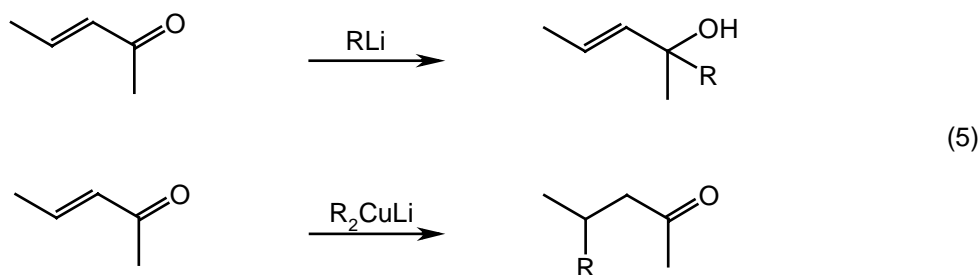


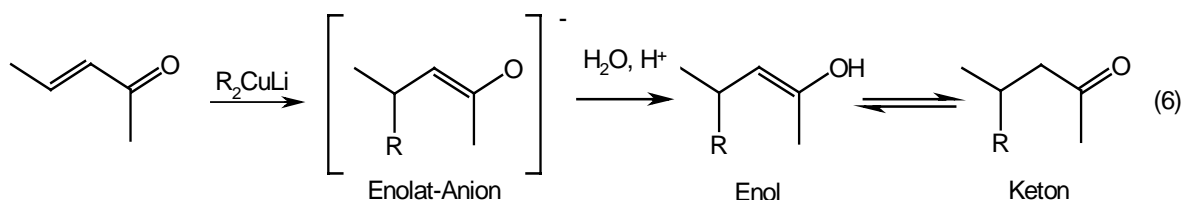
## 2 Theoretischer Teil

### 2.1 Die Bedeutung kupfer- und zinkorganischer Verbindungen in der organischen Synthese

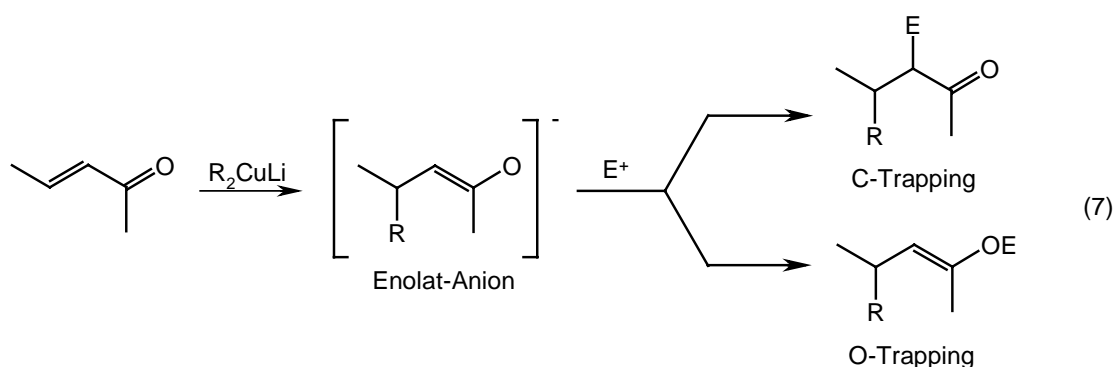
Kupferorganische Reagentien werden in der organischen Synthese gewöhnlich als Monokupferverbindungen  $\text{RCu}$  oder als Cuprate  $\text{R}_2\text{CuM}$  ( $\text{M} = \text{Li}$  oder  $\text{MgX}$ ) verwendet. Sie haben in der Synthesechemie inzwischen die weit verbreiteten lithiumorganischen Reagentien abgelöst, beispielsweise bei Additionsreaktionen an  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Carbonyle. Die Verwendung von Lithiumorganylen führt zur 1,2-Addition, während es beim Einsatz von Cupraten zur 1,4- oder konjugierten Addition kommt (Schema 5). Bei mehrfach ungesättigten Verbindungen können auch 1,6- oder 1,8-Additionen ablaufen<sup>[35-41]</sup>:



Das Zwischenprodukt bei der Reaktion von kupferorganischen Reagentien mit  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Carbonylen ist ein Enolat-Anion, das sich im sauren Medium in ein Enol verwandelt, was infolge der Keto-Enol-Tautomerie zum Keton führt (Reaktion 6):



Die konjugierte Addition gefolgt von einer Alkylierung stellt eine nützliche Sequenz zur Dialkylierung  $\alpha,\beta$ -ungesättigter Aldehyde und Ketone dar. Die Reaktion läuft regioselektiv und führt zur C- oder O-Alkylierung (Reaktion 7).



Die Verwendung von Organocupraten in diesem Syntheseprinzip wurde für die Herstellung vieler Naturstoffe und biologisch aktiver Verbindungen wie Steroide, Terpenoide, Prostaglandine, Lactone und  $\beta$ -Lactame genutzt<sup>[1]</sup>.

Organokupferverbindungen sind auch in Substitutionsreaktionen verwendbar<sup>[1, 3, 42-55]</sup>.

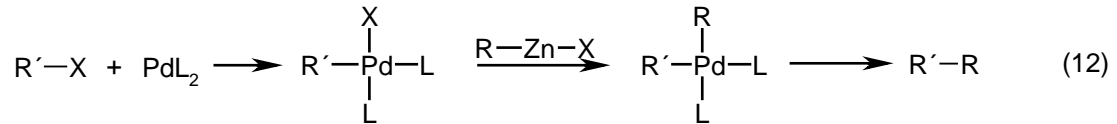


Die Gruppierung R kann dabei ein primärer Alkyl-, Allyl-, Benzyl-, Vinyl- oder Allenyl-Rest sein, sie kann auch solche Gruppierungen wie COR, COOR, CONR<sub>2</sub> enthalten. R' kann eine primäre Alkyl-, Vinyl-, Allyl- oder Arylgruppe sein. Organokupferspezies vom Typ R'<sub>2</sub>CuLi·PBu<sub>3</sub>, PhS(R')CuLi, R'<sub>2</sub>Cu(CN)Li<sub>2</sub> erlauben Kupplungsreaktionen mit Verbindungen, bei denen R sekundäre oder tertiäre Gruppierungen sind. Organokupferverbindungen sind gegenüber Grignard-Reagentien in Substitutionsreaktionen vorteilhafter einsetzbar, weil die Reaktion mit Kupferorganyle höhere Ausbeuten liefert. Außerdem reagieren Grignardverbindungen mit C=O-Gruppen. Deswegen können sie nicht für Reaktionen von substituierten Halogenverbindungen, die Carbonyl-, Ester- oder Amid-Gruppierungen enthalten, verwendet werden.

Infolge des kovalenten Charakters der Zn-C-Bindung fanden Zinkorganyle in den ersten 100 Jahren nach ihrer Entdeckung fast keine Verwendung. Organozinkverbindungen sind weniger reaktionsfähig in bezug auf Elektrophile als Grignard-Spezies. Praktische Anwendung haben sie nur in der Reformatsky-Reaktion<sup>[56]</sup> erlangt (Reaktion 9).

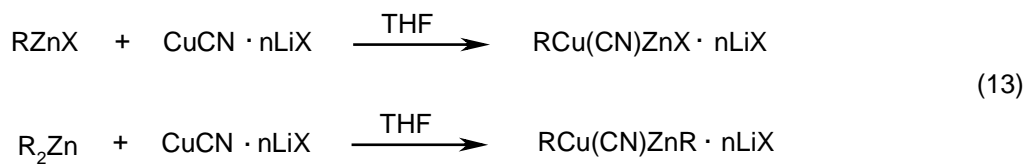


NEGISHI gelang die Transmetallierung von Pd-Derivaten mit Zinkorganyle. Durch nachfolgende reduktive Eliminierung wurden verschiedene Kreuzkupplungsprodukte dargestellt<sup>[81-91]</sup>:

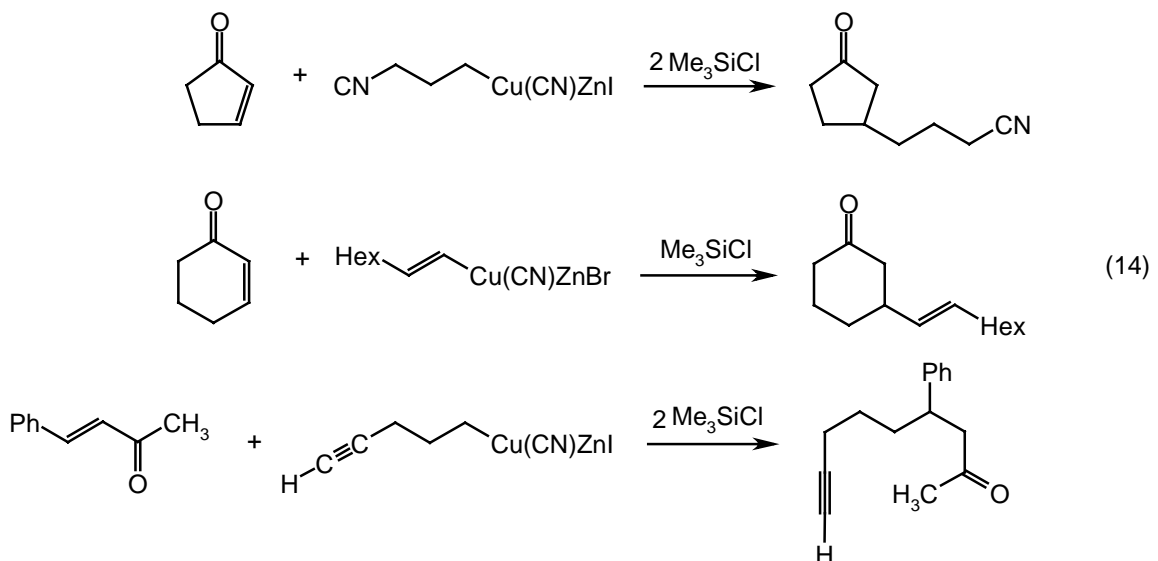


## 2.2 Anwendungen gemischter Zn-Cu-organischer Verbindungen

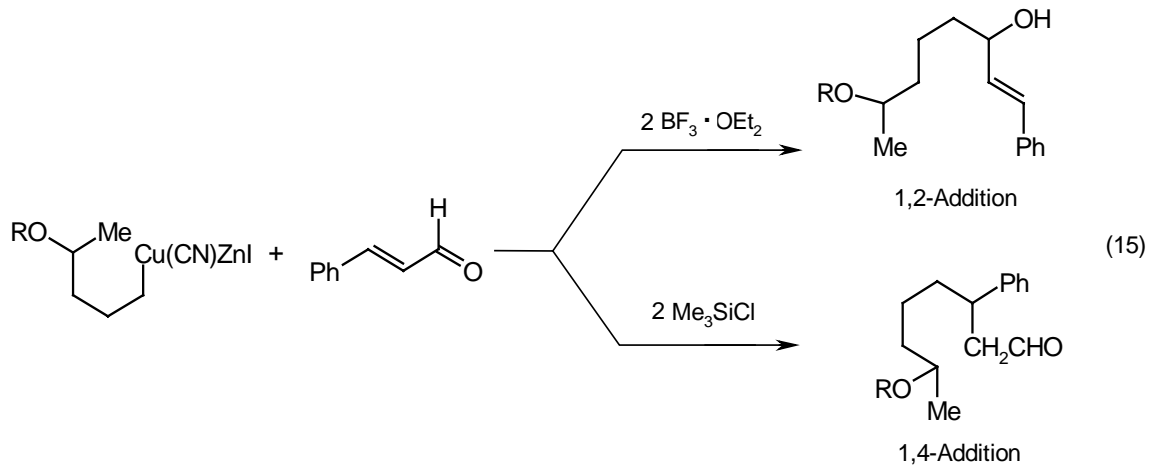
Die häufig benutzte Reaktion zwischen Zinkorganyle und in THF löslichen Kupfersalzen  $\text{CuCN} \cdot n\text{LiX}$  führt zur Bildung gemischter Zink-Kupfer-Cluster<sup>[61, 70]</sup>. Es sind funktionalisierte metallorganische Verbindungen, die termisch stabil und in bezug auf verschiedene Klassen von Elektrophilen reaktionsfähig sind (Enone, Allylhalogenide, Acylchloride, Aldehyde).



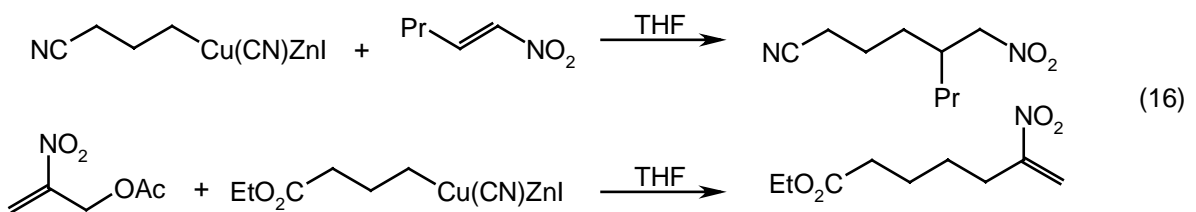
Gemischte zink-kupferorganische Spezies verhalten sich ähnlich wie kupferorganische Reagentien in Additionsreaktionen  $\alpha,\beta$ -ungesättigter Carbonylverbindungen und führen zu konjugierten Additionsprodukten<sup>[62, 70, 92]</sup>. Vorteilhaft ist aber bei Zink-Kupfer-Organyle ihre höhere Funktionalisierbarkeit:



Katalysatoren können in Additionsreaktionen die Reaktionsrichtung bestimmen. Die Reaktion von funktionalisierten Kupfer-Zink-Reagentien mit Zimtaldehyd führt zur 1,2-Addition bei der Verwendung von 2 Äquivalenten  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  und zur konjugierten Addition bei Verwendung von  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  als Katalysator<sup>[93]</sup> (Schema 15).

