaya, I. A. Savchenko, O. A. Reutov, J. Organomet. Chem. 17, P21 (1969).
- [162] R. C. Larock, J. C. Bernhardt, Tetrahedron Lett. 1976, 3097.

Feste Ionenleiter – Grundlagen und Anwendungen

Von Hans Ricker^[*]

Feste Ionenleiter, auch feste Elektrolyte genannt, transportieren den elektrischen Strom mit Hilfe ihrer Ionen. Zu den bekanntesten Beispielen für diese meist kristallinen Verbindungen zählen dotiertes ZrO_2 , $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$, AgI und CaF_2 . Die Ionenleitung in festen Elektrolyten erreicht den höchstmöglichen Wert, wenn ein Teigitter einer festen Verbindung bei höherer Temperatur in einen quasi-geschmolzenen Zustand übergeht. Die Ionenleitfähigkeit in solchen festen Verbindungen ist dann so groß wie in geschmolzenen Salzen. Die festen Elektrolyte haben zahlreiche wissenschaftliche und technische Anwendungen gefunden. So kann man mit ihnen thermodynamische und kinetische Probleme studieren und sie als Bestandteile von Brennstoffzellen, Batterien, Sensoren und chemotronischen Bauelementen verwenden.

1. Grundlagen

Feste Ionenleiter sind feste Stoffe, im allgemeinen kristalline Verbindungen, bei denen ein elektrischer Strom von geladenen Atomen – von Ionen –, getragen wird. Der Stromtransport ist also mit einem Transport von Masse verbunden. Solche

Ionenleiter werden in Analogie zu flüssigen Elektrolytlösungen „feste Elektrolyte“ genannt. Durch diese festen Ionenleiter, durch die festen Elektrolyte, wurde die Entwicklung einer neuen wissenschaftlichen Disziplin möglich, der Elektrochemie der festen Stoffe. Der Bereich der technischen Anwendungen wird im Gegensatz zur Festkörper-Elektronik als Festkörper-Ionik bezeichnet.

Die Tatsache der Ionenleitung fester Stoffe wirft zwei Fragenkomplexe auf. Erstens: Wie kommt atomistisch, mikroskopisch die Ionenleitung zustande, und wie groß kann diese

[*] Prof. Dr. H. Ricker
Lehrstuhl für Physikalische Chemie der Universität
Otto-Hahn-Straße, D-4600 Dortmund 50