

## 4 Experimenteller Teil

### 4.1 Allgemeine Arbeitstechnik und Analytik

Alle Reaktionen wurden, wenn nicht extra vermerkt, unter Ausschluss von Luftsauerstoff und Feuchtigkeit unter Argon als Schutzgas durchgeführt. Eine zusätzliche Reinigung des handelsüblichen Argons (Reinheit 99,996 %) erfolgte nicht. Tetrahydrofuran wurde nach üblichen Verfahren getrocknet und anschliessend unter Argon über Na/Benzophenon aufbewahrt und bei Bedarf abdestilliert.

Tetrabutylammoniumtetrafluoroborat (Reinheit: 98 %) (Merck-Schuchardt) und Lithiumtetrafluoroborat (Reinheit: 98 %) (Acros) wurden bei 100 °C 5 h im Vakuum getrocknet und unter Schutzgas aufbewahrt.

#### *Cyclovoltammetrie*

Für die cyclovoltammetrischen Untersuchungen an einer stationären Elektrode wurde ein Potentiostat VersaStat der Firma EG&G benutzt.

20 ml einer Stammlösung, bestehend aus einer 0,1 M Lösung von  $\text{Bu}_4\text{NBF}_4$  bzw.  $\text{LiBF}_4$  in Acetonitril, wurden in eine Meßzelle überführt. Die Konzentration des Nitrils wurde durch stufenweise Zugabe von jeweils 20  $\mu\text{l}$  einer 5 M Lösung des Nitrils in Acetonitril geändert. Um eine Verdünnung der Lösung bezüglich des Leitsalzes zu vermeiden, wurde die gleiche Menge einer 0,2 M Lösung des Leitsalzes in Acetonitril zugefügt. Die Lösungen wurden einige Minuten mit Argon entlüftet und anschließend die Cyclovoltammogramme an einer Kupferarbeitselektrode aufgenommen. Die Konzentration von MSDN wurde im Bereich von 0,0149 bis 0,1008  $\text{mol l}^{-1}$  variiert.

#### *Elektrosynthesen*

Für die Elektrosynthesen wurde ein Potentiostat/Galvanostat PG 280/90V der Firma HEKAelektronik verwendet.

Als Elektroden dienten Kupfer-, Zink- und Platinplatten mit Oberflächen von 50  $\text{cm}^2$ . Als Referenzelektrode wurde eine gesättigte wässrige Kalomelektrode benutzt.

#### *Elementaranalyse*

Die Kohlenstoff-, Wasserstoff-, und Stickstoff-Analysen wurden an einem Analyseautomaten CHNS 932 der Firma LECO durchgeführt.

Die Kupferbestimmung erfolgte elektrogravimetrisch. Die Verbindungen wurden an der Luft verascht, der Rückstand in  $\text{HNO}_3$  gelöst und mit einem 1:1-Ethanol-Wasser-Gemisch verdünnt.

Die Kupferbestimmung erfolgte spektralphotometrisch. Die Probe wurde einer Oxidationsschmelze mit einer Mischung aus wasserfreiem  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  und  $\text{KNO}_3$  (1:1) unterzogen, mit  $\text{HNO}_3$  aufgenommen und anschließend mit  $\text{NH}_3$  versetzt. Der Kupfertetraminkomplex wurde bei  $\lambda = 610$  nm photometrisch vermessen.

Die für die Zinkbestimmung durch eine Oxidationsschmelze vorbereitete Probe wurde mit wässrigem  $\text{NH}_3$  versetzt und mit EDTA-Lösung gegen Eriochromschwarz T titriert.

#### *IR-Spektroskopie*

Die Spektren wurden an einem FT-IR-Spektrometer IFS 25 der BRUKER Analytik GmbH (in Nujol) bzw. FT-IR-Spektrometer Mattson 5000 der Firma GALAXY (KBr-Preßling) aufgenommen.

#### *NMR-Spektroskopie*

Die Aufnahme der NMR-Spektren erfolgte an den Geräten Gemini 200 und VXR 400 der Firma VARIAN. Als Referenz dienten bei der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie die Restprotonensignale ( $\text{CHD}_2\text{CN}$ ,  $\delta = 1,94$  ppm;  $\text{THF-d}_7$ ,  $\delta = 1,72; 3,57$  ppm;  $\text{DMSO-d}_5$ ,  $\delta = 2,50$ ) und bei der  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie die Lösemittelsignale ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ,  $\delta = 1,24; 118,1$  ppm;  $\text{THF-d}_8$ ,  $25,3; 67,4$  ppm;  $\text{DMSO-d}_6$   $39,43$  ppm). Bei den  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren wurde 85 %ige  $\text{H}_3\text{PO}_4$  in  $\text{D}_2\text{O}$  ( $\delta = 0,0$  ppm) als externer Standard benutzt.

#### *Röntgeneinkristallstrukturanalysen*

Die Datensammlungen wurden entweder mit einem Vierkreisdiffraktometer STADI4 der Firma Stoe & Cie oder einem Diffraktometer mit Flächendetektor von Typ IPDS der Firma Stoe & Cie unter Verwendung von  $\text{MoK}_\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 0,71073$  Å, Graphitmonochromator) durchgeführt. Zur Datenreduktion wurde eine Lorentz- und Polarisationskorrektur durchgeführt. Für die Strukturlösung und die Verfeinerung des Strukturmodells dienten die Programme SHELXS-93<sup>[220]</sup>, SHELXL-97<sup>[221]</sup> und XP/PC<sup>[222]</sup>. Die Lage der Wasserstoffatome konnte der jeweiligen Differenzfourier-Synthese entnommen und mit isotropen Auslenkungsparametern verfeinert werden. Die Daten zur Strukturanalyse, die Atomkoordinaten und äquivalente Auslenkungsparameter zu den einzelnen Strukturen sind im Anhang A-G zusammengefaßt.

## **4.2 Ausgangsverbindungen**

*o*-Cyano-phenylacetonitril (techn.) (Aldrich) wurde in einer Essigsäureethylester-Hexan-Mischung (4:1) gelöst und durch  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Neutral filtriert. Nach dem Eindampfen des Lösemittels wurde die Verbindung aus einer Essigsäureethylester-Hexan-Mischung umkristallisiert.

Alle andere Verbindungen waren kommerziell verfügbar (Aldrich, Acros) und wurden ohne zusätzliche Reinigung verwendet.