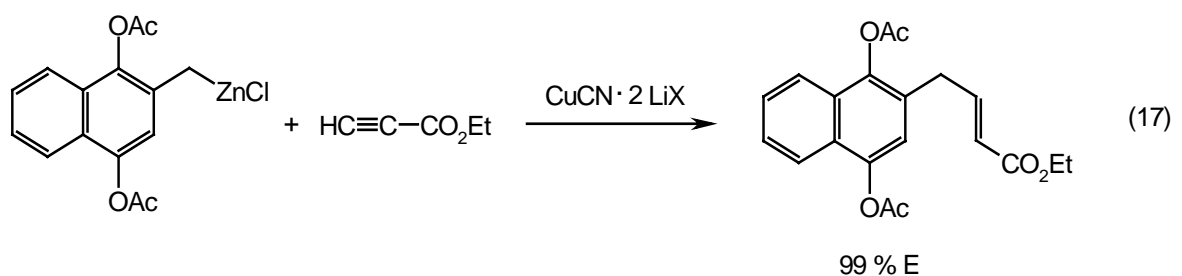


Die Additionsreaktion zink-kupfer-organischer Reagentien an Nitroolefine ist eine effektive Methode, funktionalisierte Nitroverbindungen in hoher Ausbeute zu erhalten<sup>[94-96]</sup>:

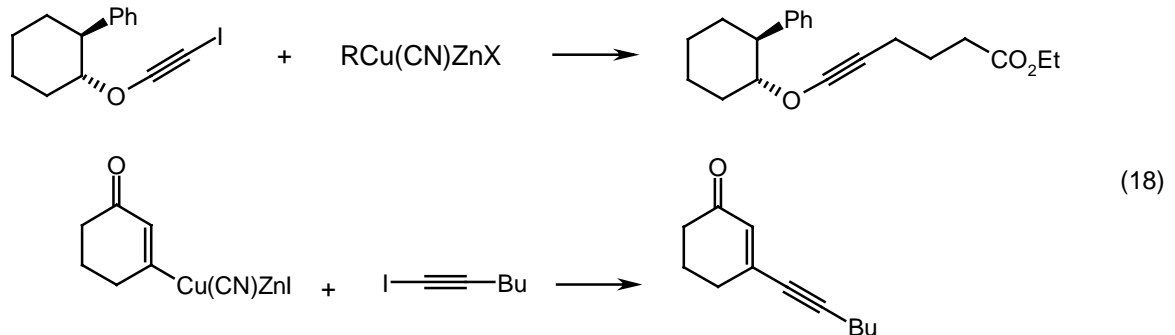


Die analoge Reaktion von Nitroolefinen mit Lithium- und Magnesiumcupraten führt zur Bildung von Nebenprodukten.

Zink-Kupfer-Organyle können leicht an Dreifachbindungen addiert werden. Bei der Reaktion mit Propinsäureethylester entstehen (E)-ungesättigte Ester<sup>[97, 98]</sup>:



Zink-Kupfer-Reagentien beteiligen sich auch an Substitutionsreaktionen. Auf diesem Wege gelingt die Synthese polyfunktionalisierter Alkine<sup>[64, 99, 100]</sup>:



Zur Optimierung der durch Organokupfer- und Organozinkverbindungen katalysierten Synthesen sind Kenntnisse über die Reaktivität der Metallintermediate und die ablaufenden Reaktionsmechanismen von Interesse.

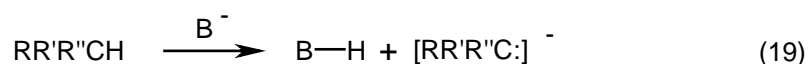
### 2.3 Cyanocarbanionen

Die große Bedeutung metallorganischer Verbindungen für die organische Synthesechemie hat verschiedene neue Darstellungsvarianten dieser Substanzklasse initiiert. Ein Vorteil der Elektrosynthese gegenüber traditionellen chemischen Reaktionen ist die räumliche Trennung von Oxidations- und Reduktionsprozeß. Notwendigerweise müssen für eine erfolgreiche elektrochemische Synthese die in der Reduktionsreaktion gebildeten sowie die im Oxidationsprozeß generierten Produkte mindestens bis zu ihrem Zusammentreffen in der Elektrolytlösung stabil sein.

Bei der elektrochemischen Reduktion werden Radikalanionen, Radikale oder Carbanionen gebildet. Die Carbanionen verfügen über ein freies Elektronenpaar und haben somit basischen Charakter.

Die Stabilität des Carbanions ist mit der Stärke der konjugierten Säure verknüpft. Je größer die Acidität der Verbindung ist, um so schwächer ist die konjugierte Base.

Elektronenakzeptorgruppen bewirken eine zunehmende Acidität benachbarter C-H-Bindungen. Zwei oder drei Elektronenakzeptorgruppen, die an einem Kohlenstoffatom gebunden sind, aktivieren den Wasserstoffatom noch stärker. Solche Substanzen können  $\alpha$ -Wasserstoff abstrahieren und stabile Carbanionen bilden:



Die auf diese Weise entstandenen Carbanionen gehen nucleophile Substitutionsreaktionen und Additionsreaktionen ein.

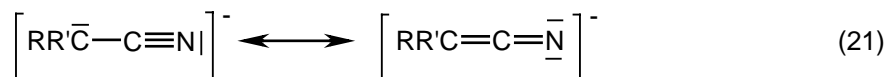
Besonders stabil sind Carbanionen mit einer Doppel- oder Dreifachbindung in  $\alpha$ -Stellung zu dem Zentrum des Carbanions. In diesem Fall ist das Carbanion resonanzstabilisiert.



Die Stabilität von Carbanionen, bei denen das Carbanionenzentrum über konjugierte Mehrfachbindungen zu Sauerstoff oder Stickstoff verfügt, wird durch diese im Vergleich zum Kohlenstoff elektronegativeren Heteroatome vergrößert.

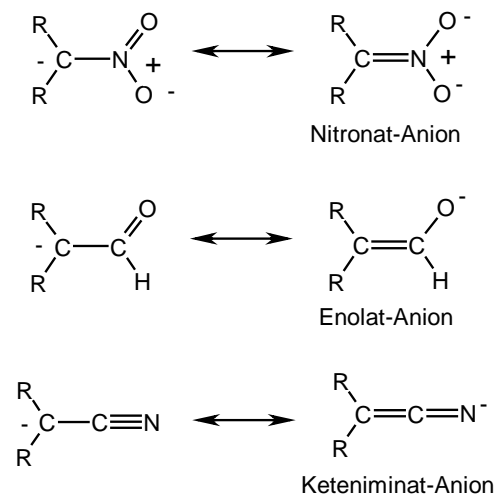
Spektralphotometrische Messungen in DMSO haben gezeigt, dass der Einfluß einer Elektronenakzeptorgruppe in der Reihe  $\text{NO}_2 > \text{RCO} > \text{RSO}_2 > \text{CN}$  sinkt<sup>[101]</sup>.

Cyanocarbanionen wurden in den letzten 20 Jahren sowohl durch NMR-spektroskopische Messungen<sup>[102]</sup> und Röntgenstrukturanalysen<sup>[103-111]</sup> als auch durch quantenchemische Berechnungen<sup>[112-115]</sup> eingehend charakterisiert. Eine zentrale Rolle spielt die Mesomeriestabilisierung der Cyanoanionen als Ketenimin.

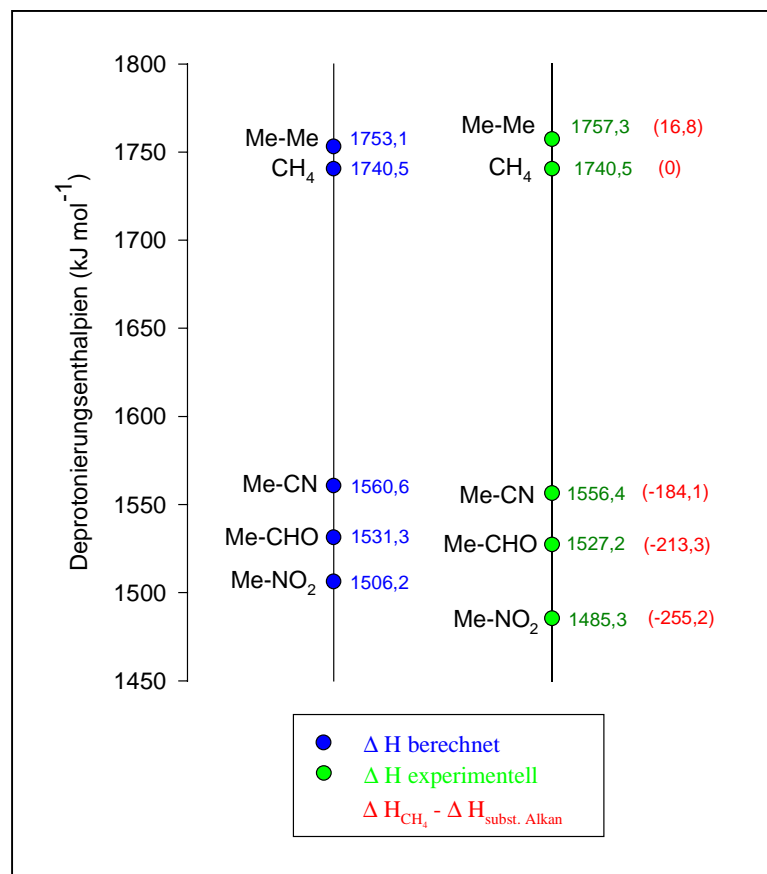


Es können aber auch andere Gruppierungen mit stark elektronenziehender Wirkung CH-Acidität verursachen. Hier sind vor allem Nitro- und Carbonylgruppen zu nennen.

Obwohl die Stabilisierung der Carbanionen von Nitroverbindungen, Carbonylen und Nitrilen auf den gleichen Mechanismus zurückgeführt werden kann - die Ladungsdichte ist jeweils am Heteroatom als dem Ort größter Elektronegativität am höchsten - sind die Aciditäten dieser Substanzklassen unterschiedlich (Abb. 1).



(22)



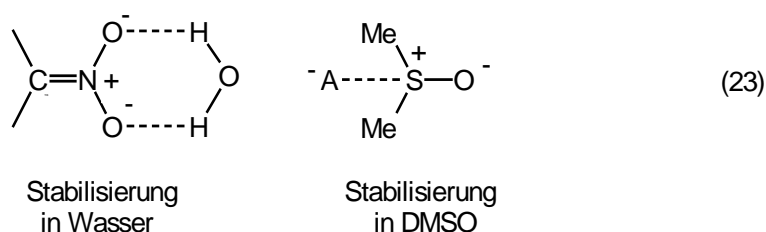
**Abb.1** Deprotonierungsenthalpien substituierter Alkane in der Gasphase (aus [112] entnommen und in kJ mol<sup>-1</sup> umgerechnet)

Die pKa-Werte von Carbonylen und Nitroverbindungen sind in DMSO wesentlich höher als in Wasser, dagegen unterscheiden sich die pKa-Werte von Cyanoverbindungen in DMSO und H<sub>2</sub>O kaum (Tabelle 1)<sup>[116, 117]</sup>.

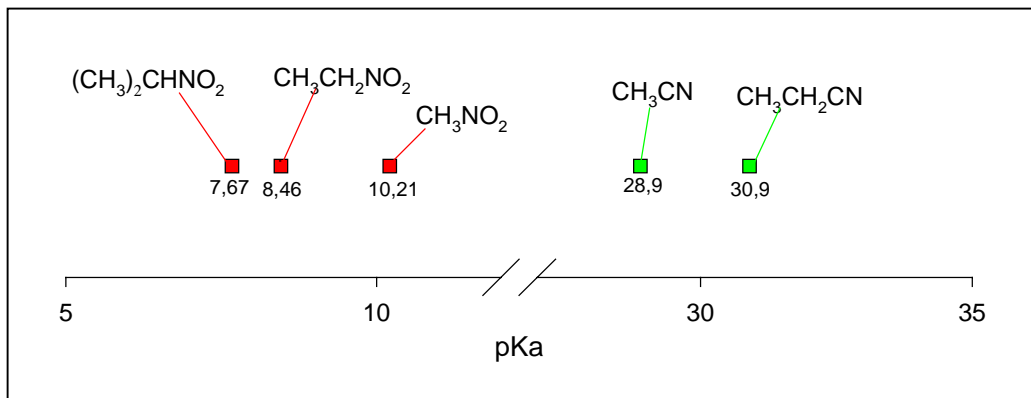
**Tabelle 1** pKa-Werte einiger Nitro-, Carbonyl- und Cyanoverbindungen in DMSO und Wasser

CH-Säure	pKa (DMSO)	pKa (H <sub>2</sub> O)	ΔpKa
CH <sub>3</sub> NO <sub>2</sub>	17,2	10,2	7,0
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> NO <sub>2</sub>	16,7	8,5	8,2
CH <sub>2</sub> (NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	6,6	4	2,4
C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> NO <sub>2</sub>	17,9	9,1	8,8
CH <sub>2</sub> (COCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	13,4	9	4,4
CH(COCH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	8,9	6	2,9
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CO <sub>2</sub> H	11,0	4,2	6,8
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> COCH <sub>3</sub>	24,7	17,7	7,0
CH <sub>3</sub> CN	31,3	28,9	2,4
CH <sub>2</sub> (CN) <sub>2</sub>	11,0	11,0	0
9-CN-Fluoren	8,4	10,4	-2,0

Wasser kann sowohl als Protonendonor als auch als Protonenakzeptor fungieren. Es bildet Wasserstoffbrückenbindungen mit Carbonyl- und Nitrocarbanionen aus, wobei die negative Ladung im wesentlichen am Sauerstoffatom lokalisiert ist. Dagegen kann DMSO nur als Protonenakzeptor wirken und kann nicht mit Hilfe von Wasserstoffbrückenbindungen die Carbanionen stabilisieren. Aus diesem Grunde sind Carbonyl- und Nitrocarbanionen mit einer lokalisierten negativen Ladung am Heteroatom besser durch Wasser als DMSO stabilisierbar und besitzen in Wasser eine höhere Acidität als in DMSO.



Cyanocarbanionen zeigen keine Neigung zur Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen. Wahrscheinlich ist die negative Ladung in Cyanocarbanionen nicht am Stickstoffatom der Cyanogruppe lokalisiert. Hierfür sprechen die in DMSO und in Wasser sehr ähnlichen pKa-Werte. Ebenso zeigt sich beim Vergleich der pKa-Werte von Nitroverbindungen und Nitrilen eine Änderung der pKa-Werte bei Nitroalkanen und Cyanoalkanen.



**Abb. 2** pKa-Werte von Nitro- und Cyanoalkanen (in  $\text{H}_2\text{O}$ )

Die Zunahme der Kettenlänge in Cyanoalkanen verursacht eine Verringerung der Acidität. Das ist verständlich, weil die Alkylgruppen aufgrund ihres +I-Effekts eine elektronendrückende Wirkung zeigen und die Carbanionen destabilisieren. Für Nitroalkane ist die Reihenfolge der pKa-Änderung bei der Vergrößerung der Alkylkette umgekehrt. Ursache ist die geringe negative Ladungsdichte am Kohlenstoffatom von Nitronat-Anionen.

