

## 1 Einleitung

Reaktionen zwischen funktionalisierten Kohlenstoff-Nucleophilen und -Elektrophilen sind sowohl für Naturstoffsynthesen als auch für die Darstellung biologisch aktiver Substanzen von großer Bedeutung. Metallorganische Verbindungen sind besonders interessante Nucleophile. Aber die hohe Reaktivität der Kohlenstoff-Metall-Bindung, z. B. in lithium- und magnesiumorganischen Verbindungen ist nicht mit den funktionellen Gruppierungen vereinbar und erlaubt auch keine selektiven Reaktionen mit hochfunktionalisierten Elektrophilen.

Kupfer- und Zinkorganyle sind beliebte Reagentien in der organischen Synthese. Sie vereinigen eine hohe Reaktionsfähigkeit mit großer Selektivität für organische Reaktionen. Durch den kovalenten Charakter ihrer Kohlenstoff-Metall-Bindung zeigen sie häufig Regio-, Stereo- und Chemoselektivität<sup>[1-7]</sup>.

Die Geschichte der zinkorganischen Chemie begann 1849 mit den Arbeiten FRANKLANDS<sup>[8]</sup> an der Philipps-Universität in Marburg. Bei Versuchen zur Synthese von Ethylradikalen entdeckte er, dass bei Erwärmung von Ethyliodid mit Zinkpulver pyrophores Diethylzink entsteht. Während das Reaktionsverhalten der Zinkorganyle bis 1880 bereits umfangreich untersucht worden war, erlangten zu Beginn des 20. Jahrhunderts Magnesiumorganyle infolge ihrer höheren Reaktivität große Bedeutung<sup>[9]</sup>.

In den letzten zehn Jahren haben Zinkorganyle wieder eine breite Anwendung in der Synthese hochfunktionalisierter organischer Verbindungen durch die Arbeiten von KNOCHEL<sup>[6]</sup> gefunden. Eine besondere Reaktivität besitzen gemischte Zn-Cu-Komplexe  $\text{RCu(CN)ZnX}$ <sup>[7]</sup>.

Die erste kupferorganische Verbindung wurde von BÖTTGER<sup>[10]</sup> im Jahre 1859 synthetisiert. Er beobachtete beim Einleiten von Leuchtgas in eine ammoniakalische Kupfer(I)-Lösung die Bildung eines explosiven roten Niederschlags von Kupferacetylid.

Heute spielen Organocuprate  $\text{RR}'\text{CuM}$  ( $\text{M} = \text{Li}, \text{MgX}$ ) eine besondere Rolle in der organischen Chemie. Die Cyanocuprate  $\text{R}_2\text{CuLi}\cdot\text{LiCN}$  wurden seit 1985 von LIPSHUTZ in vielen organischen

Reaktionen und Synthesen von Naturstoffen erfolgreich verwendet<sup>[11, 12]</sup>. Die Struktur der Cyanocuprate wurde viele Jahre kontrovers diskutiert. Die Ursache dafür war die gute Löslichkeit der Verbindungen, so dass es zunächst nicht gelang, Kristalle für Röntgenstrukturanalysen zu züchten. 1998 wurde die erste Kristallstruktur eines Cyanocuprats publiziert<sup>[13]</sup> und 2000 durch <sup>1</sup>H,<sup>6</sup>Li-HOESY-Spektren bestätigt<sup>[14]</sup>.

Die metallorganischen Reagentien werden gewöhnlich in situ dargestellt und in einer Folgereaktion sofort konvertiert. Die Isolierung reiner Kupfer(I)-Organyle R<sub>2</sub>Cu ist schwierig. Erstens sind die Kupfer(I)-Verbindungen termisch instabil, zweitens haben sie eine Tendenz zur Bildung von Komplexen mit den bei ihrer Bildung entstehenden Nebenprodukten LiX oder mit der Ausgangsverbindung CuX.

Die Darstellung der Kupfer- und Zinkorganyle erfolgt heute gewöhnlich durch die klassischen Syntheseprozesse wie Metallierung und Transmetallierung.



Eine Alternative zu diesen Präparationsmethoden stellt die Elektrosynthese metallorganischer Verbindungen dar. Übersichten zur Elektrosynthese von Organometallverbindungen wurden von LEHMKUHL<sup>[15]</sup>, TUCK<sup>[16]</sup>, BATTAGLINI et al.<sup>[17]</sup>, PERICHON et al.<sup>[18]</sup> und SOUSA et al.<sup>[19]</sup> publiziert.

Die elektrochemische Darstellung hat gegenüber den klassischen Synthesemethoden verschiedene Vorteile. So lassen sich Organometallverbindungen durch elektrochemische Direktsynthese unmittelbar aus den entsprechenden Metallen und geeigneten organischen Substanzen darstellen. In nur wenigen Synthesemethoden in der anorganischen und metallorganischen Chemie werden Metalle als Ausgangsstoff eingesetzt. Grignard-Reagentien RMgX und die Frankland-Synthese zur Bildung von Organozinkhalogeniden RZnX sind die bekanntesten Beispiele. Hier werden Metalle zur Spaltung starker chemischer Bindungen genutzt.

