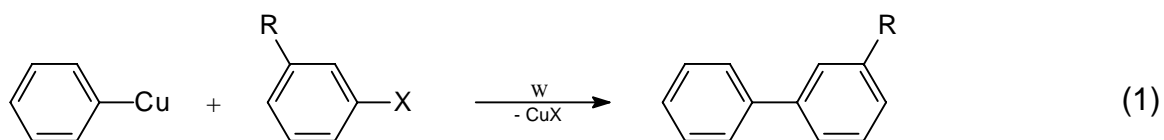


Einleitung

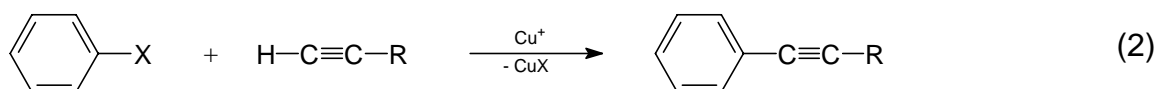
Kupferorganische Verbindungen mit Metall-Kohlenstoff- σ -Bindungen haben durch eine Reihe katalytischer Reaktionen Bedeutung in der organischen Synthese erlangt. Das Interesse an dieser Substanzklasse reicht bis in die Mitte des vorigen Jahrhunderts zurück. Bereits 1859 versuchte BUCKTON^[1] durch Umsetzung von Dimethylzink mit Kupfer(I)-chlorid Methylkupfer darzustellen. Zur selben Zeit beobachtete BÖTTGER^[2] die Bildung eines explosiven roten Niederschlages von Kupferacetylid bei der Einleitung von Leuchtgas in eine ammoniakalische Kupfer(I)-lösung. Die erste erfolgreiche Synthese einer Arylkupferverbindung gelang REICH^[3] 1923 mit der Präparation von Phenylkupfer. GILMAN und STRALEY erhielten 1936 Ethylkupfer^[4] als erste Alkylkupferverbindung. Diese Kupferorganyle konnten jedoch nicht als reine Substanzen isoliert werden. Einen Meilenstein in der Organokupferchemie stellte 1952 die Entdeckung von löslichen Lithiumdiorganokupferspezies durch GILMAN et al.^[5] dar. Als reine Organokupferverbindungen sind erstmalig 1968 CuC_6F_5 und 1971 $\text{CuC}_6\text{H}_4\text{CF}_3$ -3 durch CAIRNCROSS et al.^[6, 7] beschrieben worden. Die Chemie der Kupfer(I)-organyle wird in einer Monographie von TAYLOR^[8] ausführlich behandelt.

Zu den wichtigsten durch kupferorganische Verbindungen katalysierten Reaktionen gehören C–C-Bindungsbildungen:

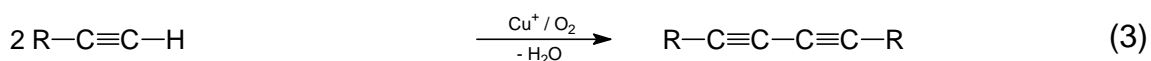
- die Ullmann-Reaktion (Gl. 1),



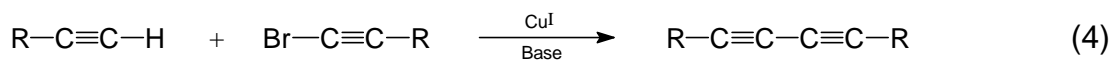
- die Castro-Reaktion (Gl. 2),



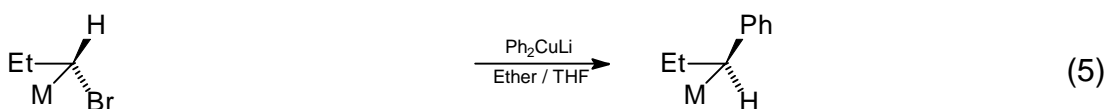
- die Glaser-Reaktion (Gl. 3)



- und die Cadiot-Chodkiewicz-Reaktion (Gl. 4).

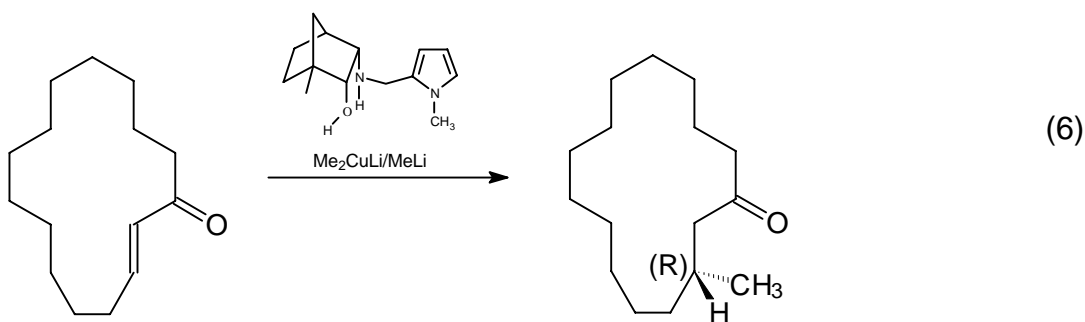


Andere Reaktionstypen stellen Substitutionen (Gl. 5) und besonders die 1,4-Additionen an α,β -ungesättigten Ketonen (Gl. 6) dar.