Die zwei oben genannten Unterschiede in den Aciditätseigenschaften von Cyanoverbindungen im Vergleich zu Carbonyl- und Nitroverbindungen legen die Vermutung einer unterschiedlichen Stabilisierung von Cyanocarbanionen einerseits und von Carbonyl- und Nitrocarbanionen andererseits nahe.

Deswegen wäre es interessant, bei der Erörterung der verschiedenen Aspekte der Struktur und Reaktionsfähigkeit von Cyanocarbanionen einen Vergleich mit analogen Carbonylen und Nitroverbindungen vorzunehmen.

Unter der Annahme, dass der größte Teil des Cyanoanions als mesomeriestabilisiertes Ketenimin vorliegt, werden von WIBERG<sup>[112]</sup> folgende Bedingungen diskutiert:

Durch die Verschiebung der Elektronendichte innerhalb des Carbanions kommt es zu einer Strukturänderung, der C-C-Bindungsabstand zwischen der Cyanogruppe und dem organischen Rest sollte verkürzt werden, der C-N-Abstand in der Cyanogruppe hingegen aufgeweitet sein. Die Änderung der Hybridisierung wird außerdem eine räumliche Umorientierung von der ursprünglich tetraedrischen Struktur in Richtung planarer Anordnung bewirken.

Das Anion mit Ketiminstruktur verfügt über eine hohe Elektronendichte am Stickstoff. In den salzartig aufgebauten Verbindungen wird eine starke Wechselwirkung zwischen dem Stickstoffatom und dem Gegenkation auftreten. Außerdem sollte es in protischen Lösemitteln zur Ausbildung von Wasserstoff-Brückenbindungen kommen.

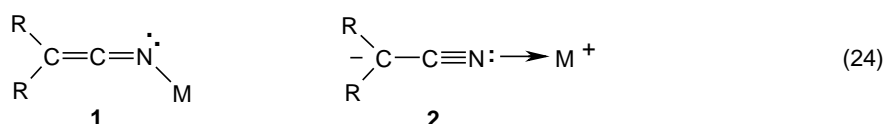
### 2.3.1 Strukturen von Nitrilcarbanionen

Das Interesse am Aufbau von Nitrilcarbanionen verdeutlichen mehrere in den vergangenen Jahrzehnten von verschiedenen Arbeitsgruppen publizierte Röntgenstrukturuntersuchungen von Lithiumnitrilen<sup>[103-107, 109-111, 118]</sup>.

In Organonitril-Lithium-Verbindungen ist die Bindung zwischen dem Lithiumion und dem Carbanion wegen der geringeren Elektronegativität des Lithiums im Vergleich zu Mg, Cu oder Zn polar. Organometall-Intermediate liegen in Lösemitteln als Ionenpaare vor. Es ist daher zu vermuten, dass im Falle von Lithiumverbindungen die Struktur der Carbanionen im Festkörper auch die Situation in Lösung annähernd richtig widerspiegelt.

Obwohl durch die Ergebnisse quantenchemischer Rechnungen und von NMR-Untersuchungen der Cyanocarbanionen und wie Reaktionen von Cyanocarbanionen mit Elektrophilen ergaben, nur eine geringe Ladungsübertragung vom Carbanionen-Kohlenstoffatom zum elektronegativeren Stickstoffatom der Cyanogruppe erwartet wurde, zeigen fast alle durch Röntgenstrukturanalyse untersuchten Organonitril-Lithium-Verbindungen eine Wechselwirkung zwischen dem Lithiumatom und dem Stickstoffatom der Cyanogruppe. Lithiumnitrile können somit als Ketenimine aufgefaßt werden.

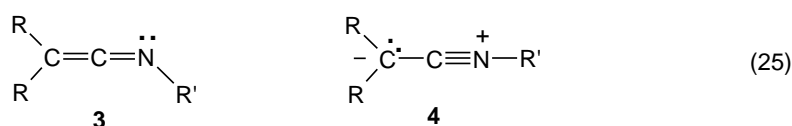
Die negative Ladung in Carbonitrilen wird durch die Delokalisierung der Elektronendichte stabilisiert, wie sie durch die Keteniminform **1** (Schema **24**) dargestellt wird. Es erscheint daher sinnvoll, die Strukturen von Ketenimininen mit den Strukturen der Lithiumnitrile zu vergleichen.



Die folgenden Strukturcharakteristika sind für Ketenimine **3** (Schema **25**) typisch<sup>[119]</sup>:

- Der C=C Bindungsabstand entspricht einer Doppelbindung zwischen sp<sup>2</sup>-hybridisierten Kohlenstoffatomen (134 pm).

- Die Bindungslänge der C=N-Bindung ist etwas kürzer als die Doppelbindung zwischen einem sp<sup>2</sup>-hybridisierten Kohlenstoffatom und Stickstoff (128 pm) und liegt je nach Verbindung zwischen 119 und 124 ppm.
- Die Bindungswinkel < CNC zwischen der Keteniminstruktur und dem Kohlenstoffatom des Substituenten R' am Stickstoff sind nicht linear und betragen je nach Verbindung 121,4-124,6°. Die gewinkelte Struktur kann durch die Ähnlichkeit von Keteniminen mit Allenen erklärt werden<sup>[120]</sup>, bei denen ein Substituent durch ein freies Elektronenpaar ersetzt ist.

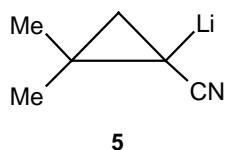


Ausnahmen von dieser Reihe sind die Ketenimine mit R = CH<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>, bzw. PhSO<sub>2</sub>, bei denen die CN-Abstände mit 114,8-116,5 pm in Übereinstimmung mit den für C≡N-Dreifachbindungen üblichen Bindungsabständen sind<sup>[119]</sup>. Der Bindungswinkel < CCN beträgt 177-180° und der Bindungswinkel < CNR' beträgt 170,6-180,0°. Diesen Substanzen wird die Struktur von Nitriliumsalzen zugeschrieben<sup>[120]</sup>:



Organonitril-Lithium-Verbindungen, deren Struktur durch Formel **2** (Schema **24**) wiedergegeben werden kann, zeigen eine stärkere strukturelle Ähnlichkeiten mit Nitriliumsalzen als mit klassischen Keteniminen. Das Kohlenstoffatom, das als Carbanionenzentrum in Organonitril-Lithium-Verbindungen dient, ist nicht mehr tetraedrisch, sondern planar, was für eine sp<sup>2</sup>-Hybridisierung spricht. Die C-C-Bindungslänge zwischen dem Carbanionenzentrum und der Cyanogruppe C-C≡N beträgt in allen bekannten Organonitril-Lithium-Verbindungen 138-140 ppm, was zwischen den charakteristischen Bindungslängen für eine Csp<sup>3</sup>-Csp-Bindung (146 ppm) und Csp<sup>2</sup>=Csp<sup>2</sup>-Bindung (134 ppm) liegt. Die C≡N-Bindungslänge organischer Verbindungen beträgt normalerweise 115 ppm, die der C=N-Bindung 128 ppm. In lithiierten Nitrilen werden sehr kurze C≡N-Bindungslängen zwischen 114,4 und 117,8 ppm beobachtet. Die Winkel < NCC sind in diesen Verbindungen fast linear (177,3-179,5°).

Es gibt auch ein Beispiel einer echten metallorganischen Organonitril-Lithium-Verbindung<sup>[105]</sup>. Die Struktur von 1-Cyano-cyclopropyllithium (**5**)<sup>[105]</sup> unterscheidet sich wesentlich von denen anderer

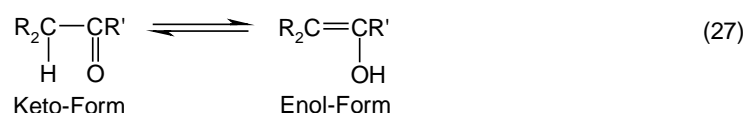


Lithiumnitrile. Die CCN-Gruppierung in Verbindung (**5**) ist nicht linear aufgebaut. Der Bindungswinkel beträgt  $\angle \text{NCC} = 172,3^\circ$ . Die Cyanogruppe weicht von der Cyclopropylebene um  $57,6^\circ$  ab, das anionische Kohlenstoffatom bleibt tetraedrisch. Der Cyclopropylring erlaubt keine Hybridisierungs- und Strukturänderungen am carbanionischen Kohlenstoffatom, und dementsprechend kann keine Ladungsübertragung stattfinden. Demnach ist eine Cyanogruppe mit einer negativen Ladung auch dann stabilisiert, wenn das anionische  $\alpha$ -Kohlenstoffatom eine tetraedrische Koordination aufweist. Der Li-C-Abstand von 214,3 pm spricht für eine Li-C-Wechselwirkung, es liegt eine metallorganische Gruppierung vor. Trotzdem tritt in der Verbindung (**5**) eine intermolekulare Lithium-Stickstoff-Wechselwirkung auf. Die Verbindung liegt polymer vor.

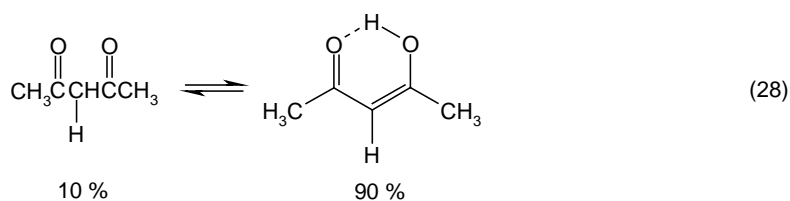
Dieses Beispiel zeigt, dass, obwohl keteniminartige Strukturen **2** (Schema **24**) für Organonitril-lithium-Verbindungen charakteristisch sind, einige Cyanocarbanionen auch metallorganische Verbindungen bilden können.

### 2.3.2 CH-acide Verbindungen in der Elektrosynthese

CH-acide Verbindungen verfügen häufig über eine Carbonylgruppe in  $\alpha$ -Stellung zu einer CH- oder  $\text{CH}_2$ -Gruppe, die die Ursache für deren leichte Deprotonierung ist. Das bekannteste Beispiel ist die Keto-Enol-Tautomerie.



In der Regel überwiegt bei einfachen Aldehyden und Ketonen die Keto-Form. Für Acetessigester liegen im Gleichgewicht 92,5 % in der Keto-Form und 7,5 % in der Enol-Form vor. Der Enolgehalt des Acetons beträgt hingegen nur  $2,5 \cdot 10^{-4} \%$ . Bei  $\beta$ -Diketonen überwiegt die Enol-Form.

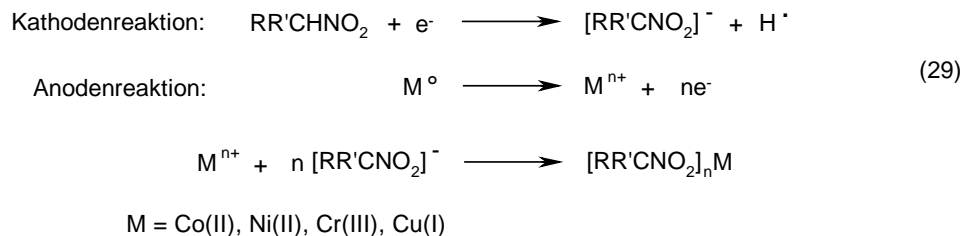


Die Ursache dafür ist die Fähigkeit der  $\beta$ -Diketone zur Bildung konjugierter Enole und zur Bildung von Wasserstoffbrücken-Bindungen zwischen enolisierten Ketogruppen und den benachbarten Carbonylgruppen.

Bei der Deprotonierung der Carbonylverbindung tritt ein ambidentes Enolat-Anion auf.

Die stärksten von allen CH-Säuren sind Nitroverbindungen. Ihre CH-Acidität wird durch den starken  $-I$ -Effekt der Nitrogruppe und ihre Fähigkeit zur Stabilisierung konjugierter Carbanionen hervorgerufen.

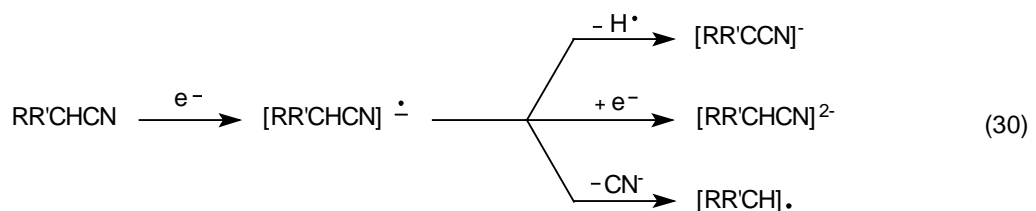
Erstmals nutzten BUCHTIAROV et al.<sup>[121]</sup> die leichte Deprotonierbarkeit von Nitroverbindungen für die elektrochemische Direktsynthese von Nitroalkylmetallorganyle aus Organonitroverbindungen und Metallen.



Das Nitrocarbanion in elektrochemisch erzeugten Metallorganyle liegt in der aci-Form vor. Dafür sprechen IR- und  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren: IR:  $\nu(\text{C}=\text{NO}_2)$   $1650\text{-}1655\text{ cm}^{-1}$ ,  $^1\text{H-NMR}$ ,  $\delta(\text{CH}=\text{NO}_2)$   $6,74\text{-}7,10\text{ ppm}$ .

Die kathodische Reduktion von Organonitrilverbindungen wurde ausführlich in einigen Übersichten beschrieben<sup>[122, 123]</sup>. Der Mechanismus der Reduktion und die entstehenden Produkte sind von der Struktur der Nitrile und von den Elektrolysebedingungen abhängig<sup>[123]</sup>.

Die möglichen Reaktionen, die in Abwesenheit von Protonen stattfinden, werden in Schema 30 vorgestellt.



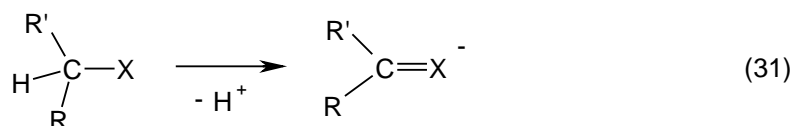
EVANS<sup>[124]</sup> zeigte, dass CH-acide Verbindungen mit  $\text{pK}_a > 6$  nach einem EC-Mechanismus reduziert werden. Der erste Schritt der Reduktion ist die Aufnahme eines Elektrons unter Bildung

eines Radikalanions. Ist das gebildete Radikalanion nicht stabil, wird in einer chemischen Folgereaktion Wasserstoff oder die Cyanogruppe abgespalten. Dieser Mechanismus wurde bei der kathodischen Reduktion von Malonsäuredinitril  $\text{CH}_2(\text{CN})_2$  bei gleichzeitiger anodischer Auflösung einer Kupferanode nachgewiesen<sup>[26, 27]</sup>. Es wurde sowohl die Abspaltung eines Wasserstoffatoms wie auch einer Cyanogruppe beobachtet. Stabile Radikalanionen können ein weiteres Elektron aufnehmen und ein Dianion bilden (Schema 30).