### 4.3 Synthesevorschriften

#### 4.3.1 Elektrosynthesen von Kupfer(I)-Verbindungen in Gegenwart von $\text{Bu}_4\text{NBF}_4$

##### 4.3.1.1 Darstellung von Diphenylacetonitril-Komplexen

###### 4.3.1.1.1 Elektrosynthese von (Diphenylcyanomethanido-*N*)-tris(triphenylphosphan)-kupfer(I) $[\text{Cu}(\text{NCCPh}_2)(\text{PPh}_3)_3]$ (23)

###### *Potentiostatische Präparation*

In 110 ml entlüftetem  $\text{CH}_3\text{CN}$  werden 1,81 g (5,5 mmol)  $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NBF}_4$ , 4,20 g (16,0 mmol)  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}$  und 1,45 g (7,5 mmol)  $\text{Ph}_2\text{C}(\text{H})\text{CN}$  gelöst, in eine Synthesezelle überführt und auf 0 °C gekühlt. Es wird bei einem kathodisch kontrollierten Potential von  $-2,5$  V unter Rühren elektrolysiert. Zu Beginn der Elektrolyse fließt ein Strom von 65 mA (Stromdichte  $1,3 \text{ mA cm}^{-2}$ ), der in Verlauf der Reaktion auf 36 mA (Stromdichte  $0,7 \text{ mA cm}^{-2}$ ) abfällt. Zur Vermeidung der Reduktion des gebildeten Produkts wird der Umsatz auf 2/3 des eingesetzten Diphenylacetonitrils begrenzt. Während der Elektrolyse tritt Gasentwicklung auf, und nach ca. 30 min Reaktionsdauer fällt ein hellgelber Niederschlag aus. Die Elektrolyse wird nach 2,5 Stunden beendet. Der Niederschlag wird abfiltriert und 3 mal mit je 30 ml Acetonitril und anschließend 3 mal mit 20 ml Ether gewaschen, danach in Vakuum getrocknet.

*Stromausbeute:* 96 % [0,305 g (4,80 mmol) Kupfer wurden aufgelöst].

*Ausbeute:* 3,50 g (69,9 %, bezogen auf in Lösung gegangenes Kupfer).

*Fp.(Zers.):* 88-89 °C.

###### *Galvanostatische Präparation*

In 110 ml entlüftetem  $\text{CH}_3\text{CN}$  werden 1,81 g (5,5 mmol)  $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NBF}_4$ , 4,20 g (16,0 mmol)  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}$  und 1,93 g (10,0 mmol)  $\text{Ph}_2\text{C}(\text{H})\text{CN}$  gelöst, in eine Synthesezelle überführt und auf 0 °C gekühlt. Es wird mit einer Stromstärke von 50 mA (Stromdichte  $2 \text{ mA cm}^{-2}$ , Zellspannung 2,2 V) elektrolysiert. Zur Vermeidung der Reduktion des gebildeten Produkts wird die Elektrolyse nach der Hälfte der theoretisch notwendigen Ladungsmenge (bezogen auf Diphenylacetonitril) beendet. Während der Elektrolyse wird an der Kathode eine Gasentwicklung beobachtet. Nach ca. 20 min Reaktionsdauer fällt ein hellgelber Niederschlag aus. Die Elektrolyse ist nach 2 Stunden und 40

Minuten beendet. Der Niederschlag wird abfiltriert und 3 mal mit 30 ml Acetonitril und anschließend 3 mal mit 20 ml Ether gewaschen und im Vakuum getrocknet.

*Stromausbeute*: 98 % [Es wurden 0,311 g (4,89 mmol) Kupfer aufgelöst].

*Ausbeute*: 3,96 g (77,6 % bezüglich aufgelöster Kupfermenge).

*Fp.*(Zers.): 88-89 °C.

**23**: *Eigenschaften*: hellgelbe, wenig luftempfindliche Kristalle, die ca. 10 min an der Luft handhabbar sind; löslich in THF, schwerlöslich in Ether, Acetonitril, unlöslich in Kohlenwasserstoffen.

*Elementaranalyse*: C<sub>68</sub>H<sub>55</sub>CuNP<sub>3</sub> (1042,66). C 77,44 (ber. 78,33); H 5,43 (ber. 5,32); N 1,54 (ber. 1,34); Cu 6,08 (ber. 6,09) %.

*IR* (Nujol) [cm<sup>-1</sup>]: ν(C≡N) 2103s.

<sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, THF-d<sub>8</sub>, [ppm]): δ = 6,43 (t, H<sub>para</sub>, 2H, <sup>3</sup>J(H,H) 7,23 Hz); 6,80 (t', H<sub>meta</sub>, 4H, <sup>3</sup>J(H,H) 7,42, 8,01 Hz); 7,08-7,32 (m, 49H).

<sup>13</sup>C-NMR (50 MHz, THF-d<sub>8</sub>, [ppm]): δ = 56,58 (s, C<sub>α</sub>), 117,76 (s, C<sub>para</sub>-Ph<sub>2</sub>CCN), 123,34 (s, C<sub>ortho</sub>-Ph<sub>2</sub>CCN), 128,43 (s, C<sub>meta</sub>-Ph<sub>2</sub>CCN), 129,29 (d, C<sub>meta</sub>-PPh<sub>3</sub>, <sup>3</sup>J(P,C) 8,48 Hz), 130,20 (s, C<sub>para</sub>-PPh<sub>3</sub>), 134,82 (d, C<sub>ortho</sub>-PPh<sub>3</sub>, <sup>2</sup>J(P,C) 15,41 Hz), 135,25 (d, C<sub>ipso</sub>-PPh<sub>3</sub>, <sup>1</sup>J(P,C) 17,72 Hz), 135,43 (s, CN), 144,38 (s, C<sub>ipso</sub>-Ph<sub>2</sub>CCN).

<sup>31</sup>P-NMR (81 MHz, THF-d<sub>8</sub>, [ppm]): δ = 3,08 (s, Cu-PPh<sub>3</sub>).

#### 4.3.1.1.2 Reaktivität von (Diphenylcyanomethanido-*N*)-tris(triphenylphosphan)kupfer(I)

##### *Umsetzung von [Cu(NCCPh<sub>2</sub>)(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] (23) mit Allyliodid*

1,0 g (1,0 mmol) des Komplexes **23** werden in 20 ml THF gelöst, auf -40 °C gekühlt und mit 91 µl (1,0 mmol) Allyliodid umgesetzt. Nach ca. 10 Minuten entfärbt sich die gelbe Lösung. Die Reaktion ist nach weiteren 20 Minuten bei -40 °C beendet. Anschließend wird die etherische Lösung auf Raumtemperatur erwärmt und mit 50 ml wässriger gesättigter Ammoniumchloridlösung und Ammoniak versetzt. Nach Extraktion und Eindampfen des Lösemittels bleibt ein farbloses Öl zurück.

*GC-MS* (*m/e*): 193 (Ph<sub>2</sub>C(H)CN), 223 (H<sub>2</sub>C=CHCH<sub>2</sub>C(CN)Ph<sub>2</sub> oder H<sub>2</sub>C=CHCH<sub>2</sub>N=C=CPh<sub>2</sub>), 262 (PPh<sub>3</sub>).