Die Elektrolyse ist eine direkte und einfache Methode zur Reduktion und Oxidation. Die Elektronenübertragung erfolgt ohne Verwendung von zusätzlichen Redox-Reagentien. Dagegen ist

bei chemischen Redox-Reaktionen die Verwendung verschiedener Agentien erforderlich, die dem jeweiligen Redox-Prozeß angepaßt werden müssen. Der wichtigste Vorteil elektrochemischer Synthesemethoden gegenüber klassischen chemischen Reaktionen ist die Möglichkeit zur Steuerung der Reaktion durch Kontrolle des Elektrodenpotentials. Der Potentialbereich kann in kathodischer und anodischer Richtung weit ausgedehnt werden, wodurch sich die Elektrosynthese als sehr leistungsfähige Redox-Methode erweist. Durch zusätzliche Anwendung elektroanalytischer Methoden wie Cyclovoltammetrie, Polarographie oder Voltammetrie an der rotierenden Scheibenelektrode wird die Charakterisierung des Mechanismus der präparativen Elektrosynthesen möglich.

Eine weitere Vorteil der elektrochemischen Synthese ist normalerweise die Abwesenheit reaktionsfähiger Nebenprodukte. Bei Verwendung von chemischen Redox-Reagentien wandelt sich das Oxidans in eine reduzierte Form, die eine Folgereaktion verursachen kann. Das verwendete Redox-Reagenz kann auch unerwünschte Eigenschaften wie Acidität oder Basizität besitzen und deswegen an einer Folgereaktion mit Protonenübertragung teilnehmen. Selbst wenn ein Reagens-Endprodukt keine Nebenreaktionen verursacht, kann es eine Isolierung und Charakterisierung der erwünschten Produkte erschweren. Die Durchführung von Elektrosynthesen kann aber auch mit einigen Nachteilen verbunden sein. Zur Sicherung der Leitfähigkeit ist meist die Verwendung eines Grundelektrolyten notwendig, deren Abtrennung von den gewünschten Syntheseprodukten häufig Schwierigkeiten verursacht. Um eine hinreichende Löslichkeit der Leitsalze zu erhalten, werden gewöhnlich stark polare Lösemittel verwendet. Diese Solventien stabilisieren bei der elektrochemischen Synthese metallorganischer Verbindungen oft die entstehenden Spezies durch Komplexbildung.

Für die elektrochemische Synthese metallorganischer Verbindungen wurden in der vorliegenden Arbeit Nitrile ausgewählt, weil organische Nitrile ( $\text{RR}'\text{R}''\text{CC}\equiv\text{N}$ ) als wichtige Intermediate in der Synthese von Naturstoffen und biologisch aktiven Substanzen fungieren<sup>[20-23]</sup>.

Anorganische Verbindungen mit Cyanogruppen, wie z.B.  $\text{LiCN}$  und  $\text{CuCN}$  spielen ebenfalls eine wichtige Rolle in der organischen Synthesechemie. Ferner wurden Nitrile in der Elektrosynthese von organischen Verbindungen<sup>[24, 25]</sup> und Metallkomplexen<sup>[26, 27]</sup> eingesetzt.

Cyanocarbanionen sind seit über 100 Jahren bekannt und haben für die organische Chemie eine große Bedeutung. Ihr Einsatz für die organische Synthese wird in einer Reihe von Monographien behandelt<sup>[28, 29]</sup>.

Bereits 1888 untersuchten von MEYER und Mitarbeiter die Einwirkung von Natrium auf Propionitril<sup>[30,31]</sup> und Acetonitril<sup>[32]</sup>.

ZIEGLER berichtete 1932 über Litiumderivate aliphatischer Nitrile<sup>[33]</sup>, zur selben Zeit publizierte IVANOV analoge Magnesiumderivate<sup>[34]</sup>.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit bestand in der elektrochemischen Direktsynthese und Charakterisierung von Organonitrilkupferkomplexen aus metallischem Kupfer in Gegenwart CH-acider Nitrile. Die Verwendung von Nitrilen mit verschiedenen pKa-Werten sollte zu Kupfer(I)-Komplexen mit unterschiedlichen Strukturen führen. Besonders erwarten wurden Komplexe mit einer Kupfer-Kohlenstoff-Bindung - metallorganische Verbindungen.

Ferner sollte der Einfluss des Leitelektrolyten auf die Struktur elektrochemisch erzeugter Verbindungen untersucht werden.

Schließlich sollten Organonitrilzinkkomplexe durch elektrochemische Direktsynthese hergestellt und der Einfluss des Kations auf Struktur der Organonitrilmetallkomplexe studiert werden.