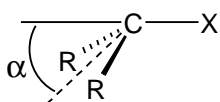
### 2.3.3 Bindungslängen und Bindungsordnung in Carbanionen

WIBERG et al.<sup>[112]</sup> haben quantenchemische Berechnungen zur Acidität und Stabilität von Carbanionen durchgeführt, die durch Nitro-, Carbonyl- oder Cyanogruppen stabilisiert sind.

Die Deprotonierung CH-acider Verbindungen geht mit einer Änderung der Bindungslängen einher<sup>[112]</sup>.



Durch die Ladungsübertragung wird die C-X-Bindung ( $\text{X} = \text{CHO}, \text{NO}_2, \text{CN}$ ) durch Ausbildung einer  $\pi$ -Bindung auf den für Doppelbindungen typischen Abstand verkürzt, gleichzeitig wird die Bindungslänge der Mehrfachbindung in der X-Gruppe vergrößert. Die Rechnungen haben gezeigt, dass die Bindung C-X in Cyanocarbanionen im Vergleich zur Ausgangsverbindung tatsächlich um 0,06-0,07 Å kürzer ist, der Abstand der  $\text{C}\equiv\text{N}$ -Bindung sich jedoch nur um 0,02 Å verlängert. Diese Änderungen sind zwei mal geringer als die Änderungen des Bindungsabstands in analogen Nitro- und Carbonylverbindungen (entsprechend einer Verkürzung der C-X-Bindung um 0,12-0,15 Å und einer Verlängerung der Mehrfachbindung in der X-Gruppe um 0,05-0,06 Å). Die Ursache hierfür ist die geringere Ladungsübertragung vom Carbanionenzentrum zur funktionellen Gruppe durch das  $\pi$ -System in Nitrilen gegenüber Aldehyden und Nitroverbindungen.

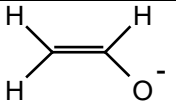
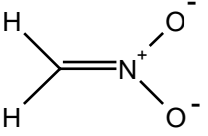
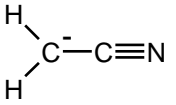
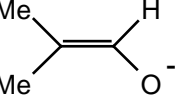
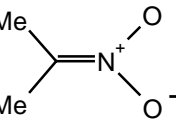
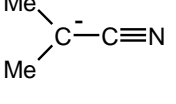
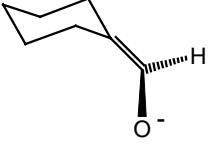
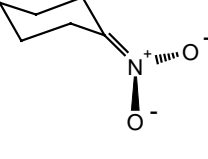
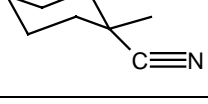


Eine maximale Wechselwirkung der  $\pi$ -Elektronen wird bei planaren Carbanionen erwartet. Die Tetraederstruktur des Carbanions erlaubt keine oder nur eine geringe Ladungsübertragung. Ein Vergleich der Anionen, die durch Deprotonierung aus Acetaldehyd ( $\text{CH}_3\text{CHO}$ ), Nitromethan ( $\text{CH}_3\text{NO}_2$ ) und Acetonitril ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ) gebildet werden können, zeigt, dass die ersten zwei planar sind ( $\alpha = 0^\circ$ ), im Falle des Acetonitrils jedoch eine pyramidale Struktur erwartet wird ( $\alpha = 34^\circ$ ).

Zu den gleichen Ergebnissen gelangten ZIMMERMAN et al.<sup>[115]</sup> in einer späteren Arbeit, in der sie die Energien für die Deformation der Carbanionen berechneten. Wird ein Enolat anion deformiert, bis es um  $40^\circ$  aus der Ebene abweicht, wächst seine Energie um  $10,75 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Die gleiche Abweichung führt bei Nitroverbindungen zur Energieerhöhung um  $6,28 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Werden Cyanocarbanionen bis zur Planarität deformiert, wächst ihre Energie nur um  $2,5 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

**Tabelle 2**

Berechnete Elektronendichten für  $\alpha$ -Kohlenstoff und für Heteroatome in Carbanionen<sup>[115]</sup>

Substanz	Elektronendichte am $\alpha$ -Kohlenstoff	Elektronendichte am Heteroatom
	1,4442	1,6327
	1,4557	1,6501
	1,6893	1,3635
	1,3431	1,6323
	1,2430	1,7158
	1,4917	1,4105
	1,3430	1,6334
	1,3527	1,6470
	1,5312	1,3708

Bei der Einführung von zwei Methylgruppen in ein Molekül (z. B.  $\text{Me}_2\text{C}(\text{H})\text{CHO}$ ;  $\text{Me}_2\text{C}(\text{H})\text{NO}_2$ ;  $\text{Me}_2\text{C}(\text{H})\text{CN}$ ) treten die Nitro- und Carbonylanionen aus der Ebene heraus ( $\alpha = 17,6^\circ$  und  $0,5^\circ$ ), der Winkel für das entsprechende Nitril ist gleich  $39,3^\circ$ .

Die Elektronendichten wurden für  $\alpha$ -Kohlenstoff und für Heteroatome in Carbanionen berechnet (Tab. 2)<sup>[115]</sup>.

Die Angaben von ZIMMERMAN<sup>[115]</sup> stimmen mit den Angaben von WIBERG<sup>[112]</sup> überein. WIBERG hatte gefunden, dass die Ladungsverschiebung für Nitrile 0,4 e beträgt und niedriger ist als für die analogen Nitro- und Carbonylverbindungen (0,6 e). Berechnungen der Ladungsverteilung in dem Bindungssystem ergaben, dass beim Acetonitril keine  $\sigma$ -Verschiebung auftritt und die gesamte Ladungsänderung mit der Größe 0,38 e im  $\pi$ -System erfolgt<sup>[112]</sup>.

Beim Übergang der CH-aciden Verbindungen zu deren konjugierten Anionen vergrößert sich die C-C-Bindungsordnung um 0,4 für  $\text{X} = \text{CN}$ , bei  $\text{X} = \text{CHO}$  um 0,6 und um 0,7 für  $\text{X} = \text{NO}_2$ . Die Ladungsübertragung bei der Cyanogruppe beträgt nur 60 % im Vergleich zu den entsprechenden Carbonyl- und Nitroverbindungen. Der Schwerpunkt der negativen Ladung ist das terminale Atom der Gruppe X.

Die Änderungen von Bindungslängen, Bindungsordnungen und Ladungsverschiebungen entsprechen intramolekularen Umorientierungen, die beim Übergang der Verbindungen zu den konjugierten Carbanionen entstanden sind.

#### 2.3.4 Die Inversionsbarriere

Die Deprotonierung von Nitrilen am  $\alpha$ -Kohlenstoffatom geht mit einer sterischen Umorientierung einher. Aus dem  $\text{sp}^3$ -hybridisierten Kohlenstoff entsteht ein  $\text{sp}^2$ -hybridisiertes Carbanion, und es kommt zu einer Verflachung der tetraedrischen Struktur. Die sterische Umorientierung kann durch die Energie der Inversionsbarriere qualifiziert werden.

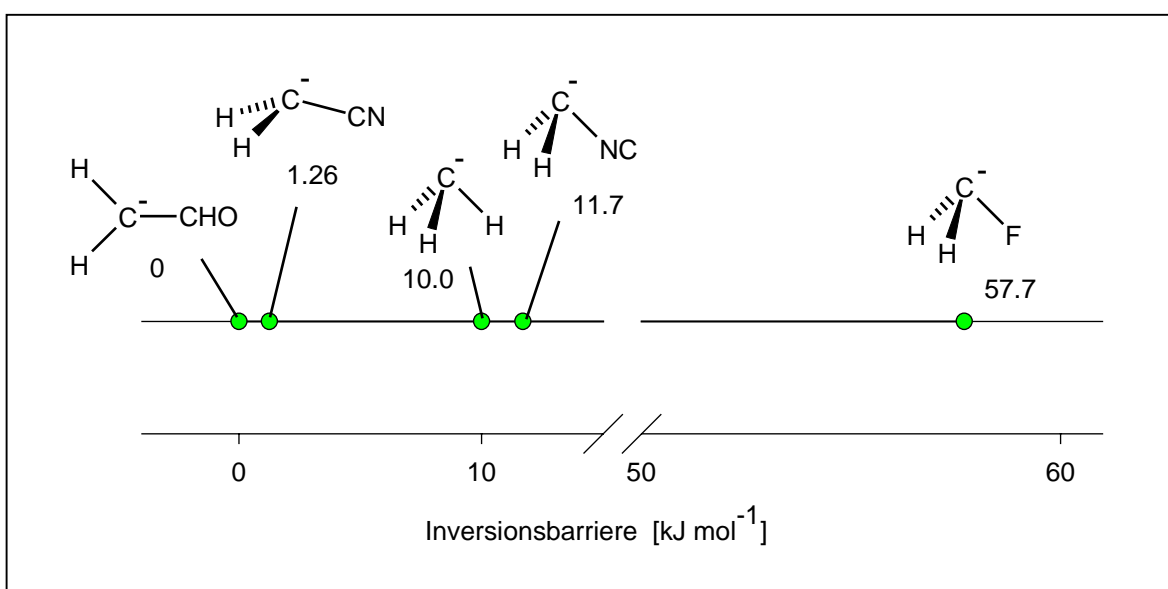
Das  $\text{CH}_2\text{CN}^-$ -Anion hat eine pyramidale Struktur. Die Energie des pyramidalen  $\text{CH}_2\text{CN}^-$  ( $\text{C}_s$ -Symmetrie) ist nur  $1,26 \text{ kJ mol}^{-1}$  niedriger als die Energie der planar Struktur ( $\text{C}_{2v}$ -Symmetrie)<sup>[112,113,115]</sup>. Die gleiche Inversionsbarriere beträgt für das Methylanion  $10,04 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Das bedeutet, dass die Cyanogruppe die Inversionsbarriere erniedrigt.

Die Inversionsbarrieren wurden für eine Reihe von Methylanion-Derivaten berechnet<sup>[113]</sup>. Die Stabilität vergrößert sich in der Reihe  $\text{CH}_2\text{CHO}^-$  (0) <  $\text{CH}_2\text{CN}^-$  (1,26) <  $\text{CH}_3^-$  (10,0) <  $\text{CH}_2\text{NC}^-$  (11,7) <  $\text{CH}_2\text{F}^-$  (57,7  $\text{kJ mol}^{-1}$ ).

Die Deprotonierung einer Verbindung verursacht eine Verzerrung der tetraedrischen Struktur des Carbanionenzentrums. Die Hybridisierung des Carbanionenzentrums verändert sich von  $\text{sp}^3$  (tetraedrisch) zu  $\text{sp}^2$  (planar), was zu einer guten Überlappung von p-Orbitalen des  $\alpha$ -Kohlenstoffatoms mit einem Atom der elektronenziehenden Gruppe führt. Auf diese Weise bildet sich eine Doppelbindung zwischen dem  $\alpha$ -Kohlenstoffatom und dem Substituenten aus. Das Carbanion ist mesomeriestabilisiert.

Die Erniedrigung der Inversionsbarriere wird durch eine zunehmende  $\pi$ -Delokalisierung verursacht. Deshalb kann die Inversionsbarriere als Kennzeichen der Hybridisierungsänderung von  $\text{sp}^3$  zu  $\text{sp}^2$  dienen. Je niedriger die Inversionsbarriere ist, desto höher ist der s-Charakter des hybridisierten Orbitals des Carbanionenzentrums.

Eine Delokalisierung der  $\pi$ -Elektronendichte erfolgt über das  $\text{sp}^2$ -hybridisierte Carbanionzentrum. Die CHO-Gruppe erweist sich hierbei effektiver als die Nitrilgruppierung. Die Isocyanogruppe stabilisiert als schwächerer Akzeptor das Carbanionzentrum durch das stark elektronegative  $\text{sp}$ -hybridisierte Stickstoffatom induktiv.



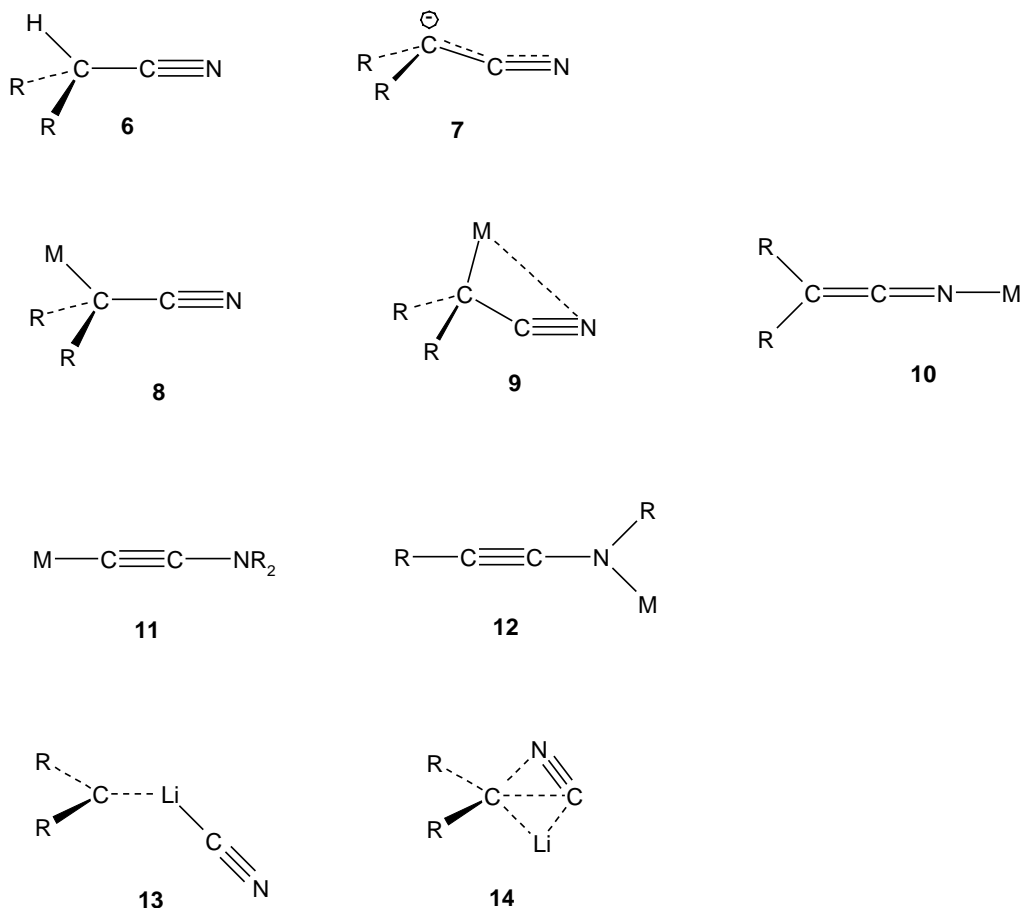
**Abb. 3** Inversionsbarriere für  $[\text{CH}_2\text{X}]^-$ -Anionen  
(Werte wurden aus<sup>[113]</sup> entnommen und in  $\text{kJ mol}^{-1}$  umgerechnet).  
Der Winkel  $\angle\text{HCH}$  für  $\text{CH}_3\text{Li}$  beträgt  $106,3^\circ$ , für  $\text{CH}_3\text{Na}$  –  $107,5^\circ$ <sup>[125]</sup>.