**Umsetzung von [Cu(NCCPh<sub>2</sub>)(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] (23) mit Phenanthrolin -  
Darstellung des Acetonitriladdukts bzw. Tetrahydrofuranaddukts von  
(Diphenylcyanomethanido-N)-(phenanthrolin)(triphenylphosphan)-kupfer(I)  
[Cu(NCCPh<sub>2</sub>)(phen)(PPh<sub>3</sub>)]·0,5 L (L = CH<sub>3</sub>CN 24a, L = THF 24b)**

Eine Suspension von 0,104 g (0,10 mmol) [Cu(NCCPh<sub>2</sub>)(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] (**23**) in 6 ml Lösemittel (Acetonitril oder THF) wird unter Rühren bei -20 °C mit einer Lösung von 0,054 g (0,30 mmol) von Phenanthrolin in 6 ml Acetonitril (**24a**) oder THF (**24b**) umgesetzt. Die Reaktionsmischung wird auf Raumtemperatur erwärmt. Nach 2 Stunden bildet sich aus der ursprünglich hellgelben Suspension eine klare dunkelrote (**24a**) oder dunkelgrüne (**24b**) Lösung. Die sich im Kühlschrank bei 5 °C bildenden Kristalle werden abfiltriert, mit 10 ml Ether gewaschen und im Vakuum getrocknet.

**24a** (L = CH<sub>3</sub>CN): *Eigenschaften*: dunkelrote, luftempfindliche Kristalle, die ca. 2 min an der Luft handhabbar sind; löslich in THF, schwerlöslich in Acetonitril.

C<sub>45</sub>H<sub>34,5</sub>CuN<sub>3,5</sub>P (718,82).

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, THF-d<sub>8</sub>, [ppm]): δ = 1,95 (s, CH<sub>3</sub>CN, 1,5H), 6,32 (t, H<sub>para</sub>, 2H, <sup>3</sup>J(H,H) 7,03 Hz); 6,70 (t', H<sub>meta</sub>, 4H, <sup>3</sup>J(H,H) 7,23, 8,21 Hz); 6,98 (d, H<sub>ortho</sub>, 4H, <sup>3</sup>J(H,H) 7,81 Hz); 7,25-7,47 (m, 30H); [7,75 (dd, 2H, <sup>3</sup>J(H,H) 4,5 Hz, 7,91 Hz); 7,95 (s, 2H); 8,45 (d, <sup>3</sup>J(H,H) 8,01 Hz); 9,01 (dd, 2H, <sup>3</sup>J(H,H) 1,56 Hz, 4,5 Hz)]-Phenanthrolin.

<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, THF-d<sub>8</sub>, [ppm]): δ = 55,79 (s, C<sub>α</sub>), 116,09 (s, CH<sub>3</sub>CN), 116,84 (s, C<sub>para</sub> - Ph<sub>2</sub>CCN), 122,58 (s, C<sub>ortho</sub> - Ph<sub>2</sub>CCN), 128,27 (s, C<sub>meta</sub> - Ph<sub>2</sub>CCN), 129,50 (d, C<sub>meta</sub> - PPh<sub>3</sub>, <sup>3</sup>J(P,C) 8,71 Hz), 130,34 (s, C<sub>para</sub> - PPh<sub>3</sub>), 134,69 (d, C<sub>ortho</sub> - PPh<sub>3</sub>, <sup>2</sup>J(P,C) 16,57 Hz), 144,78 (s, C<sub>ipso</sub> - Ph<sub>2</sub>CCN); [127,76 (s), 128,98 (s), 130,29 (s), 131,24 (s), 137,34 (s) 150,89 (s)]-Phenanthrolin. Signale für CN von DPAN, C<sub>i</sub> von PPh<sub>3</sub> und ein Signal von Phenanthrolin wurden nicht beobachtet.

<sup>31</sup>P-NMR (81 MHz, THF-d<sub>8</sub>, [ppm]): δ = 3,77 (s, br, Cu-PPh<sub>3</sub>).

**24b** (L = THF): *Eigenschaften*: dunkelgrüne, luftempfindliche Kristalle; löslich in THF, schwerlöslich in Acetonitril.

C<sub>46</sub>H<sub>37</sub>CuN<sub>3</sub>O<sub>0,5</sub>P (734,34).

**Zersetzung von Komplex 24a und Bildung von****(Isocyanato)-(phenanthrolin)(triphenylphosphan)-kupfer(I) [Cu(NCO)(phen)(PPh<sub>3</sub>)] (25)**

Nach der Umsetzung von 592 mg (0,568 mmol) des Komplexes **23** mit 307 mg (1,7 mmol) Phenanthrolin in 25 ml Acetonitril und Bildung von Komplex **24a**, wird die Reaktionsmischung eine Stunde an der Luft bei Raumtemperatur stehen gelassen. Aus der orangefarbenen Lösung fallen orange Kristalle aus, die nach 24 Stunden abfiltriert, mit Acetonitril gewaschen und im Vakuum getrocknet werden.

Ausbeute: 253,3 mg (81,2 %).

Fp.: 193 °C.

**25: Eigenschaften:** orangefarbene luftstabile Kristalle; schwerlöslich in THF und Acetonitril.

*Elementaranalyse:* C<sub>31</sub>H<sub>23</sub>CuN<sub>3</sub>OP (548,06). C 67,60 (ber. 67,94); H 4,28 (ber. 4,23); N 7,69 (ber. 7,67) %.

*IR* [cm<sup>-1</sup>]: ν(N=C=O) 2204s.

NMR-Untersuchungen wurden aufgrund der schlechten Löslichkeit nicht durchgeführt.

**4.3.1.1.3 Elektrosynthese von (Diphenylcyanomethanido-N)kupfer(I)-Komplexen in Gegenwart verschiedener Phosphorliganden****Elektrosynthese von (Diphenylcyanomethanido-N)-tris(methyldiphenylphosphan)-kupfer(I) [Cu(NCCPh<sub>2</sub>)(PPh<sub>2</sub>Me)<sub>3</sub>] (26)**

1,81 g (5,5 mmol) (C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub>, 3,01 ml (16,0 mmol) MePh<sub>2</sub>P und 1,45 g (7,5 mmol) Ph<sub>2</sub>C(H)CN werden in 110 ml entlüftetem CH<sub>3</sub>CN gelöst, in eine Synthesezelle überführt und auf 0 °C gekühlt. Die Elektrolyse erfolgt potentiostatisch bei einem Potential von -2,5 V und bei einem Strom von 30-50 mA (0,6-1,0 mA cm<sup>-2</sup>) unter Rühren. Die Reaktionslösung färbt sich unmittelbar nach Beginn der Elektrolyse gelb. Nach 2 Stunden wird die Elektrolyse beendet, die Reaktionslösung abfiltriert und im Kühlschrank bei -40 °C aufbewahrt. Innerhalb von 2 Tagen fällt ein gelber Niederschlag aus, der bei -40 °C abfiltriert, mit gekühltem Acetonitril und Ether gewaschen und im Vakuum bei 0 °C getrocknet wird.

*Stromausbeute:* 43 % (Es wurden 0,103 g Kupfer aufgelöst).

**26: Eigenschaften:** hellgelbes, luftempfindliches Öl, das ca. 5 min an der Luft handhabbar ist; löslich in THF, Acetonitril.

C<sub>53</sub>H<sub>49</sub>CuNP<sub>3</sub> (856,45).

