

Einfluss der Struktur CH-acider Nitrile auf die elektrochemische Synthese
von Organometallkomplexen des Kupfers und Zinks

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades
doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)

vorgelegt der

Mathematisch-Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät
(mathematisch-naturwissenschaftlicher Bereich)
der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg

von Frau Dipl.-Chem. Viktorija Rjabova
geb. am 9. Mai 1969 in Riga (Lettland)

Gutachter:

1. Prof. Dr. rer. nat. habil. Wieland Schäfer
2. Priv.-Doz. Dr. rer. nat. habil. Lothar Dunsch
3. Prof. em. Dr. rer. nat. habil. Dr. h. c. Karl-Heinz Thiele

Halle (Saale), den 5. Oktober 2001

urn:nbn:de:gbv:3-000002601

[<http://nbn-resolving.de/urn/resolver.pl?urn=nbn%3Ade%3Agbv%3A3-000002601>]

Inhaltsverzeichnis	Seite
1 EINLEITUNG	1
2 THEORETISCHER TEIL	
2.1 Die Bedeutung kupfer- und zinkorganischer Verbindungen in der organischen Synthese	5
2.2 Anwendungen gemischter Zn-Cu-organischer Verbindungen	8
2.3 Cyanocarbanionen	10
2.3.1 Strukturen von Nitrilcarbanionen	15
2.3.2 CH-acide Verbindungen in der Elektrosynthese	17
2.3.3 Bindungslängen und Bindungsordnung in Carbanionen	19
2.3.4 Die Inversionsbarriere	21
2.3.5 Energien mesomerer Grenzformen des CH_2CN^- - Carbanions	23
2.3.6 Einfluss verschiedener Metallionen auf die Struktur metallorganischer Nitrile	25
2.4 Radikalanionen als Zwischenprodukte bei der elektrochemischen Reduktion CH-acider Verbindungen	26
2.5 Synthesen kupferorganischer Verbindungen	28
2.5.1 Stabilisierung von Kupfer(I)-Ionen in organischen Medien	28
2.5.2 Cyanocuprate	31
2.5.3 Elektrosynthese von Kupferkomplexverbindungen	34
2.6 Elektrochemische Synthese zinkorganischer Verbindungen	35
2.6.1 Zinkbromid als Zinkionenquelle	36
2.6.2 Elektrosynthese von Zinkorganylen an einer Zinkanode	36
2.6.3 Elektrosynthese von Zinkorganylen in Gegenwart von Katalysatoren	39
3 ERGEBNISSE UND DISKUSSION	
3.1 Elektrochemische Darstellung von Kupfer(I)-Verbindungen	41
3.1.1 Cyclovoltammetrische Untersuchungen der Ausgangsnitrile	42
3.1.2 Quantenchemische Berechnungen	46
3.1.3 Elektrosynthesen in Gegenwart von Tetrabutylammoniumtetrafluoroborat	48
3.1.3.1 Elektrosynthesen mit Diphenylacetonitril	48

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

4 EXPERIMENTELLER TEIL

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

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

ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS

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

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

Verwendete Abkürzungen in der NMR-Spektroskopie

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

Verwendete Abkürzungen in der IR-Spektroskopie

m	mittel
s	stark
sh	Schulter

1 Einleitung

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

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

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

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

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

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

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

Die metallorganischen Reagentien werden gewöhnlich in situ dargestellt und in einer Folgereaktion sofort konvertiert. Die Isolierung reiner Kupfer(I)-Organyle R₂Cu ist schwierig. Erstens sind die Kupfer(I)-Verbindungen termisch instabil, zweitens haben sie eine Tendenz zur Bildung von Komplexen mit den bei ihrer Bildung entstehenden Nebenprodukten LiX oder mit der Ausgangsverbindung CuX.

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



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

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

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

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

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

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

Anorganische Verbindungen mit Cyanogruppen, wie z.B. LiCN und CuCN spielen ebenfalls eine wichtige Rolle in der organischen Synthesechemie. Ferner wurden Nitrile in der Elektrosynthese von organischen Verbindungen^[24, 25] und Metallkomplexen^[26, 27] eingesetzt.