### 2.3.5 Energien mesomerer Grenzformen des $\text{CH}_2\text{CN}^-$ -Carbanions

Die möglichen Strukturen (**8-14**) von Nitrilen (Schema **32**) und deren Energien für Lithium-, Natrium- und Magnesiumderivate des  $\text{CH}_2\text{CN}^-$  Anions wurden von SCHLEYER berechnet<sup>[113]</sup>. Für die Strukturen **8** und **10** und deren Reaktionsfähigkeit sprechen eine Vielzahl organischer Reaktionen aliphatischer Nitrile. IR- und NMR-Spektren erlauben eine Interpretation als Metallderivate von Aminoacetylenen (**11** und **12**).

Andere Lithium- und Natrium-Brückensysteme lassen vermuten, dass die Struktur **9** zumindest für diese Metalle eine niedrigere Energie besitzt als die Struktur **8**. Andererseits zeigt das stärker kovalente Magnesiumhydrid eine geringe Tendenz zur Verbrückung.

Auch die Strukturen **13** und **14** können als Carbenkomplexe  $\text{H}_2\text{C}^{\ominus}\text{LiCN}$  (**13**) und  $\text{LiCN}^{\ominus}\text{CH}_2$  (**14**) formuliert werden.



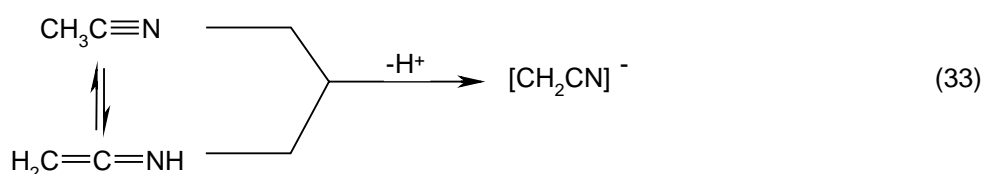
(32)

Das Lithiumderivat des Acetonitrils ist das einfachste metallorganische Nitril. Aus allen möglichen Strukturen (**8-14**) wurden die mit der niedrigsten Energie ausgesucht. Von ihnen ist nur die Struktur **8** formal ein Acetonitrilderivat, die lineare Struktur **10** ist ein Keteniminderivat, zwei

weniger stabile Isomere **11** und **12** leiten sich vom Ethinylamin ab. Die Carbenkomplexe **13** und **14** besitzen eine noch geringere Stabilität.

SCHLEYER und Mitarbeiter fanden<sup>[113]</sup>, dass von den aufgeführten Strukturen (**8-14**) die Brückenstruktur **9** ( $\text{CH}_2(\text{Li})\text{CN}$ ) die geringste Energie besitzt. Die in der Stabilität nächste Substanz ist Lithiumketenimin  $\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{NLi}$  (**10**), sie hat eine um  $40,58 \text{ kJ mol}^{-1}$  höhere Energie. Die zwei Lithiumderivate des Aminoacetylens **11** und **12** sind um 146 bzw.  $188 \text{ kJ mol}^{-1}$  energiereicher und somit weniger stabil als **9**. Deshalb können sie nicht im tautomeren Gleichgewicht mit **9** und **10** vorliegen.

Ungebundene Acetonitrilanionen **7** haben teilweise eine am Stickstoffatom delokalisierte negative Ladung. Das gleiche Anion kann sich auch aus der tautomeren Form des Acetonitrils in Form eines Ketenimins bilden.

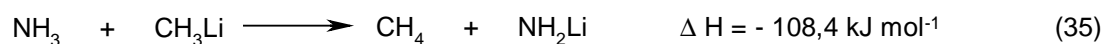


Acetonitril ist aber stabiler als Ketenimin:

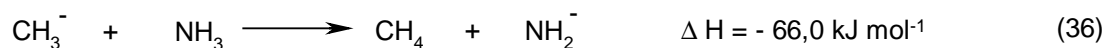


Es ergibt sich die Frage, weshalb Lithiumketenimin **10** nur um  $40,58 \text{ kJ mol}^{-1}$  weniger stabil ist als die Brückenstruktur **9**, wenn die Ausgangssysteme eine Energiedifferenz von  $143,5 \text{ kJ mol}^{-1}$  haben (Gl. **34**).

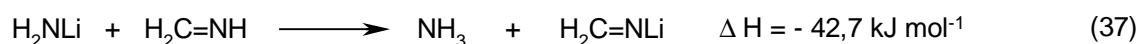
Das Lithiumderivat hat ionischen Charakter, wobei das Lithium den Stickstoff bevorzugt und nicht am Kohlenstoff gebunden ist (Gl. **35**)<sup>[113]</sup>.



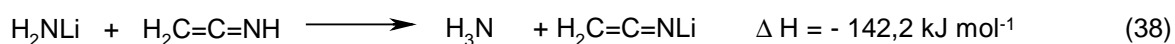
Das Aminoanion ( $\text{NH}_2^-$ ) selbst ist wegen der größeren Elektronegativität des Stickstoffs stabiler als das Methylanion (Gl. **36**)<sup>[113]</sup>.



Die sp-Hybridisierung des Stickstoffs führt zu noch stabileren Verbindungen (Gl. **37**):



Einen weiteren Beitrag zur Stabilität der Verbindungen liefert die Delokalisierung der  $\pi$ -Elektronendichte (Gl. 38)<sup>[113]</sup>.



Der Vergleich der Energien der Isomere **11** und **12** zeigt, dass das Isomer  $\text{HC}\equiv\text{C-NHLi}$  (**12**) stabiler ist als  $\text{Li-C}\equiv\text{C-NH}_2$  (**11**), obwohl die relativen Energien der entsprechenden Anionen etwas anderes zeigen. Hier ist  $\text{H}_2\text{N-C}\equiv\text{C}^-$  stabiler als  $\text{HC}\equiv\text{C-NH}^-$ . Die Ursache ist wieder in der höheren Affinität des Lithiums zum Stickstoff gegenüber Kohlenstoff zu suchen.

### 2.3.6 Einfluss verschiedener Metallionen auf die Struktur metallorganischer Nitrile

Wegen des kleinen Ionenradius des Lithiums weichen die Eigenschaften lithiumorganischer Verbindungen im Vergleich zu entsprechenden Verbindungen anderer Metalle ab. Deshalb wurden die Energien von Cyanomethyl-Natriumderivaten und den entsprechenden Magnesiumverbindungen berechnet<sup>[113]</sup>.

Im Falle des Natriumderivats kommt es durch die Ausbildung der Metall-Stickstoff-Koordination zu einer leichten Deformation der ursprünglich linearen Struktur  $\text{C-C}\equiv\text{N}$ . Die Abweichung von der Linearität beträgt  $12,4^\circ$ . Infolge des kleineren Ionenradius des Lithiums muß die Deformation vergrößert werden ( $18,6^\circ$ ), was zu einer Energieerhöhung dieser Struktur führt. Es wurde tatsächlich gefunden, dass das Natriumderivat (Struktur **9**) eine niedrigere Energie als die analoge Lithiumverbindung besitzt<sup>[113]</sup>.

Für Magnesiumderivate sind die Energietendenzen gleich wie für Lithium und Natrium, aber Magnesium bevorzugt die Struktur **8**, und der Bindungswinkel beträgt  $\angle \text{NCC} = 177,1^\circ$  ( $\text{HMgCH}_2\text{CN}$ ). Deshalb spielt die geringe Tendenz zur Ausbildung von Brücken, wie sie beim Natrium und Lithium beobachtet wird, im Falle des Magnesiums keine Rolle<sup>[113]</sup>.

**Zusammenfassend** kann festgestellt werden, dass die Ladungsdelokalisierung zu einer größeren Stabilität beiträgt als eine Fixierung der Ladung an ein Atom X. Nach Auffassung von RICHARD et al.<sup>[114]</sup> wird die Ladung auch in Cyanocarbanionen teilweise vom Kohlenstoff zum

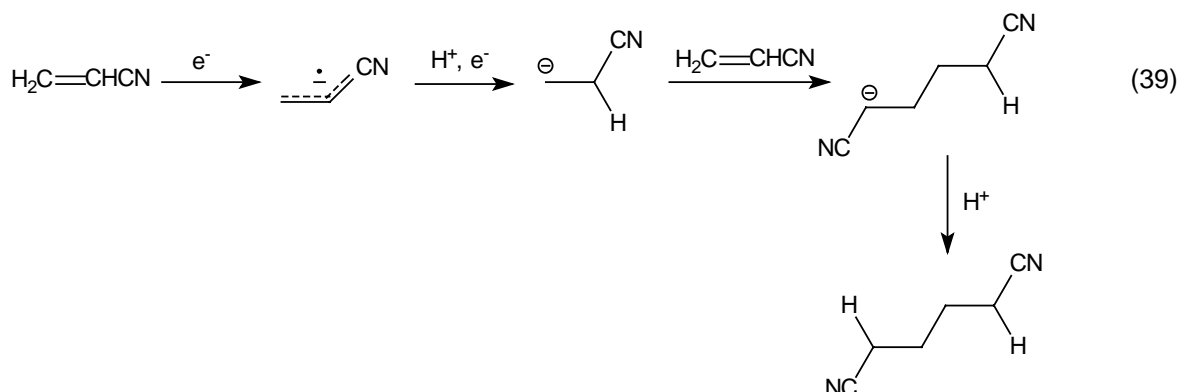
elektronegativeren Stickstoff übergehen. Bei der Delokalisierung entsteht eine Keteniminstruktur. Aber es gibt auch die entgegengesetzte Tendenz zur Ausbildung einer Struktur mit einer Dreifachbindung der Nitrilgruppe und nicht zu kumulierten Doppelbindungen, wenn die Ladung am Kohlenstoff lokalisiert ist.

Eine starke Stabilisierung des Carbanions tritt auf, wenn als Ergebnis der Ladungsdelokalisierung die Übertragung der negativen Ladung vom geringer elektronegativen Kohlenstoff zu einem Atom größerer Elektronegativität stattfindet, wie das bei  $\alpha$ -Nitro- und  $\alpha$ -Carbonylcarbanionen der Fall ist. Bei der Verteilung der Ladung auf zwei gleiche Atome tritt eine schwache Anionen-Resonanzstabilisierung auf, was bei  $\alpha$ -Carboxylat- und  $\alpha$ -Cyanocarbanionen beobachtet wird.

## 2.4 Radikalanionen als Zwischenprodukte bei der elektrochemischen Reduktion CH-acider Verbindungen

Bei der kathodischen Reduktion werden einem Substrat Elektronen zugefügt. Als reaktive Zwischenstufen bilden sich dabei Radikalanionen, Radikale oder Carbanionen. Stabile organische Radikalanionen wurden bereits im 19. Jahrhundert isoliert, wie z. B. das Kethylradikalanion vom Benzophenon. In den letzten 20 Jahren wurden mehrere Reaktionen beschrieben, die zur Bildung von Radikalanionen führen. Verschiedene Monographien und Übersichten wurden dieser Problematik gewidmet<sup>[126-131]</sup>.

Bei der großtechnischen Adipinsäuredinitrilsynthese nach dem Baizer-Verfahren durch kathodische Reduktion von Acrylnitril tritt als Intermediat ebenfalls ein Radikalanion auf<sup>[127, 132]</sup>.



Es wird ein Elektron von der Kathodenoberfläche in das LUMO (niedrigstes unbesetztes Molekülorbital) eines Substrates übertragen, dadurch wandelt sich das LUMO in ein SOMO (einzeln besetztes Molekülorbital) um. Je niedriger die LUMO-Energie ist, um so leichter verläuft

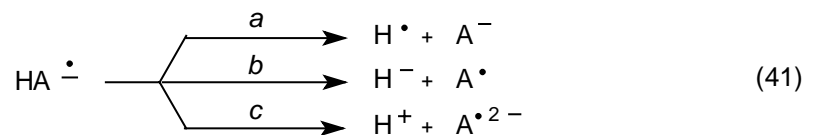
die Reduktion. Die LUMO-Energie einer Verbindung entspricht der Elektronenaffinität (EA) der Verbindung in der Gasphase und dem Reduktionspotential ( $E_{\text{red}}$ ) in Lösung.

Durch Koopmans-Theorem<sup>[126]</sup> wurde approximiert:

$$E_{\text{LUMO}} = -EA \text{ (RH)} \quad (40)$$

Die Elektronenaffinitäten können positiv oder negativ sein. Nur die Radikalanionen, die von Verbindungen mit  $EA > 0$  entstehen, sind stabil. Alle anderen zersetzen sich unter Elektronenabgabe und Rückbildung der Ausgangsverbindung.

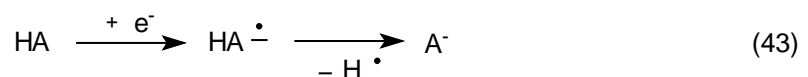
Von BORDWELL und ZHAO wurden drei verschiedene Möglichkeiten zur C-H-Bindungsspaltung in Radikalanionen diskutiert<sup>[133]</sup>.



Es wurde gezeigt, dass der Weg *c* thermodynamisch, aber nicht kinetisch bevorzugt ist. Die meisten organischen Reaktionen laufen bevorzugt nach dem Weg *a* ab, bei dem durch exotherme Dimerisierung von Wasserstoffatomen molekularer Wasserstoff gebildet wird. Die Bevorzugung des Weges *a* wurde auch cyclovoltammetrisch nachgewiesen<sup>[134]</sup>. Der erste Reduktionspeak wird der Bildung von Radikalanionen zugeschrieben. Dieser Reduktionspeak kann reversibel wie auch irreversibel sein. Ein reversibler Reduktionsschritt ist für stabile Radikalanionen charakteristisch. Die stabilen Radikalanionen geben beim Rückscan ein Elektron wieder ab und wandeln sich in das neutrale Ausgangsmolekül um.