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz, THF- $d_8$ , [ppm]):  $\delta$  = 1,51 (s,  $\text{CH}_3$ , 9H), 6,50 (t,  $\text{H}_{para}$ , 2H,  $^3J(\text{H,H})$  7,22 Hz); 6,96 (t',  $\text{H}_{meta}$ , 4H,  $^3J(\text{H,H})$  7,42 Hz, 8,01 Hz); 7,17 (d, 2H,  $^3J(\text{H,H})$  7,42 Hz); 7,20-7,40 (m, 32H).

$^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz, THF- $d_8$ , [ppm]):  $\delta$  = 13,25 (d,  $\text{CH}_3$ ,  $^1J(\text{P,C})$  13,08 Hz), 56,34 (s,  $\text{C}_\alpha$ ), 117,73 (s,  $\text{C}_{para}$  –  $\text{Ph}_2\text{CCN}$ ), 123,34 (s,  $\text{C}_{ortho}$  –  $\text{Ph}_2\text{CCN}$ ), 128,67 (s,  $\text{C}_{meta}$  –  $\text{Ph}_2\text{CCN}$ ), 129,42 (d,  $\text{C}_{meta}$  –  $\text{PPh}_3$ ,  $^3J(\text{P,C})$  8,05 Hz), 130,10 (s,  $\text{C}_{para}$  –  $\text{PPh}_3$ ), 133,12 (d,  $\text{C}_{ortho}$  –  $\text{PPh}_3$ ,  $^2J(\text{P,C})$  13,08 Hz), 137,73 (d,  $\text{C}_{ipso}$  –  $\text{PPh}_3$ ,  $^1J(\text{P,C})$  22,13 Hz), 138,61 (s, CN), 144,90 (s,  $\text{C}_{ipso}$  –  $\text{Ph}_2\text{CCN}$ ).

$^{31}\text{P-NMR}$  (81 MHz, THF- $d_8$ , [ppm]):  $\delta$  = -13,35 (s, br, Cu- $\text{PPh}_2\text{Me}$ ).

Signale für 2,2,3,3-Tetraphenylbernsteinsäuredinitril (Diphenylacetonitrildimer) (dieser Stoff ist als Verunreinigung in **26** enthalten)::

$^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz, THF- $d_8$ , [ppm]):  $\delta$  = 60,11 (s,  $\text{C}_\alpha$ ); 121,91 (s, CN); 128,98 (s,  $\text{C}_{para}$ ), 131,21 (s,  $\text{C}_{meta}$ ), 138,18 (s,  $\text{C}_{ipso}$ ).

### ***Elektrosynthese von (Diphenylcyanomethanido-N)-tris(tributylphosphan)-kupfer(I)***

#### ***[Cu(NCCPh<sub>2</sub>)(PBu<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] (27)***

1,81 g (5,5 mmol)  $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NBF}_4$ , 4,00 ml (16,0 mmol)  $(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{P}$  und 1,93 g (10,0 mmol)  $\text{Ph}_2\text{C}(\text{H})\text{CN}$  werden in 100 ml  $\text{CH}_3\text{CN}$  und 10 ml THF gelöst, in eine Synthesezelle überführt und auf 0 °C bzw. -40 °C gekühlt. Es wird galvanostatisch mit einer Stromstärke von 50 mA (Stromdichte 1 mA cm<sup>-2</sup>, Zellspannung 2,0-4,0 V) elektrolysiert. Zur Vermeidung der Reduktion des gebildeten Produkts wird die Elektrolyse nach der Hälfte der theoretisch notwendigen Ladungsmenge (bezogen auf Diphenylacetonitril) beendet. Während der Elektrolyse färbt sich die Lösung orange. Gleichzeitig bildet sich eine geringe Menge eines weißen Niederschlags. Die Elektrolyse ist nach 2 Stunden und 40 Minuten beendet. Der Niederschlag wird abfiltriert, das Filtrat zur Trockne bei 0 °C eingeengt, mit 100 ml Ether versetzt und abfiltriert. Die Mutterlauge wird im Vakuum innerhalb von 12 Stunden vom Lösemittel befreit. Es bleibt ein orangefarbiges Öl zurück, das aus einer Mischung von **27**, Ausgangsnitril und dem Dimer von Diphenylacetonitril besteht. Die Isolierung von **27** als reine Substanz war nicht möglich.

*Stromausbeute*: 66,3 % [0,211 g (3,32 mmol) Kupfer während der Elektrolyse bei -40 °C aufgelöst] bzw. 50,7 % [0,161 g (2,53 mmol) Kupfer aufgelöst bei einer Elektrolysetemperatur von 0 °C].

**27**: *Eigenschaften*: orangefarbiges, luftempfindliches Öl; löslich in Ether, THF, Acetonitril; unlöslich in Kohlenwasserstoffen.

$\text{C}_{50}\text{H}_{10}\text{CuP}_3$  (848,74).

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz, THF- $d_8$ , [ppm]):  $\delta$  = 0,92 (t,  $\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$  27H,  $^3J(\text{H,H})$  7,23 Hz); 1,391-1,475 (m,  $(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$ , 54H); 6,39 (t,  $\text{H}_{para}$ , 2H,  $^3J(\text{H,H})$  7,03 Hz) 6,90 (t,  $\text{H}_{meta}$ ) 4H,  $^3J(\text{H,H})$  7,81 Hz; 7,62 Hz);

$^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz, THF- $d_8$ , [ppm]):  $\delta$  = 14,17 (s,  $\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$ ), 25,48 (d,  $J(\text{P,C})$  11,19 Hz), 27,44 (d,  $J(\text{P,C})$  4,14 Hz), 28,37 (d,  $J(\text{P,C})$  9,12 Hz), 56,37 (s,  $\text{C}_o$ ), 116,97 (s,  $\text{C}_{para}$  –  $\text{Ph}_2\text{CCN}$ ), 122,78 (s,  $\text{C}_{ortho}$  –  $\text{Ph}_2\text{CCN}$ ), 128,35 (s,  $\text{C}_{meta}$  –  $\text{Ph}_2\text{CCN}$ ), 138,20 (s, CN), 145,31 (s,  $\text{C}_{ipso}$  –  $\text{Ph}_2\text{CCN}$ ).

$^{31}\text{P-NMR}$  (81 MHz, THF- $d_8$ , [ppm]):  $\delta$  = -21,594 (s, Cu- $\text{PBU}_3$ ).

### **Elektrosynthese von (Diphenylcyanomethanido)-tris(trimethylphosphit)-kupfer(I) (28)**

Die Darstellung des Komplexes erfolgt analog zu der von **27**. Anstelle von  $\text{PBU}_3$  werden 1,89 ml (16,0 mmol)  $\text{P}(\text{OCH}_3)_3$  verwendet. Alle Ausgangsverbindungen werden in 110 ml  $\text{CH}_3\text{CN}$  gelöst.

