

<b>Inhaltsverzeichnis</b>	<b>Seite</b>
<b>1 EINLEITUNG</b>	<b>1</b>
<b>2 THEORETISCHER TEIL</b>	
2.1 Die Bedeutung kupfer- und zinkorganischer Verbindungen in der organischen Synthese	5
2.2 Anwendungen gemischter Zn-Cu-organischer Verbindungen	8
2.3 Cyanocarbanionen	10
2.3.1 Strukturen von Nitrilcarbanionen	15
2.3.2 CH-acide Verbindungen in der Elektrosynthese	17
2.3.3 Bindungslängen und Bindungsordnung in Carbanionen	19
2.3.4 Die Inversionsbarriere	21
2.3.5 Energien mesomerer Grenzformen des $\text{CH}_2\text{CN}^-$ - Carbanions	23
2.3.6 Einfluss verschiedener Metallionen auf die Struktur metallorganischer Nitrile	25
2.4 Radikalanionen als Zwischenprodukte bei der elektrochemischen Reduktion CH-acider Verbindungen	26
2.5 Synthesen kupferorganischer Verbindungen	28
2.5.1 Stabilisierung von Kupfer(I)-Ionen in organischen Medien	28
2.5.2 Cyanocuprate	31
2.5.3 Elektrosynthese von Kupferkomplexverbindungen	34
2.6 Elektrochemische Synthese zinkorganischer Verbindungen	35
2.6.1 Zinkbromid als Zinkionenquelle	36
2.6.2 Elektrosynthese von Zinkorganylen an einer Zinkanode	36
2.6.3 Elektrosynthese von Zinkorganylen in Gegenwart von Katalysatoren	39
<b>3 ERGEBNISSE UND DISKUSSION</b>	
3.1 Elektrochemische Darstellung von Kupfer(I)-Verbindungen	41
3.1.1 Cyclovoltammetrische Untersuchungen der Ausgangsnitrile	42
3.1.2 Quantenchemische Berechnungen	46
3.1.3 Elektrosynthesen in Gegenwart von Tetrabutylammoniumtetrafluoroborat	48
3.1.3.1 Elektrosynthesen mit Diphenylacetonitril	48

3.1.3.1.1	Reaktivität von (Diphenylcyanomethanido- <i>N</i> )- tris(triphenylphosphan)kupfer(I)	54
3.1.3.1.1.1	Umsetzung mit Allyliodid	54
3.1.3.1.1.2	Umsetzung mit Stickstoff- und Phosphorchelatliganden	55
3.1.3.1.2	Verwendung verschiedener Phosphorliganden für die Elektrolyse in Gegenwart von Diphenylacetonitril	62
3.1.3.2	Elektrolyse in Gegenwart von <i>o</i> -Cyano-phenylacetonitril	66
3.1.3.3	Elektrochemische Reduktion der Nitrilolefine bei gleichzeitiger anodischer Kupferauflösung	70
3.1.4	Elektrosynthesen in Gegenwart von Lithiumtetrafluoroborat	72
3.1.4.1	Elektrosynthese von [Cu(NCC(H)CN)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	74
3.1.4.2	Cyclovoltammetrische Untersuchungen	77
3.1.4.3	Elektrosynthese von [Cu(NCCPh <sub>2</sub> )(PPh <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ]	82
3.1.4.4	Elektrosynthese von [Cu{NCC(H)C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ( <i>o</i> -CN)}(PPh <sub>3</sub> ) <sub>n</sub> ]	83
3.1.4.5	Diskussion des Leitsalzeinflusses	84
3.2	Elektrosynthesen von Zink(II)-Verbindungen	85
3.2.1	Darstellung von Malonsäuredinitril-Komplexen	85
3.2.2	Elektrochemische Synthese eines Diphenylacetonitril-Zinkkomplexes	89
3.3	Diskussion der IR-Spektren	91
3.4	Diskussion der Strukturen	95