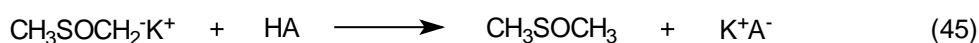
Ein irreversibler Reduktionspeak zeigt, dass der elektrochemischen Stufe eine chemische Reaktion unter Abspaltung eines Wasserstoffatoms und Bildung eines Anions folgt<sup>[134]</sup>.



Schließlich kann das gebildete Anion weiter bis zu einem Radikaldianion reduziert werden, wobei ein anderer reversibler Reduktionspeak bei negativeren Potentialen entsteht<sup>[134]</sup>.



Zur Bestätigung dieser Reaktionsfolge wurden cyclovoltammetrische Untersuchungen in Gegenwart von Kalium-Dimsyl ( $\text{CH}_3\text{SOCH}_2^- \text{K}^+$ ) durchgeführt<sup>[134]</sup>. Auf diese Weise wurde die CH-Säure vor der Reduktion neutralisiert und ein Anion gebildet.



In Gegenwart von Dimsyl wurde der erste Reduktionspeak nicht beobachtet, es trat lediglich der zweite reversible Reduktionspeak auf. Damit wurde bestätigt, dass der erste Reduktionspeak der Reduktion der CH-Säure entspricht, das entstandene Radikalanion spaltet sich bis zum Anion, welches reversibel zum Radikaldianion weiterreduziert wird<sup>[134]</sup>.

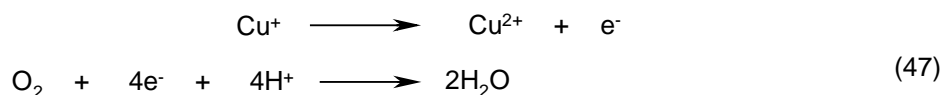
## 2.5 Synthesen kupferorganischer Verbindungen

### 2.5.1 Stabilisierung von Kupfer(I)-Ionen in organischen Medien

Vom Kupfer sind Verbindungen in den Oxidationsstufen von 0 bis 4 bekannt. Die am meisten verbreiteten Ladungsstufen sind I und II, im wässrigen Medium ist Kupfer(II) die bevorzugte Ladungsstufe. Kupfer(I)-Ionen disproportionieren in Wasser gemäß



Durch Einwirkung von Luftsauerstoff wird Kupfer(I) zu Kupfer(II) oxidiert.



Diese Reaktion ist beim Einsatz von Kupferkatalysatoren in der organischen Synthese unerwünscht. Sie spielt eine große Rolle in der katalytischen Oxidation in biologischen Systemen<sup>[1]</sup>.

Kupfer(I)- und Kupfer(II)-Ionen bilden leicht Komplexe mit Lewis-Basen. Kupfer(II) bildet stabile Komplexe mit O- und N-Liganden. In der Chemie des Kupfer(I) sind Komplexe mit S- und P-Donatoren vorherrschend. Kupfer(I) ist eine weiche Säure (Pearson) und bildet folglich mit weichen Basen stabile Komplexe. In Übereinstimmung mit diesem Prinzip sind zahlreiche Komplexe des Kupfers mit  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$  und  $\text{I}^-$  bekannt, während es nur wenige Komplexe mit  $\text{F}^-$  gibt.  $\text{I}^-$ , S- und P-Liganden stabilisieren die Oxidationsstufe (I) stark, so dass solche Komplexe in Wasser stabil sind. Die bevorzugte Stabilität von Cu(I) wird bei der technischen Reinigung von CuI ausgenutzt. Verunreinigungen durch Cu(II) werden hierbei mit Hilfe wässriger KI-Lösungen reduziert<sup>[1]</sup>.

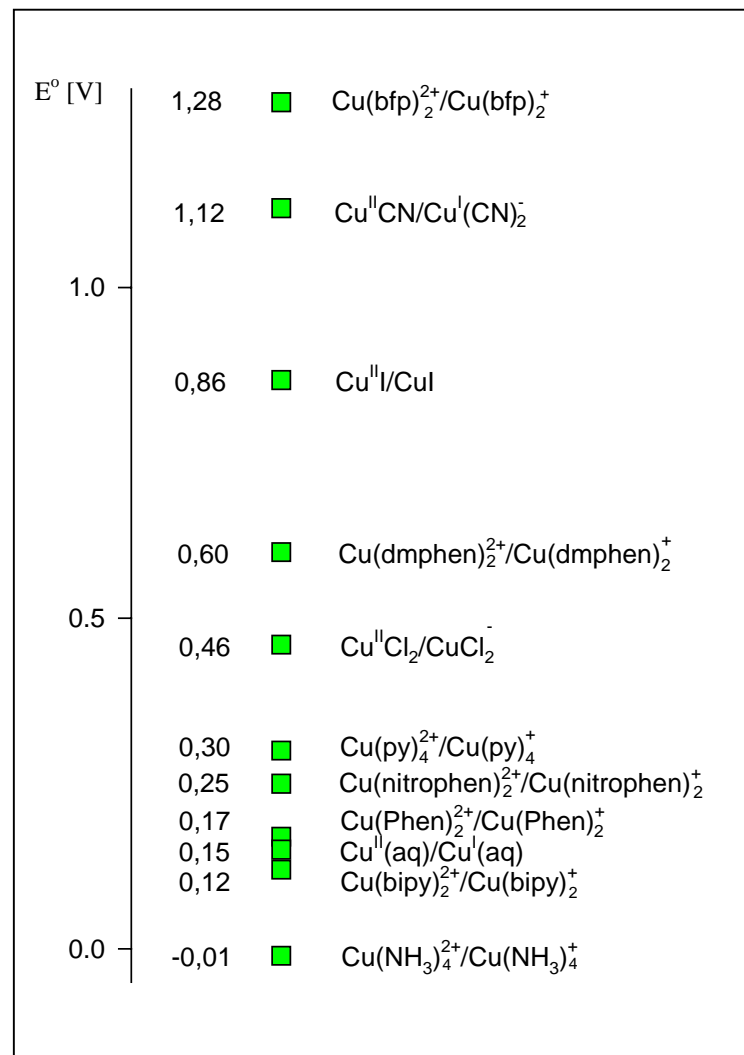
Kupfer(I)-Ionen sind in organischen Medien häufig oxidationsstabiler als in Wasser. Die üblichen Lösemittel für kupfer(I)-katalysierte organische Reaktionen sind THF und  $\text{Et}_2\text{O}$ . In diesen Lösemitteln sind Kupfer(I)-Verbindungen nur kurzzeitig und bei tiefen Temperaturen stabil<sup>[1, 135]</sup>. Acetonitril stabilisiert aufgrund einer weich-weich-Wechselwirkung Kupfer(I) effektiv. Es bildet stabile Kationen  $[\text{Cu}(\text{NCMe})_4]^+$ . Acetonitril kann aus diesem Komplex nur durch starke Donatoren wie  $\text{PPh}_3$ , bpy oder phen verdrängt werden. In den meisten Fällen sind die gebildeten Komplexe jedoch empfindlich gegenüber Luftsauerstoff und werden deshalb in einer Inertgasatmosphäre gehandhabt.

Kupferorganische Verbindungen sind in der Regel polymer. Die Verwendung zusätzlicher starker Donatoren wie Phosphane und Chelatstickstoff-Liganden ermöglicht die Bildung monomerer Kupfer(I)-Komplexe.

Eine Aussage über die Stabilität der Komplexe ist über ihre Redoxpotentiale möglich. Je positiver das Standardpotential des Komplexes gegenüber dem  $[\text{CuL}_n]^{2+}$ -Potential ist, um so stabiler ist das  $[\text{CuL}_n]^+$ -Kation.

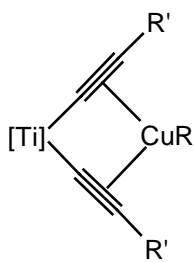
Aus Abb. 4 ist ersichtlich, dass die weichen Lewis-Basen  $\text{CN}^-$ - und  $\text{I}^-$ -Komplexe mit positiveren Standardpotentialen bilden als harte Lewis-Basen.

Die Kupfer-Kohlenstoffbindung ist oxidations- und hydrolyseempfindlich. Kupferalkyle sind explosive, polymere Substanzen, die in THF und Ether unlöslich sind<sup>[136]</sup>. Durch Donatoren wird die Stabilität der Verbindungen erhöht.



**Abb. 4** Standard Elektrodenpotentiale des CuII/I Systems als Funktion der Ligandenumgebung (Werten entnommen aus [137] und [138]).

In jüngster Zeit wurden 1,4-Diyn-Titanocen-Komplexe (tweezer ligand) zur Koordination von Kupfer(I) benutzt. Beide Alkynyl-Einheiten werden in diesen Komplexen am Kupferzentrum  $\eta^2$ -



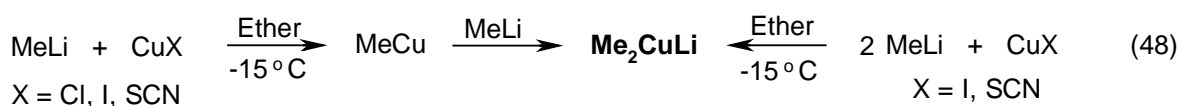
koordiniert. Es sind Komplexe bekannt, in denen R organische<sup>[139, 140]</sup> oder anorganische<sup>[141-143]</sup> Gruppierungen sind. Die thermisch instabilen Kupferalkyle können durch Koordination mit 1,4-Diyn-Titanocen stabilisiert werden. Während sich Methylkupfer bei Temperaturen oberhalb  $-15^\circ\text{C}$  zersetzt, entsteht durch die Koordination mit 1,4-Diyn-Titanocen ein monomerer Komplex, der bis  $100^\circ\text{C}$  stabil ist.

### 2.5.2 Cyanocuprate

Monoorganokupferverbindungen der allgemeinen Form  $\text{RCu}$ , d. h. Organokupferverbindungen mit einer 1:1-Stöchiometrie zwischen dem Kupfer(I)-Ion und dem organischen Liganden R, sind schwach reaktionsfähige Reagentien. Zur Erhöhung ihrer Reaktivität sind verschiedene Methoden bekannt, beispielsweise die Verwendung von aktivem Kupfer für die Gewinnung von Organokupferverbindungen (Rieke Methode)<sup>[144-146]</sup>. Die Anwendung verschiedener Cokatalysatoren wie z.B. Lewis-Säuren (Yamamoto Methode)<sup>[147]</sup> oder Trimethylchlorsilan  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  (Nakamura Methode)<sup>[148]</sup> steigern die Reaktivität von Organokupferverbindungen beim Einsatz als Katalysatoren in der organischen Synthese.

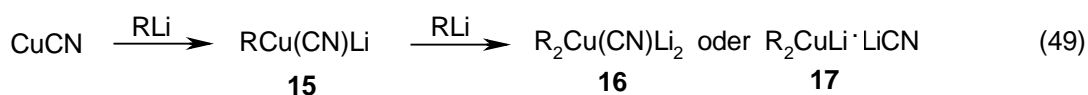
Die breiteste Anwendung finden Cuprate der allgemeinen Form  $\text{RR}'\text{CuM}$  ( $\text{M} = \text{Li}$  oder  $\text{MgX}$ ). Diese Cuprate sind im Vergleich zu den einfachen Organokupferreagentien  $\text{RCu}$  stabiler, haben eine größere Nucleophilie und bessere Löslichkeiten<sup>[1, 12, 37]</sup>.

Organocuprate (Gilman Reagentien) wurden 1952 erstmals von GILMAN erwähnt<sup>[149]</sup>. Er beobachtete ihre Bildung bei der Zugabe von 1 Äquivalent  $\text{MeLi}$  zu unlöslichem gelben Methylkupfer in Ether. Es entstand ein lösliches Organocuprat  $\text{Me}_2\text{CuLi}$ .



Untersuchungen zur Reaktivität der Organocuprate zeigten, dass sie sich besonders gut für elektrophile Substitutionsreaktionen und 1,4-Additionsreaktionen an  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Carbonylverbindungen eignen<sup>[42, 150]</sup>. Bei der Verwendung von Organocupraten  $\text{R}_2\text{CuLi}$  nimmt aber nur eine der zwei R-Gruppen an der Reaktion teil. Aus ökonomischen Gründen wurde deshalb versucht, Organocuprate  $\text{RXCuLi}$  zu synthetisieren, bei denen nur der Ligand R vom Kupferzentrum zum Substrat übergeht, während X (ein sogenannter „dummy“ Ligand) eine Gruppe sein soll, die viel langsamer als R vom Kupfer abgespalten wird.

1981 haben LIPSHUTZ et al. über die Synthese von Cyanocupraten zusammenfassend berichtet<sup>[151]</sup>. Cyanocuprate bilden sich bei der Reaktion von Kupfercyanid mit einem oder zwei Äquivalenten Lithiumorganyl.



Cyanocuprate (**15**) wurden von LIPSHUTZ als Lower-order-Cyanocuprate bezeichnet, weil sie als monoanionische Cuprate  $[\text{RCuCN}]^-\text{Li}^+$  existieren. Im Gegensatz hierzu nennt man Cyanocuprate (**16**), die als dianionische Cuprate  $[\text{R}_2\text{Cu}(\text{CN})]^{2-}2\text{Li}^+$  mit drei Kohlenstoffliganden am Kupferzentrum existieren Higher-order-Cyanocuprate. Die Higher-order-Cyanocuprate **16** zeigen eine für metallorganische Verbindungen ungewöhnliche Kombination von thermodynamischer Stabilität und kinetischer Aktivität. Cyanocuprate **16** zeigen im Vergleich zu analogen Gilman-Cupraten ( $\text{R}_2\text{CuLi}\cdot\text{LiX}$ ,  $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) nicht nur größere Stabilität, sondern auch höhere Aktivität bei Substitutionsreaktionen und der Michael-Addition. Die Cyanocuprate werden außerdem erfolgreich zur regio- und stereoselektiven Kohlenstoff-Kohlenstoff Verknüpfung verwendet<sup>[37]</sup>.