#### **4.3.1.2 Darstellung von Kupferkomplexen von *o*-Cyano-phenylacetonitril**

##### **4.3.1.2.1 Elektrosynthese von [(*o*-Cyano-phenyl)cyanomethanido-C]-bis(triphenylphosphan)-kupfer(I) [ $\text{Cu}\{\text{C}(\text{H})\text{CN}(\textit{o}\text{-CN-C}_6\text{H}_4)\}(\text{PPh}_3)_2$ ] (29)**

Eine Lösung von 1,81 g (5,5 mmol)  $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NBF}_4$ , 4,20 g (16,0 mmol)  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}$  und 1,42 g (10 mmol) *o*-Cyano-phenylacetonitril in 110 ml entlüftetem  $\text{CH}_3\text{CN}$  wird galvanostatisch bei 0 °C mit einer Stromstärke von 50 mA (Stromdichte 1 mA/cm<sup>2</sup>, Zellspannung 1,5-2,5 V) elektrolysiert. Während der Elektrolyse färbt sich die Lösung braun. Nach ca. 30 min Reaktionsdauer fällt ein dunkelgelber Niederschlag aus. Die Elektrolyse wird nach 2 Stunden und 40 Minuten beendet, der Niederschlag abfiltriert, 2 mal mit 30 ml gekühltem Acetonitril und 2 mal mit gekühltem Ether gewaschen und im Vakuum getrocknet. Aus der Mutterlauge fällt bei -17 °C im Verlaufe von 3 Tagen ein Niederschlag aus, der abfiltriert und anschließend mit gekühltem Acetonitril und Ether gewaschen wird.

*Stromausbeute*: 93 % [0,296 g (4,66 mmol) Kupfer wurden aufgelöst].

*Ausbeute*: 1,64 g (35,2 % bezogen auf in Lösung gegangenes Kupfer).

*Fp.*(Zers.): 58-60 °C.

**29**: *Eigenschaften*: dunkelgelber, luftempfindlicher Feststoff, der ca. 2 min an der Luft handhabbar ist; gut löslich in THF und Ether, löslich in Acetonitril.

*Elementaranalyse*:  $\text{C}_{45}\text{H}_{35}\text{CuN}_2\text{P}_2$  (729,28). C 73,33 (ber. 74,05); H 5,16 (ber. 4,84); N 4,09 (ber. 3,84); Cu 7,46 (ber. 8,71) %.

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz, THF- $d_8$ , [ppm]):  $\delta = 3,46$  (s, CH, 1H), 5,98 (td, H<sup>4</sup>, 1H,  $^3J(\text{H,H})$  7,812 Hz;  $^4J(\text{H,H})$  1,172 Hz); 6,50 (d, H<sup>7</sup>, 1H,  $^3J(\text{H,H})$  8,202), 6,61 (td, H<sup>5</sup>, 1H,  $^3J(\text{H,H})$ ; 8,202 Hz;  $^4J(\text{H,H})$  1,172 Hz), 6,88 (dd, H<sup>6</sup>, 1H,  $^3J(\text{H,H})$  8,202 Hz;  $^4J(\text{H,H})$  1,172 Hz), 7,184-7,327 (m, 30 H).

$^{13}\text{C-NMR}$  (50 MHz, THF- $d_8$ , [ppm]):  $\delta = 39,798$  (s, C <sub>$\alpha$</sub> ), 96,577 (s, C<sup>1</sup>), 112,439 (s, C<sup>4</sup>), 120,73 (s, C<sup>6</sup>), 121,665 (s, C<sup>7</sup>), 129,29 (d, C<sub>meta</sub> - PPh<sub>3</sub>,  $^3J(\text{P,C})$  8,48 Hz), 130,28 (s, C<sub>para</sub> - PPh<sub>3</sub>), 131,580 (s, C<sup>5</sup>), 132,806 (s, C<sup>3</sup>), 134,73 (d, C<sub>ortho</sub> - PPh<sub>3</sub>,  $^2J(\text{P,C})$  16,19 Hz), 135,07 (d, C<sub>ipso</sub> - PPh<sub>3</sub>,  $^1J(\text{P,C})$  17,72 Hz), 141,894 (s, C<sup>2</sup>), 153,051 (s, C<sup>9</sup>).

$^{31}\text{P-NMR}$  (81 MHz, THF- $d_8$ , [ppm]):  $\delta = 3,79$  (s, Cu-PPh<sub>3</sub>).

IR [ $\text{cm}^{-1}$ ]:  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$  2192(m), 2107(s).

#### 4.3.1.2.2 Darstellung von [(*o*-Cyano-phenyl)cyanomethanido-C]-(phenanthrolin)-(triphenylphosphan)-kupfer(I) [Cu{C(H)CN(*o*-CN-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)}(phen)(PPh<sub>3</sub>)] (30)

Eine Lösung von 0,120 g (0,12 mmol) [Cu{C(H)CN(*o*-CN-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)}(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**12**) in 10 ml Acetonitril wird unter Rühren bei -20 °C mit einer Lösung von 0,065 g (0,36 mmol) Phenanthrolin in 10 ml Acetonitril versetzt. Die Reaktionsmischung wird langsam auf Raumtemperatur erwärmt und 2 Stunden gerührt. Danach wird die Lösung filtriert und bei 5 °C eine Woche aufbewahrt. Es bilden sich Kristalle, die abfiltriert, 2 mal mit 10 ml Ether gewaschen und im Vakuum getrocknet werden.

Fp.(Zers.): 201-202 °C

**30: Eigenschaften:** dunkelrote, luftstabile Kristalle; schwerlöslich in Acetonitril und THF, unlöslich in Ether.

C<sub>39</sub>H<sub>28</sub>CuN<sub>4</sub>P (647,13).

IR [ $\text{cm}^{-1}$ ]: 2102(s), 2196(m).

NMR-Untersuchungen wurden aufgrund der schlechten Löslichkeit nicht durchgeführt.

#### 4.3.1.3 Anodische Kupferauflösung in Gegenwart von Nitrilolefine

##### *Elektrolyse mit Fumarsäuredinitril*

In 110 ml entlüftetem CH<sub>3</sub>CN werden 1,81 g (5,5 mmol) (C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub>, 4,20 g (16,0 mmol) (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>P und 0,59 g (7,5 mmol) NCC(H)=C(H)CN gelöst, in eine Synthesezelle überführt und auf 0 °C gekühlt. Es wird bei einem kathodisch kontrollierten Potential von -1,75 V (Stromstärke 35

mA) unter Rühren elektrolysiert. Während der Reaktion ändert sich die Farbe der Lösung nach dunkelrot. Die Elektrolyse dauert 2 Stunden und 40 Minuten. Es fällt kein Niederschlag aus. Das Produkt konnte nicht sauber isoliert werden.

*Stromausbeute:* 82,2 % [Es wurden 0,261 g (4,11 mmol) Kupfer aufgelöst].