#### 4 EXPERIMENTELLER TEIL

4.1	Allgemeine Arbeitstechnik und Analytik	98
4.2	Ausgangsverbindungen	99
4.3	Synthesevorschriften	100
4.3.1	Elektrosynthesen von Kupfer(I)-Verbindungen in Gegenwart von Bu <sub>4</sub> NBF <sub>4</sub>	100
4.3.1.1	Darstellung von Diphenylacetonitril-Komplexen	100
4.3.1.1.1	Elektrosynthese von [Cu(NCCPh <sub>2</sub> )(PPh <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ]	100
4.3.1.1.2	Reaktivität von [Cu(NCCPh <sub>2</sub> )(PPh <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ]	101
4.3.1.1.3	Elektrosynthese von (Diphenylcyanomethanido- <i>N</i> )kupfer(I)- Komplexen in Gegenwart verschiedener Phosphorliganden	103
4.3.1.2	Darstellung von Kupferkomplexen von <i>o</i> -Cyano-phenylacetonitril	105
4.3.1.2.1	Elektrosynthese von [Cu{C(H)CN( <i>o</i> -CN-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )}(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	105
4.3.1.2.2	Darstellung von [Cu{C(H)CN( <i>o</i> -CN-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )}(phen)(PPh <sub>3</sub> )]	106
4.3.1.3	Anodische Kupferauflösung in Gegenwart von Nitrilolefine	106
4.3.2	Elektrochemische Kupferauflösung in Gegenwart von Li[Ph <sub>2</sub> CCN]	107

---

4.3.3	Elektrosynthesen von Kupfer(I)-Verbindungen in Gegenwart von LiBF <sub>4</sub>	108
4.3.3.1	Darstellung von Malonsäuredinitril-Komplexen	108
4.3.3.1.1	Elektrosynthese von [Cu(NCC(H)CN)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	108
4.3.3.1.2	Darstellung von [Cu(NCC(H)CN)(phen)(PPh <sub>3</sub> )]	109
4.3.3.2	Elektrosynthese von [Cu(NCCPh <sub>2</sub> )(PPh <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ]	110
4.3.4	Elektrosynthesen von Zink(II)-verbindungen	111
4.3.4.1	Darstellung von Malonsäuredinitril-Komplexen	111
4.3.4.1.1	Elektrosynthese von Zn[CH(CN) <sub>2</sub> ]	111
4.3.4.1.2	Darstellung von [Zn(Phen) <sub>3</sub> ] <sup>2+</sup> [CH(CN) <sub>2</sub> ] <sup>-</sup> <sub>2</sub> ·THF	111
4.3.4.2	Elektrosynthese von Zn[Ph <sub>2</sub> CCN] <sub>2</sub>	112
<b>5</b>	<b>ZUSAMMENFASSUNG</b>	113
<b>6</b>	<b>LITERATURVERZEICHNIS</b>	117

## ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS

APT	attached proton test
bpy	2,2'-Bipyridin
Bu, <i>n</i> Bu	<i>n</i> -Butyl
<i>t</i> Bu	<i>t</i> -Butyl
c	Konzentration
<i>o</i> -CPAN	<i>ortho</i> -Cyano-phenylacetonitril
DMS	Dimethylsulfid
DMSO	Dimethylsulfoxid
DPAN	Diphenylacetonitril
dppe	Bis(diphenylphosphino)ethan
e <sup>-</sup>	Elektron
e <sub>0</sub>	Elementarladung
ε	relative Dielektrizitätskonstante
ε <sub>0</sub>	Dielektrizitätskonstante des Vakuums
E°	Standard-Redoxpotential
E <sub>LUMO</sub>	LUMO-Energie
E <sub>ox</sub> , E <sub>red</sub>	Oxidationspotential bzw. Reduktionspotential
EA	Elektronenaffinität
Et	Ethyl
EXAFS	Extended x-ray absorption fine structure spectroscopy
HMPA	Hexamethylphosphorsäuretriamid
HOMO	Highest occupied molecular orbital
L	Neutralligand
LUMO	Lowest unoccupied molecular orbital
m/e	massenzahl
Me	Methyl
MSDN	Malonsäuredinitril
Pent	<i>n</i> -Pentyl
Ph	Phenyl
phen	1,10-Phenanthrolin
Pr	<i>n</i> -Propyl
<i>i</i> Pr	<i>iso</i> -Propyl
py	Pyridin
R	Organyl

---

RKSA	Röntgenkristallstrukturanalyse
SCE	gesättigte Kalomelelektrode
SOMO	Single occupied molecular orbital
TBDMS	<i>tert</i> -Buthyldimethylsilyl
THF	Tetrahydrofuran
<i>o</i> -Tol	<i>ortho</i> -Tolyl
$v_{SCAN}$	Potentialänderungsgeschwindigkeit
X	anionischer Ligand
XANES	X-ray absorption near edge structure spectroscopy

#### Verwendete Abkürzungen in der NMR-Spektroskopie

d	Dublett
dd	Dublett von Dubletts
s	Singulett
t	Triplett
‘t’	Pseudotriplett
td	Triplett von Dubletts
m	Multiplett

#### Verwendete Abkürzungen in der IR-Spektroskopie

m	mittel
s	stark
sh	Schulter