Die Struktur von Lower-order-Cyanocupraten **15**, bei denen der organische Ligand wie auch eine Cyanogruppe am zentralen Kupferatom gebunden ist, wurde durch  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie<sup>[152]</sup> und auch mit EXAFS- und XANES-Spektroskopie<sup>[153-155]</sup> bestätigt. 1998 wurden Röntgenstrukturuntersuchungen für zwei Lower-order-Cyanocuprate  $\text{RCu}(\text{CN})\text{Li}$  ( $\text{R} = t\text{Bu}$  – **18**, und  $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-(C}_6\text{H}_2\text{-2,4,6-}i\text{Pr}_3)_2$  **19**) veröffentlicht<sup>[13,156]</sup>. Die Ergebnisse zeigten, dass die organischen Liganden und auch die Cyanogruppen am Kupferzentrum koordiniert sind. Das Lithiumion ist über zwei Stickstoffatome an den Komplex gebunden<sup>[13, 156]</sup>. Das Alkylcuprat **18** ist eine polymere Verbindung, während das Arylcuprat **19** ein zentrosymmetrisches Dimer ist. Die Lithiumionen sind in beiden Verbindungen jeweils durch zwei Lösemittelmoleküle solvatisiert. Die Verbindung **18** hat außerdem eine  $\text{Cu}(\text{d}^{10})\text{-Cu}(\text{d}^{10})$ -Bindung, was außergewöhnlich für Kupferverbindungen ist.

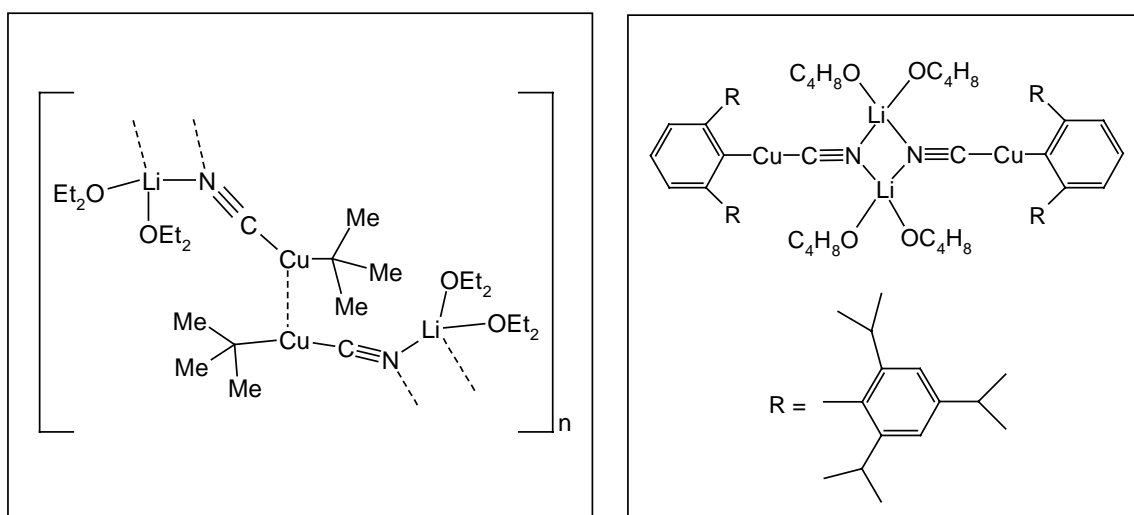


Abb. 5 Strukturen von Lower-oder-Cyanocupraten **18**<sup>[13]</sup> und **19**<sup>[156]</sup>

Obwohl die Reaktionsfähigkeit von Higher-order-Cyanocupraten **16** intensiv untersucht wurde und eine Reihe von Übersichten diesem Thema gewidmet sind<sup>[2, 11, 157]</sup>, wurde die Struktur des Komplexes **16** lange Zeit nur postuliert. Die ungewöhnlichen Eigenschaften von Higher-order-Cyanocupraten wurden mit ihrer außergewöhnlichen Struktur erklärt. Die Anwesenheit einer Cyanogruppe erhöht die  $\pi$ -Acidität in Lower-order-Cyanocupraten  $\text{RCu}(\text{CN})\text{Li}$  und trägt dazu bei, dass noch ein Equivalent  $\text{RLi}$  gebunden werden kann. Im Ergebnis sind drei Liganden (zwei R und ein CN) an das Kupferzentralatom koordiniert und es entsteht eine dianionische Verbindung<sup>[158]</sup>.

Die Struktur der Higher-order-Cyanocuprate wurde in der Literatur ausführlich diskutiert<sup>[152, 159-161]</sup>. IR-,  $^{13}\text{C}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Untersuchungen von OEHLISCHLAGER et al.<sup>[162]</sup> zeigten die Lösemittelabhängigkeit der Struktur der Cyanocuprate. In THF, DMS oder DMS/HMPA liegt die dianionische Verbindung  $[\text{R}_2\text{Cu}(\text{CN})\text{Li}_2]_x$  vor, und in einer Mischung von THF/HMPA wurde ein Gleichgewicht zwischen monoanionischem  $\text{R}_2\text{CuLi}\cdot\text{LiCN}$  und dianionischem  $[\text{R}_2\text{Cu}(\text{CN})\text{Li}_2]_x$  gefunden.

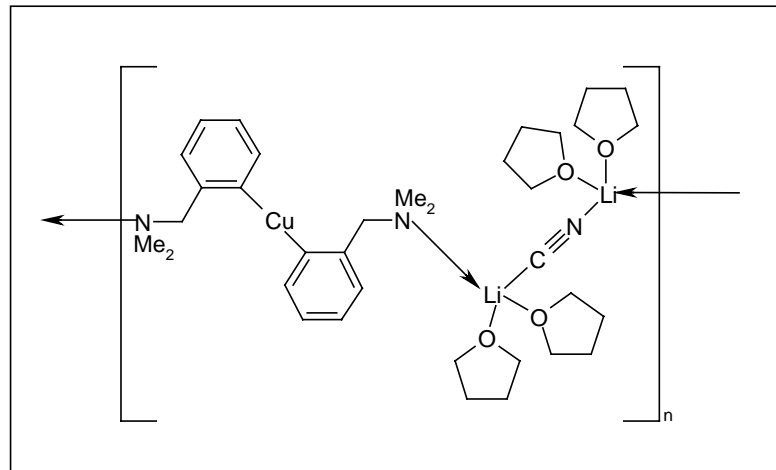
Aus NMR Untersuchungen vermutete LIPSHUTZ eine Struktur mit einer  $\pi$ -Bindung zwischen dem Cyanidliganden und dem Kupferatom<sup>[161]</sup>. Ab-initio-Rechnungen ergaben, dass die stabilste Struktur für die Verbindung  $\text{Li}_2[\text{Cu}(\text{CN})\text{Me}_2]$  keine Cu-CN Bindung enthalten soll, sondern dass das Cyanidion an das Lithiumion gebunden ist<sup>[163-165]</sup>. EXAFS- und XANES-spektroskopische Untersuchungen zeigten, dass der größte Anteil der Kupferatome (> 90 %) nicht an Cyanidliganden gebunden ist<sup>[153-155]</sup>.

1998 publizierten VAN KOTEN<sup>[166]</sup> und BOCHE<sup>[13]</sup> unabhängig voneinander Röntgenstrukturuntersuchungen von Higher-order-Cyanocupraten (Verbindung **20** und **21**).

Die Verbindung **20**<sup>[166]</sup> bildet im Festzustand eine polymere Zickzackkette mit alternierenden Anionen und Kationen. Als Anion liegt ein Cuprat  $[\text{Ar}_2\text{Cu}]^-$  mit zwei organischen Gruppierungen am Kupfer vor. Als Kation fungieren zwei Lithiumionen mit einer Cyanobrücke dazwischen  $[\text{LiC}\equiv\text{NLi}]^+$ .

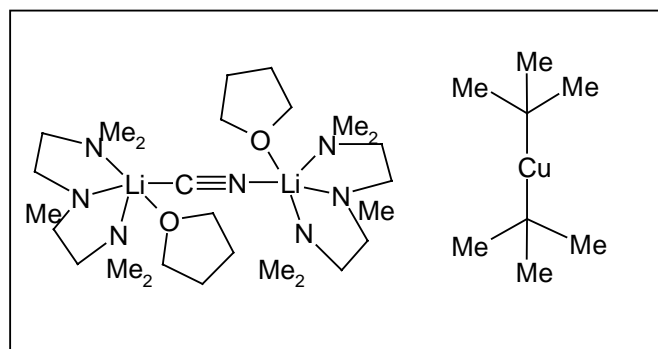
Bei der Auflösung von **20** in Benzol oder in THF wird die koordinative Bindung N-Li zerstört und es bilden sich getrennte solvatisierte Ionen, wie NMR- und Leitfähigkeitsuntersuchungen ergaben. In THF wurde eine Leitfähigkeit von  $57,1 \text{ } \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$  gemessen<sup>[166]</sup>.

Die Verbindung **21** ist das *tert*-Butyl-Analoge der Verbindung **20**. Im Festzustand liegt sie monomer vor mit voneinander getrenntem Anion  $[\text{tBu}_2\text{Cu}]^-$  und Kation  $[\text{Li}-\text{C}\equiv\text{N}-\text{Li}]^+$ <sup>[13]</sup>.



**Abb. 6** Struktur des Higher-order-Cyanocuprats  $\text{Ar}_2\text{CuLi-LiCN}$  **20**<sup>[166]</sup>

Die Verbindung **21** besitzt in Lösung offensichtlich die gleiche Struktur wie mit  $^1\text{H}$ ,  $^6\text{Li}$ -HOESY-NMR-Spektren nachgewiesen werden konnte<sup>[14]</sup>.



**Abb. 7** Struktur des Higher-order-Cyanocuprates  $t\text{Bu}_2\text{CuLi-LiCN}$  **21**<sup>[13]</sup>

Es wurde auf diese Weise festgestellt, dass die thermodynamisch stabilste Form für Cyanocuprate mit 2:1-Stöchiometrie die Struktur **17** (Schema **49**, s. 31) ist, wobei nur zwei Kohlenstoff Liganden an das Kupferzentralatom koordiniert sind, während die Cyanogruppe an Lithium gebunden ist.

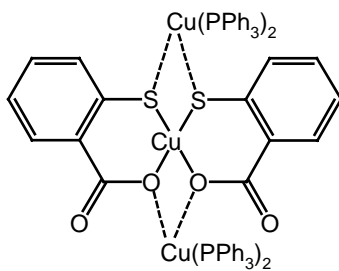
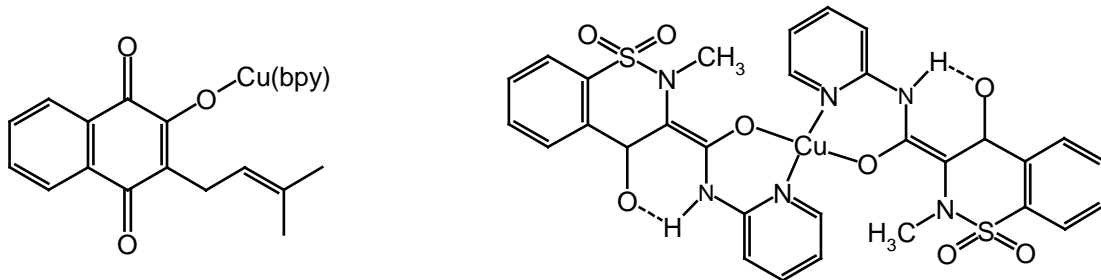
### 2.5.3 Elektrosynthese von Kupferkomplexverbindungen

Eine Zusammenfassung der Elektrosynthesemöglichkeiten von Kupferkomplexen wurde von GÜNTHER<sup>[26]</sup> in unserer Arbeitsgruppe erstellt. An dieser Stelle soll deshalb nur auf die folgenden Arbeiten ergänzend hingewiesen werden.

Durch Reduktion von Thiolen an einer Platinkathode unter gleichzeitiger Auflösung einer Kupferanode konnten Kupfer(I)-thiolate synthetisiert werden<sup>[19, 167, 168]</sup>.



Pharmakologisch interessante Kupferkomplexe wurden durch elektrochemische Reduktion von speziellen Alkoholen erhalten. Die Metallionen wurden aus Kupferopferanoden erzeugt<sup>[169, 170]</sup>.



Mit O- und S-funktionalisierten Gemischtliganden wurden in Gegenwart von Triphenylphosphan Kupfer(I)/Kupfer(II)-Mehrkernkomplexe elektrochemisch synthetisiert. Die Koordinationssphäre des Kupfer(I) ist mit Triphenylphosphan besetzt, während am Kupfer(II) das Thiosalicylsäureanion sowohl über S als auch über O gebunden ist<sup>[171]</sup>.

## 2.6 Elektrochemische Synthese zinkorganischer Verbindungen

Während die Elektropräparation kupferorganischer Verbindungen bisher nur wenig angewendet wird, erlangte die Elektrosynthese von Zinkorganylen große Bedeutung und wurde in mehreren Übersichten ausführlich beschrieben<sup>[172-175]</sup>.

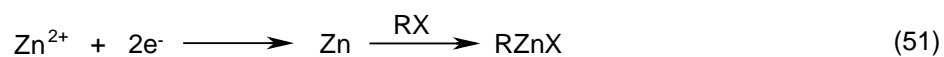
Eine konventionelle Methode für die Synthese zinkorganischer Verbindungen ist die Transmetallierungsreaktion von Lithium- und Magnesiumorganylen. Dieses Verfahren ist aber nicht anwendbar wenn die organischen Ausgangskomponenten Gruppierungen enthalten, die mit den metallorganischen Spezies Reaktionen eingehen.

Eine andere traditionelle Methode zur Präparation von Organozinkverbindungen ist die oxidative Additionsreaktion, bei der metallisches Zink mit reaktionsfähigen organischen Halogeniden umgesetzt wird. Dieses Verfahren erfordert die Anwendung von aktivem Zink. Hier knüpft die elektrochemische Synthese an, bei der Zink durch einen elektrochemischen Prozeß aktiviert werden kann.

Es sind verschiedene Methoden zur elektrochemischen Synthese zinkorganischer Verbindungen bekannt.

### 2.6.1 Zinkbromid als Zinkionenquelle

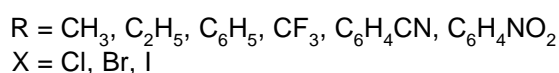
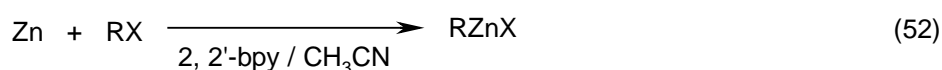
Eine Möglichkeit für die Elektrosynthese von Zinkorganyle ist die Anwendung von Zinkbromid. Zink(II)-Ionen werden an der Kathode elektrochemisch reduziert. Das auf diese Weise erhaltene elektroaktivierte Zink kann nun mit organischen Halogeniden zu Organozinkhalogeniden reagieren. In dieser oxidativen Additionsreaktion können nur reaktive Halogenide wie  $\alpha$ -Bromester, Allyl- und Benzylhalogenide als Substrat fungieren<sup>[172]</sup>.