#### ***Elektrolyse mit 3-Phenylacrylsäurenitril***

Eine Lösung von 1,81 g (5,5 mmol)  $(C_4H_9)_4NBF_4$ , 4,20 g (16,0 mmol)  $(C_6H_5)_3P$  und 1,2 ml (10,0 mmol)  $C_6H_5C(H)=C(H)CN$  in 110 ml Acetonitril wird unter galvanostatischen Bedingungen bei einer Stromstärke von 20 mA ( $0,4 \text{ mA cm}^{-1}$ ) und einer Zellspannung von 2,5 V elektrolysiert. Während der Elektrolyse verändert sich die Farbe der Lösung nach dunkelgelb, und es fällt ein zähes gelbes Produkt aus. Nach 2 Stunden und 40 Minuten wird das Produkt über eine Fritte bei  $-20 \text{ }^\circ\text{C}$  abfiltriert und mit Acetonitril und Ether gewaschen. Hierbei sowie beim Trocken im Vakuum zersetzt sich der Komplex.

Das Produkt wurde nicht isoliert.

#### ***Elektrolyse mit Benzylidenmalonsäuredinitril***

1,81 g (5,5 mmol)  $(C_4H_9)_4NBF_4$ , 4,20 g (16,0 mmol)  $(C_6H_5)_3P$  und 1,15 g (7,5 mmol)  $C_6H_5C(H)=C(CN)_2$  werden in 110 ml entlüftetem  $CH_3CN$  gelöst, in eine Syntheszelle überführt und auf  $0 \text{ }^\circ\text{C}$  gekühlt. Die Elektrolyse erfolgt potentiostatisch bei einem Potential von  $-1,3 \text{ V}$  und einer Stromstärke von 30 mA ( $0,6 \text{ mA cm}^{-2}$ ) unter Rühren. Nach ca. 10 Minuten Reaktionsdauer färbt sich die Lösung gelb, und es fällt ein weißer Niederschlag aus. Im Verlauf von 40 Minuten fließt kein Strom mehr infolge der Bedeckung der Kathode. Das Produkt wird abfiltriert, mit Acetonitril und Ether gewaschen und im Vakuum getrocknet.

*Stromausbeute:* 94 % (Es wurden 0,075 g (1,18 mmol) Kupfer aufgelöst).

*Eigenschaften:* weißer, wenig luftempfindlicher Feststoff, unlöslich in THF, Acetonitril, Ether und Kohlenwasserstoffen.

*Massenspektrum, [m/e (%)]:* 412 (12), 392 (5), 343 (10), 262 (70), 183 (100), 154 (20), 153 (15), 127 (12), 108 (55), 101 (12), 77 (9).

*IR [cm<sup>-1</sup>]:*  $\nu(C\equiv N)$  2074, 2100, 2152, 2170.

#### **4.3.2 Elektrochemische Kupferauflösung in Gegenwart von Lithiumdiphenylacetonitril**

1,93 g (10,0 mmol) Diphenylacetonitril werden in 15 ml THF gelöst und bei  $-70 \text{ }^\circ\text{C}$  mit 6,5 ml einer 1,55 M Lösung von nBuLi in Hexan versetzt. Die gebildete gelbe Lösung wird für weitere 0,5

Stunden bei  $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$  stehen gelassen, danach auf Raumtemperatur erwärmt und im Vakuum eingengt. Der Rest wird in 110 ml einer Lösung von 4,20 g (16,0 mmol)  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}$  in Acetonitril gelöst und unter galvanostatischen Bedingungen bei einer Stromstärke von 50 mA (Stromdichte  $1\text{ mA cm}^{-2}$ ) elektrolysiert. Die Zellspannung wird im Verlauf der Elektrolyse von 4,0 V auf 13,0 V erhöht. Während der Elektrolyse fällt eine geringe Menge eines gelben Niederschlags aus. Nach 2 Stunden und 40 Minuten wird die Elektrolyse beendet, der Feststoff abfiltriert, mit Acetonitril und Ether gewaschen und im Vakuum getrocknet.

*Stromausbeute:* 3,2 % [Es wurden 10,1 mg (0,16 mmol) Kupfer aufgelöst].

$\text{Li}(\text{Ph}_2\text{CCN})$ :

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz, THF- $d_8$ , [ppm]):  $\delta = 6,35$  (t,  $\text{H}_{para}$ , 2H,  $^3J(\text{H,H})$  7,03 Hz); 6,89 (t,  $\text{H}_{meta}$ , 4H,  $^3J(\text{H,H})$  7,81 Hz); 7,28 (d,  $\text{H}_{ortho}$ , 4H,  $^3J(\text{H,H})$  7,42).

$^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz, THF- $d_8$ , [ppm]):  $\delta = 55,09$  (s,  $\text{C}_\alpha$ ), 116,08 (s,  $\text{C}_{para}$ ), 122,06 (s,  $\text{C}_{ortho}$  –  $\text{Ph}_2\text{CCN}$ ), 126,82 (s,  $\text{C}_{meta}$ ), 138,44 (s, CN), 145,72 (s,  $\text{C}_{ipso}$  –  $\text{Ph}_2\text{CCN}$ ).

$[\text{Cu}(\text{Ph}_2\text{CCN})(\text{PPh}_3)_3]$ :

$^1\text{H-NMR}$  (200 MHz, THF- $d_8$ , [ppm]):  $\delta = 6,42$  (‘t’,  $\text{H}_{para}$ , 2H,  $^3J(\text{H,H})$  6,84 Hz, 7,22 Hz); 6,79 (‘t’,  $\text{H}_{meta}$ , 4H,  $^3J(\text{H,H})$  7,42 Hz, 7,81 Hz); 7,07-7,37 (m, 49H).

$^{13}\text{C-NMR}$  (50 MHz, THF- $d_8$ , [ppm]):  $\delta = 56,00$  (s,  $\text{C}_\alpha$ ), 117,60 (s,  $\text{C}_{para}$  –  $\text{Ph}_2\text{CCN}$ ), 123,24 (s,  $\text{C}_{ortho}$  –  $\text{Ph}_2\text{CCN}$ ), 128,38 (s,  $\text{C}_{meta}$  –  $\text{Ph}_2\text{CCN}$ ), 129,23 (d,  $\text{C}_{meta}$  –  $\text{PPh}_3$ ,  $^3J(\text{P,C})$  8,48 Hz), 130,20 (s,  $\text{C}_{para}$  –  $\text{PPh}_3$ ), 134,78 (d,  $\text{C}_{ortho}$  –  $\text{PPh}_3$ ,  $^2J(\text{P,C})$  15,41 Hz), 135,40 (d,  $\text{C}_{ipso}$  –  $\text{PPh}_3$ ,  $^1J(\text{P,C})$  16,96 Hz), 135,57 (s, CN), 144,32 (s,  $\text{C}_{ipso}$  –  $\text{Ph}_2\text{CCN}$ ).

$^{31}\text{P-NMR}$  (81 MHz, THF- $d_8$ , [ppm]):  $\delta = 3,42$  (s, Cu- $\text{PPh}_3$ ).