Eine Reihe von Reviewartikeln^[9 - 12] führt die Einsatzmöglichkeiten kupferorganischer Reagenzien insbesondere für stereoselektive organische Synthesen detailliert aus.

Von großer Bedeutung für die Naturstoffsynthese sind die 1,4-Additionen an α,β -ungesättigte Ketone, die als stereoselektive Reaktionen^[13 - 15] ablaufen. Die Methylierung des (E)-2-Cyclopentadecenon zum Muscon^[16, 17] (Gl. 6), der geruchsaktiven Komponente des Moschusöls, verläuft beispielsweise mit einem Enantiomerenüberschuß von ee = 100 % in Gegenwart von Organokuprat-Katalysatoren.



Häufig verwendete kupferorganischen Katalysatoren besitzen die allgemeinen Zusammensetzungen $\text{Li}[\text{CuR}_2]$, $\text{Li}[\text{CuRR}']$, $\text{Li}[\text{Cu}(\text{CN})\text{R}]$, $\text{Li}_2[\text{Cu}(\text{CN})\text{R}_2]$ oder $\text{Li}_2[\text{Cu}(\text{CN})\text{RR}']$. Eine andere Gruppe von katalytisch aktiven Verbindungen sind die funktionalisierten Zink-Kupfer-Organyle vom Typ $\text{RCu}(\text{CN})\text{ZnX}$. In vielen Fällen wird auf die Isolierung der aktiven Spezies bei der Synthese verzichtet, statt dessen werden Kupfer(I)-salze als Ausgangsmaterialien für Organokupferreagenzien eingesetzt. Verwendete Ausgangsstoffe sind Kupferhalogenide,

Kupferpseudohalogenide^[18], $\text{CuOSO}_2\text{CF}_3$ ^[19], CuSPh ^[20, 21] oder lösliche Kupferkomplexe wie $[\text{CuBr}(\text{DMS})]$ ^[22] oder $[\text{n-Bu}_3\text{PCuI}]_4$ ^[23]. In diesen Fällen treten die katalytisch wirksamen Kupferspezies intermediär auf.

Zur Optimierung der durch Organokupferverbindungen katalysierten Synthesen sind Kenntnisse über die Reaktivität der Kupferintermediate und die ablaufenden Reaktionsmechanismen von Interesse. Die Darstellung der Kupferorganyle erfolgt gewöhnlich durch die klassischen Syntheseprinzipien wie Metallierung und Transmetallierung.

Eine Alternative zu diesen Präparationsmethoden stellt die Elektrosynthese metallorganischer Verbindungen dar. Die elektrochemische Darstellung hat gegenüber den klassischen Synthesemethoden verschiedene Vorteile. So lassen sich Organometallverbindungen durch elektrochemische Direktsynthese unmittelbar aus den entsprechenden Metallen und geeigneten organischen Substanzen darstellen. Weitere Vorteile der Elektrosynthese liegen in der Vermeidung gefährlicher Ausgangsstoffe (z.B. n-BuLi) und der Umgehung von Hilfsmetallen. Ein Aspekt der ebenfalls für die elektrochemische Synthese spricht, ist die Selektivität von Reaktionen. Übersichten zur Elektrosynthese von Organometallverbindungen wurden von LEHMKUHL^[24], TUCK^[25], BATTAGLINI et al.^[26], MORRIS^[27], VECCHIO-SADUS^[28], DE MONTAUZON^[29] et al. und CONNELLY et al.^[30] publiziert.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit bestand in der elektrochemischen Direktsynthese von kupferorganischen Verbindungen des Typs $[\text{CuR}]_n$ aus metallischen Kupfer und Substanzen, die über aktivierte C–H-Bindungen verfügen. In einer kathodischen Reaktion sollten durch Spaltung der polarisierten C–H-Bindung Anionen erzeugt werden, die mit den anodisch generierten Kupfer(I)-ionen zu den gewünschten Kupferorganylen reagieren.

Für den organischen Rest R wurden Nitrile mit mehreren $\text{C}\equiv\text{N}$ -Gruppen ausgewählt, wobei die CH-Acidität solcher Verbindungen die reduktive Spaltung einer C–H-Bindung erleichtern sollte. Durch elektroanalytische Methoden sollte geprüft werden, inwieweit Nitrile einer elektrochemischen Direktsynthese kupferorganischer Komplexe zugänglich sind.