Als Anodenmetalle werden bei dieser Reaktion Magnesium oder Aluminium verwendet. Diese Metalle können sehr leicht oxidiert werden und lassen sich andererseits erst bei stark negativen Potentialen reduzieren. Die sich bildenden Metallionen erhöhen die Leitfähigkeit der Lösung, so dass keine zusätzlichen Leitsalze erforderlich sind.

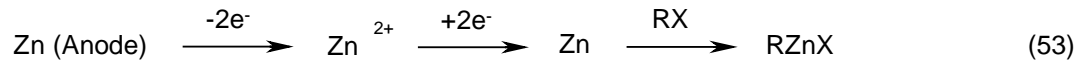
### 2.6.2 Elektrosynthese von Zinkorganyle an einer Zinkanode

Eine andere Möglichkeit, Organozinkverbindungen zu synthetisieren ist die Verwendung einer Zinkanode. Auf diese Weise wurden in den 80er Jahren von TUCK et al. Zinkorganyle vom Typ RZnX dargestellt<sup>[175-176]</sup>.

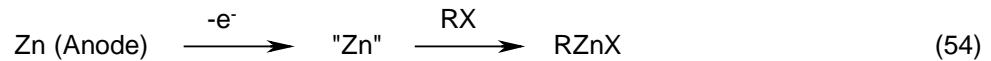


PERICHON<sup>[172]</sup> vermutet, dass bei der Synthese von Zinkorganen unter Verwendung von Zinkanoden zwei verschiedene Prozesse ablaufen:

Die Auflösung der Zinkanode unter Zink(II)-Ionenbildung und die nachfolgende Zink(II)-Ionenreduktion an der Kathode bis zum Zink(0). Auf diese Weise bildet sich elektroaktiviertes Zink, das mit organischen Halogeniden zu Organylzinkhalogeniden reagiert.

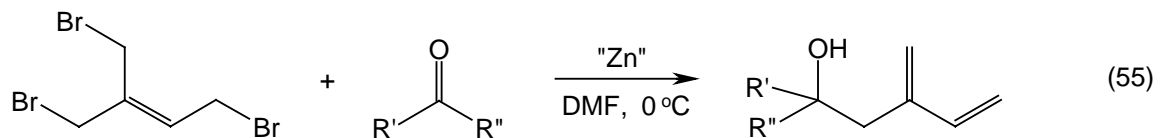


Der zweite Möglichkeit ist die Bildung von elektroaktiviertem Zink unmittelbar auf der Zinkanodenoberfläche beim Stromdurchtritt:

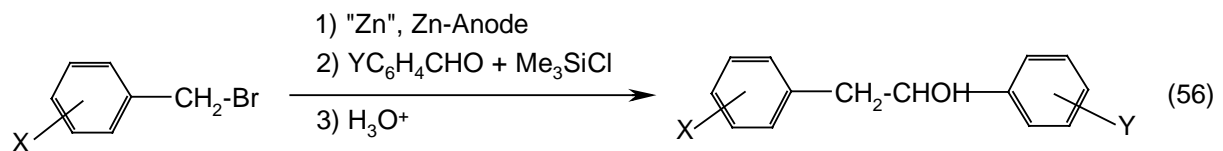


Beide Reaktionen können gleichzeitig stattfinden. Die Rangfolge wird durch die verwendeten Lösemittel, die Temperatur und die Stromdichte bestimmt.

Das erste Verfahren wurde von TOKUDA et al. zur Isoprenylierung Aldehyden und Ketonen genutzt. Sie erzeugten durch anodische Zinkauflösung und nachfolgende Abscheidung der Zinkionen an einer Platinkathode aktives Zink, das die gewünschte Reaktion lieferte<sup>[177]</sup>:

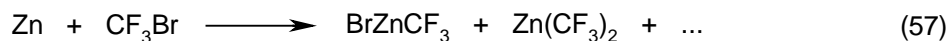


PERICHON et al. nutzten eine modifizierte Methode für die elektrochemische Synthese von funktionalisierten Benzylzinkverbindungen und deren Folgereaktion mit aromatischen Aldehyden<sup>[178]</sup>:



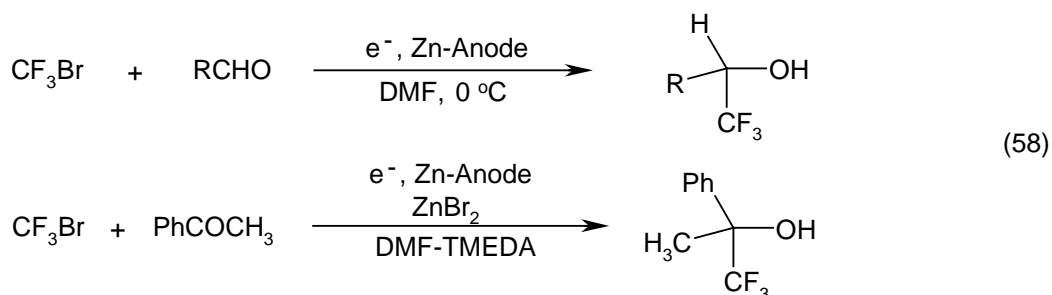
X = H, CN, CF<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>  
Y = CN, Br, OMe, COOMe, SMe, CHO, CH<sub>3</sub>

Der zweite Prozeß, die Elektroaktivierung einer Zinkanode, wurde bei der Elektroreduktion von Trifluormethylbromid in DMF beobachtet<sup>[179]</sup>, bei der Trifluormethylzinkderivate entstehen.



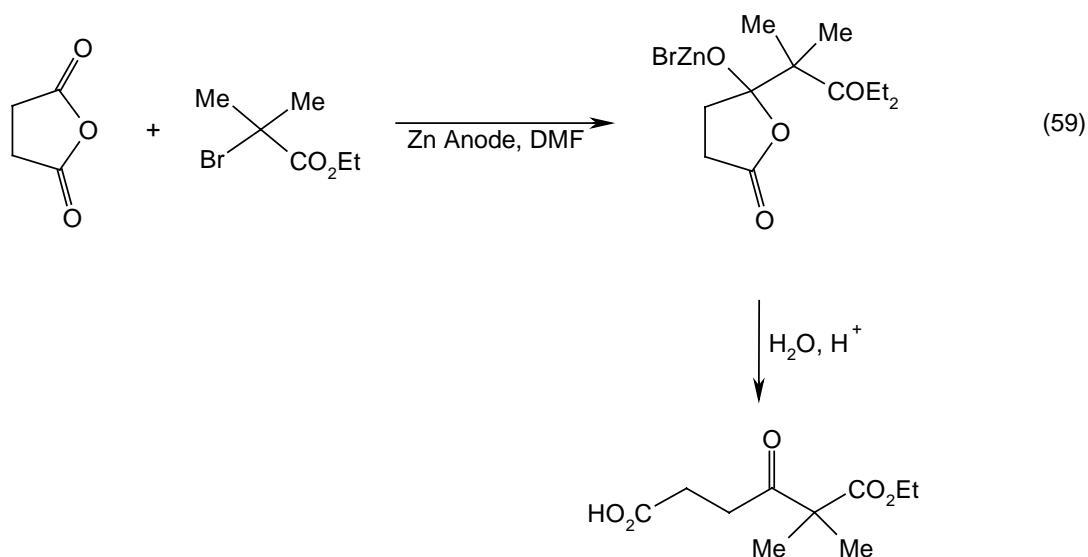
Die Stromausbeute betrug bei dieser Reaktion bei einer Stromdichte von  $15 \text{ mA cm}^{-2}$  220 %. Wegen der hohen Stromausbeute wurde vermutet, dass neben dem elektrochemischen Prozeß noch eine chemische Reaktion zwischen der Zinkanode und Trifluormethylbromid bei anodischer Polarisation der Zinkelektrode abläuft. Die Stromausbeute hängt von der Stromdichte ab und steigt auf 300 % bei einer Erniedrigung der Stromdichte auf  $5 \text{ mA cm}^{-2}$ . Wird die Zinkelektrode jedoch nicht anodisch polarisiert, kommt es zu keiner chemischen Reaktion zwischen Zink und Trifluormethylbromid.

Die Reduktion von Trifluormethylbromid in Gegenwart einer Zinkanode kann für die Trifluormethylierungsreaktion von Carbonylverbindungen verwendet werden<sup>[180]</sup>.



Als Produkte werden  $\alpha$ -Trifluormethylalkohole gebildet. Die elektrochemische Synthese von  $\alpha$ -Trifluormethylalkoholen läuft viel einfacher und liefert höhere Ausbeuten als konventionelle Darstellungsverfahren.

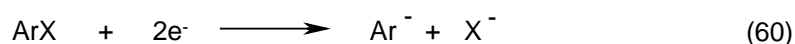
Die Tendenz zu höheren Stromausbeuten wurde auch bei der elektrochemischen Durchführung der Reformatsky-Reaktion beobachtet, z. B. bei der Elektrolyse von Ethyl 2-brom-2-methylpropanoat in Gegenwart von Succinsäureanhydrid<sup>[181]</sup>. Bei dieser Reaktion beträgt die Stromausbeute 200-500 %. Es wurde auch hier vermutet, dass bei der anodischen Zinkauflösung gebildete Zink(II)-ionen mit Anionen reagieren, die bei der Reduktion von  $\alpha$ -Bromoester an der Kathode entstehen, wobei sich das Reformatsky-Reagenz  $\text{BrZnCMe}_2\text{CO}_2\text{Et}$  bildet. Das Reformatsky-Reagenz reagiert mit Succinsäureanhydrid weiter und es bildet sich das entsprechende Intermediat. Wegen der hohen Stromausbeute muß angenommen werden, dass bei anodischer Polarisation der Zinkelektrode der  $\alpha$ -Bromoester auch unmittelbar mit metallischem Zink reagiert und das Reformatsky-Reagenz entsteht.



Die Elektrosynthese von Zink(II)-alkoxiden an einer Zinkanode mit verschiedenen Carbonylverbindungen wurde von BANAIT und SINGH untersucht<sup>[182]</sup>. Die Carbanionen, die bei der Reduktion CH-acider Verbindungen entstehen, reagieren mit elektrochemisch erzeugten Zn(II)-Ionen. Die Produkte wurden IR-spektrometrisch wie auch durch Elementaranalyse charakterisiert. Bei den Produkten wurden keine Zn-C-Bindungen, sondern nur Zn-O-Bindungen nachgewiesen. Die Elektrolyse in Gegenwart von Malonsäuredinitril liefert salzartige Verbindung mit Zn-N-Bindung.

### 2.6.3 Elektrosynthese von Zinkorganylen in Gegenwart von Katalysatoren

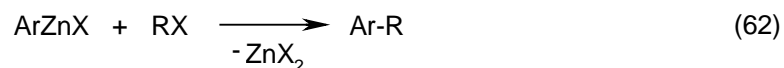
PERICHON et al. untersuchten die elektrochemische Kreuz-Kupplungsreaktion von Arylhalogeniden mit verschiedenen Elektrophilen, bei der Arylzinkhalogenide gebildet werden<sup>[183-185]</sup>. Die erfolgreiche Reaktion erfordert die Reduktion von Arylhalogenid als erste Stufe:



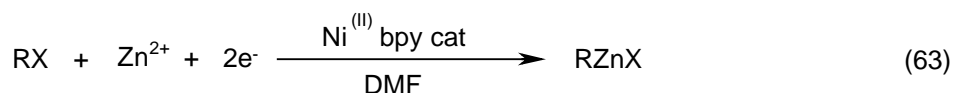
Im zweiten Schritt erfolgt die Bildung von Zinkorganylen aus anodisch erzeugten Zn(II)-Ionen:



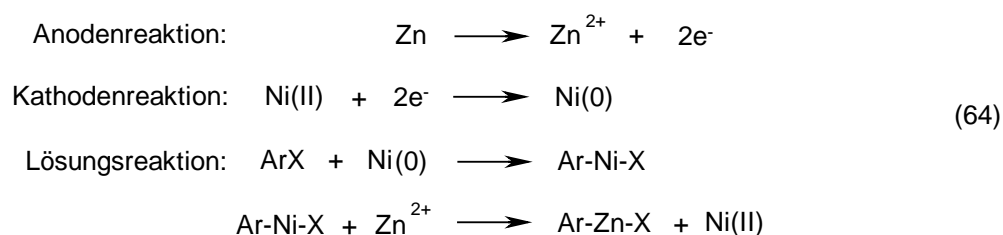
Das Zinkorganyl reagiert mit dem Elektrophil unter Bildung der Kreuz-Kupplungsprodukte:



Die Mehrzahl organischer Halogenide werden aber bei negativeren Potentialen als Zink(II)-Ionen reduziert. Deswegen ist die Verwendung von Katalysatoren erforderlich. Als Katalysatoren wurden die Salze von Nickel  $\text{NiBr}_2(\text{bpy})$ <sup>[183]</sup>, Cobalt  $\text{CoCl}_2(\text{py})$ <sup>[184]</sup> und Palladium  $\text{Pd}[\text{P}(o\text{-Tol})_3]_2\text{Cl}_2$ <sup>[185]</sup> erfolgreich eingesetzt.



Die Reduktion von Ni(II) zu Ni(0) kann als erster Schritt beschrieben werden, Ni(0) reagiert dann mit einem Arylhalogenid, und schließlich führt die Transmetallierungsreaktion zur Bildung des Zinkorganyls:



Die auf diese Weise erzeugten Arylzinkhalogenide reagieren mit anderen funktionalisierten Alkyl-, Aryl- und Hetarylhalogeniden<sup>[186-188]</sup>.

Nach dem gleichen Mechanismus verlaufen auch die Elektrosynthesen, die in Gegenwart von  $\text{CoCl}_2(\text{py})$  oder  $\text{Pd}[\text{P}(o\text{-Tol})_3]_2\text{Cl}_2$  durchgeführt werden.

Von allen erwähnenden Fällen wurden die Zinkintermediate nur von TUCK et al.<sup>[175, 176]</sup> und BANAIT et al.<sup>[182]</sup> isoliert, IR-spektroskopisch und durch Elementaranalyse charakterisiert. In allen anderen Fällen wurden die Zinkorganyle in situ synthetisiert und sofort durch Folgereaktionen in organische Verbindungen konvertiert.