### 4.3.3 Elektrosynthesen von Kupfer(I)-verbindungen in Gegenwart von $\text{LiBF}_4$

#### 4.3.3.1 Darstellung von Malonsäuredinitril-Komplexen

##### 4.3.3.1.1 Elektrosynthese von (Dicyanomethanido-*N*)-bis(triphenylphosphan)-kupfer(I)

###### $[\text{Cu}(\text{NCC}(\text{H})\text{CN})(\text{PPh}_3)_2]$ (31)

In 110 ml entlüftetem  $\text{CH}_3\text{CN}$  werden 1,03 g (11,0 mmol)  $\text{LiBF}_4$ , 4,20 g (16,0 mmol)  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}$  und 0,661 g (10,0 mmol)  $\text{CH}_2(\text{CN})_2$  gelöst, in eine Synthesezelle überführt und auf  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  gekühlt. Es wird mit einer Stromstärke von 50 mA (Stromdichte  $2\text{ mA cm}^{-2}$ , Zellspannung 1,7-2,2 V) elektrolysiert. Zur Vermeidung der Reduktion des gebildeten Produktes wird die Elektrolyse nach

der Hälfte der theoretisch notwendigen Ladungsmenge (bezogen auf Malonsäuredinitril) beendet. Während der Elektrolyse wird an der Kathode eine Gasentwicklung beobachtet. Nach ca. 1,5 Stunden Reaktionsdauer fällt ein weißer Niederschlag aus. Die Elektrolyse ist nach 2 Stunden und 40 Minuten beendet. Der Niederschlag wird abfiltriert und 3 mal mit 30 ml Acetonitril und anschließend 3 mal mit 20 ml Ether gewaschen und im Vakuum getrocknet.

*Stromausbeute:* 97 % [Es wurden 0,308 g (4,85 mmol) Kupfer aufgelöst].

*Ausbeute:* 2,93 g (66,0 % bezüglich aufgelöster Kupfermenge).

*Fp.(Zers.):* 145-146 °C.

**31:** *Eigenschaften:* weiße, luftempfindliche Kristalle, die ca. 20 min an der Luft handhabbar sind; sehr schwer löslich in Acetonitril, unlöslich in THF, Ether.

*Elementaranalyse:* C<sub>39</sub>H<sub>31</sub>CuN<sub>2</sub>P<sub>2</sub> (653,18). C 69,19 (ber. 71,72); H 4,84 (ber. 4,78); N 4,23 (ber. 4,29); Cu 11,52 (ber. 9,73) %.

*IR* [cm<sup>-1</sup>]: ν(C≡N) 2104(s), 2133(s), 2181(m).

*NMR*-spektroskopische Untersuchungen wurden aufgrund der schlechten Löslichkeit nicht durchgeführt.

#### 4.3.3.1.2 Darstellung von (Dicyanomethanido-*N*)-(phenanthrolin)(triphenylphosphan)kupfer(I) [Cu(NCC(H)CN)(phen)(PPh<sub>3</sub>)] (32)

Eine Suspension von 0,366 g (0,40 mmol) [Cu(NCC(H)CN)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>n</sub> **31** in 15 ml Acetonitril wird unter Rühren bei -20 °C mit einer Lösung von 0,216 g (1,2 mmol) Phenanthrolin in 15 ml Acetonitril versetzt. Die Reaktionsmischung wird langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Nach 2 Stunden Rühren bei Raumtemperatur wird die Lösung filtriert und im Kühlschrank bei 5 °C stehen gelassen. Nach zwei Wochen bilden sich Kristalle, die abfiltriert, anschließend 2 mal mit 10 ml Ether gewaschen und im Vakuum getrocknet werden.

*Fp (Zers.):* 190 °C.

**32:** *Eigenschaften:* orange, luftstabile Kristalle; schwerlöslich in Acetonitril und THF, unlöslich in Ether.

*Elementaranalyse:* C<sub>33</sub>H<sub>24</sub>CuN<sub>4</sub>P (571,10). C 68,22 (ber. 69,40); H 4,22 (ber. 4,64); N 9,78 (ber. 9,81) %.

*IR* [cm<sup>-1</sup>]: ν(C≡N) 2098(sh), 2132(s), 2181(m).

*NMR*-spektroskopische Untersuchungen wurden aufgrund der schlechten Löslichkeit nicht durchgeführt.

### 4.3.3.2 Elektrosynthese von (Diphenylcyanomethanido-*N*)-tris(triphenylphosphan)-kupfer(I) [Cu(NCCPh<sub>2</sub>)(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] (33)

Eine Lösung von 1,03 g (11,0 mmol) LiBF<sub>4</sub>, 4,20 g (16,0 mmol) (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>P und 1,93 g (10,0 mmol) Ph<sub>2</sub>C(H)CN in 110 ml CH<sub>3</sub>CN wird bei 0 °C unter galvanostatischen Bedingungen bei einer Stromstärke von 50 mA (Stromdichte 1 mA cm<sup>-2</sup>, Zellspannung 3,3-3,8 V) elektrolysiert. Nach ca. 0,5 Stunden färbt sich die Lösung gelb, nach weiteren 1,5 Stunden fällt ein hellgelber Niederschlag aus. Zur Vermeidung der Reduktion des gebildeten Produkts wird der Umsatz auf 1/2 des eingesetzten Diphenylacetonitrils begrenzt. Die Elektrolyse wird nach 2 Stunden und 40 Minuten beendet. Der abfiltrierte Niederschlag wird anschließend 3 mal mit 30 ml Acetonitril und 3 mal mit 20 ml Ether gewaschen und im Vakuum getrocknet.

*Stromausbeute*: 94,8 % [Es wurden 0,301 g (4,75 mmol) Kupfer aufgelöst].

*Ausbeute*: 2,13 g (43 % bezüglich aufgelöster Kupfermenge).

Fp. (Zers.): 120 °C.

**33: Eigenschaften:** hellgelbe, wenig luftempfindliche Kristalle, die ca. 10 min an der Luft handhabbar sind; löslich in THF, schwerlöslich in Ether, Acetonitril, unlöslich in Kohlenwasserstoffen.

*Elementaranalyse*: C<sub>68</sub>H<sub>55</sub>CuNP<sub>3</sub> (1042,66). C 75,69 (ber. 78,33); H 5,35 (ber. 5,32); N 1,59 (ber. 1,34); Cu 7,06 (ber. 6,09) %.

*IR* (Nujol) [cm<sup>-1</sup>]: ν(C≡N) 2104(s).

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, THF-d<sub>8</sub>, [ppm]): δ = 6,43 (t, H<sub>para</sub>, 2H, <sup>3</sup>J(H,H) 7,22 Hz); 6,80 (t, H<sub>meta</sub>, 4H, <sup>3</sup>J(H,H) 7,62) 7,09(d, H<sub>ortho</sub>, 4H, <sup>3</sup>J(H,H) 7,62); 7,13-7,31 (m, 45H).

<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, THF-d<sub>8</sub>, [ppm]): δ = 57,80 (s, C<sub>α</sub>), 117,95 (s, C<sub>para</sub> – Ph<sub>2</sub>CCN), 123,54 (s, C<sub>ortho</sub> – Ph<sub>2</sub>CCN), 128,74 (s, C<sub>meta</sub> – Ph<sub>2</sub>CCN), 129,51 (d, C<sub>meta</sub> – PPh<sub>3</sub>, <sup>3</sup>J(P,C) 8,29 Hz), 130,36 (s, C<sub>para</sub> – PPh<sub>3</sub>), 134,93 (d, C<sub>ortho</sub> – PPh<sub>3</sub>, <sup>2</sup>J(P,C) 15,75 Hz), 135,80 (d, C<sub>ipso</sub> – PPh<sub>3</sub>, <sup>1</sup>J(P,C) 17,72 Hz), 138,20 (s, CN), 144,54 (s, C<sub>ipso</sub> – Ph<sub>2</sub>CCN).

<sup>31</sup>P-NMR (81 MHz, THF-d<sub>8</sub>, [ppm]): δ = 3,077 (s, Cu-PPh<sub>3</sub>).

#### 4.3.4 Elektrosynthesen von Zink(II)-verbindungen

##### 4.3.4.1 Darstellung von Malonsäuredinitrilkomplexen

###### 4.3.4.1.1 Elektrosynthese von Bis(dicyanomethanido-*N*)-zink(II) $\text{Zn}[\text{CH}(\text{CN})_2]_2$ (**34**)

3,62 g (11 mmol)  $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NBF}_4$  und 1,321 g (20 mmol)  $\text{CH}_2(\text{CN})_2$  werden in 110 ml entlüftetem Acetonitril gelöst und in eine Elektrolysezelle überführt. Die galvanostatische Elektrolyse wird mit einer Stromstärke von 100 mA (Stromdichte  $2 \text{ mA cm}^{-2}$ , Zellspannung 1,2-1,5 V) durchgeführt. Während der Elektrolyse ist an der Kathode starke Gasentwicklung und die Abscheidung eines hellen Niederschlags zu beobachten. Nachdem die Hälfte der theoretisch notwendigen Ladungsmenge geflossen ist (bezogen auf Malonsäuredinitril), wird die Elektrolyse abgebrochen. Das Produkt wird abfiltriert, dreimal mit jeweils 50 ml Acetonitril gewaschen und im Vakuum getrocknet.

*Stromausbeute:* 93,8 % [0,306 g (4,68 mmol) Zink wurden aufgelöst].

*Ausbeute:* 814 mg (89,1 % bezogen auf in Lösung gegangenes Zink).

*Fp.(Zers.):* 210 °C.

**34:** *Eigenschaften:* weißer feinkristalliner Feststoff, der ca. 15 min an der Luft hanhabbar ist; löslich in DMSO, unlöslich in Acetonitril, THF, Ether.

*Elementaranalyse:*  $\text{C}_6\text{H}_2\text{N}_4\text{Zn}$  (195,5). C 35,56 (ber. 36,86); H 1,41 (ber. 1,03); N 27,22 (ber. 28,66); Zn 33,40 (ber. 33,45) %.

$^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ , [ppm]):  $\delta = 1.96$  (s, 2H, CH).

$^{13}\text{C NMR}$  (50 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ , [ppm]):  $\delta = -0.805$  (s, CH); 128,62 (s, CN).

*IR* [ $\text{cm}^{-1}$ ]:  $\nu$  (CN) = 2131(s), 2182(sh), 2240(m).

###### 4.3.4.1.2 Darstellung des Tetrahydrofuranaddukts des Tris(phenanthrolin)zink(II)-bis(dicyanomethanat) $[\text{Zn}(\text{Phen})_3]^{2+}[\text{CH}(\text{CN})_2]_2 \cdot \text{THF}$ (**35**)

0,374 g (1,91 mmol) **34** werden in 20 ml THF suspendiert und unter Rühren mit 0,108 g (6 mmol) 1,10-Phenanthrolin (in 20 ml THF) versetzt. Es scheiden sich sofort orangegelbe Kristalle aus. Das Produkt wird abfiltriert, mit 20 ml THF und 20 ml  $\text{Et}_2\text{O}$  gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet.

*Ausbeute:* 0,332 g (21,5%).

**35: Eigenschaften:** orange, luftstabile Kristalle; schwerlöslich in Acetonitril und THF, unlöslich in Ether.

*Elementaranalyse:* C<sub>46</sub>H<sub>34</sub>N<sub>10</sub>O (807,4 g/mol); C 67,32 (ber. 68,36); H 3,78 (4,2); N 18,34 (17,34) %.

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CD<sub>3</sub>CN, [ppm]): [7,80 (dd, <sup>3</sup>J(H,H) 4,88 Hz, 8,11 Hz), 8,19 (s), 8,31 (s), 8,74 (d, <sup>3</sup>J(H,H) 5,01 Hz)]-Phenanthrolin

<sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CD<sub>3</sub>CN, [ppm]): [126,947; 128,834; 131,199; 141,561; 150,391]-Phenanthrolin

IR [cm<sup>-1</sup>]: ν (CN) = 2078(sh), 2114(s), 2157(m).

#### 4.3.4.2 Elektrosynthese von Zn[Ph<sub>2</sub>CCN]<sub>2</sub> (36)

1,93 g (10 mmol) Diphenylacetonitril Ph<sub>2</sub>C(H)CN und 3,62 g (11 mmol) (C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub> werden in 110 ml Acetonitril gelöst, in eine Elektrolysezelle überführt und bei einer Stromstärke von 50 mA (Stromdichte von 1 mA cm<sup>-2</sup>, Zellspannung 2,5-4,5 V) elektrolysiert. An der Kathode tritt Gasentwicklung auf unter Gelbfärbung der Lösung. Nach ca. 20 min fällt ein heller Niederschlag aus. Die Elektrolyse wird nach Durchgang der Hälfte der theoretischen Ladungsmenge (bezogen auf Diphenylacetonitril) beendet. Der Niederschlag wird abfiltriert, dreimal mit 30 ml CH<sub>3</sub>CN gewaschen und danach im Vakuum getrocknet.

*Stromausbeute:* 98 % [0,320 g (4,89 mmol) Zink wurden aufgelöst].

*Ausbeute:* 1,001 mg (45,6 % bezogen auf in Lösung gegangenes Zink).

Fp.(Zers.): 60-62 °C.

**36: Eigenschaften:** weißer, luftempfindlichen Feststoff, der an der Luft ca. 2 min handhabbar ist; löslich in Acetonitril und THF, unlöslich in Ether.

C<sub>28</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>Zn (449,87).

IR [cm<sup>-1</sup>]: ν (C≡N) = 2182(m).

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>, [ppm]): δ = 6,623 (t, H<sub>para</sub>, 2H, <sup>3</sup>J(H,H) 6,84 Hz), 7,051 (t, H<sub>meta</sub>, 4H, <sup>3</sup>J(H,H) 7,62 Hz), 7,179 (d, H<sub>ortho</sub>, 4H, <sup>3</sup>J(H,H) 7,62 Hz).

<sup>13</sup>C NMR (100 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>, [ppm]): 118,69 (s, C<sub>para</sub>), 122,43 (s, C<sub>ortho</sub>), 128,15 (s, C<sub>meta</sub>), 136,80 (s, CN); 141,61 (s, C<sub>ipso</sub>).