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

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

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

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

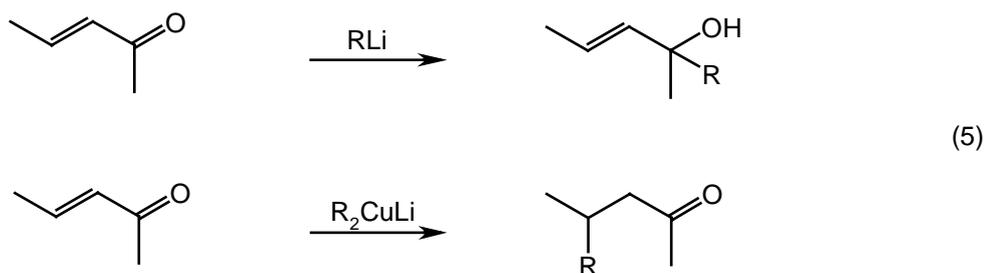
Ferner sollte der Einfluss des Leitelektrolyten auf die Struktur elektrochemisch erzeugter Verbindungen untersucht werden.

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

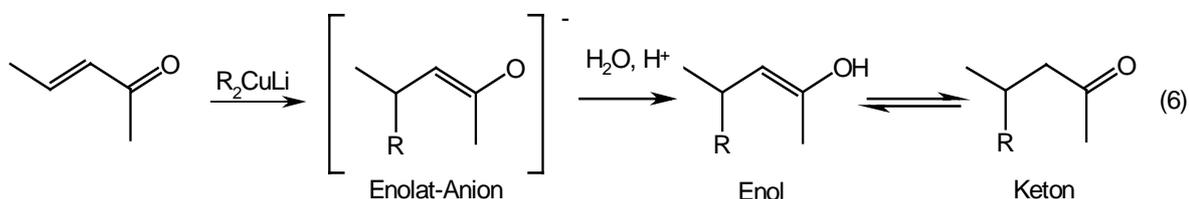
2 Theoretischer Teil

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

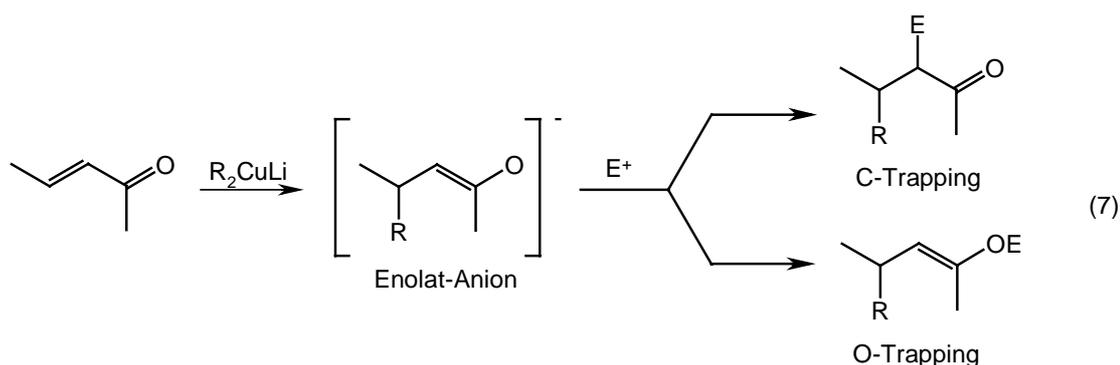
Kupferorganische Reagentien werden in der organischen Synthese gewöhnlich als Monokupferverbindungen RCu oder als Cuprate R_2CuM ($\text{M} = \text{Li}$ oder MgX) verwendet. Sie haben in der Synthesechemie inzwischen die weit verbreiteten lithiumorganischen Reagentien abgelöst, beispielsweise bei Additionsreaktionen an α,β -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^[35-41]:



Das Zwischenprodukt bei der Reaktion von kupferorganischen Reagentien mit α,β -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 α,β -ungesättigter Aldehyde und Ketone dar. Die Reaktion läuft regioselektiv und führt zur C- oder O-Alkylierung (Reaktion 7).



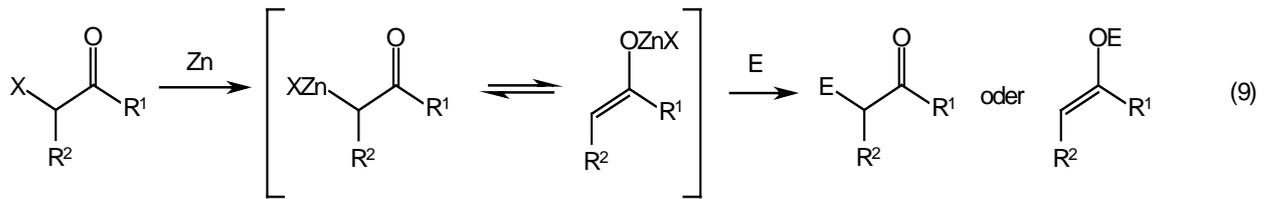
Die Verwendung von Organocupraten in diesem Syntheseprinzip wurde für die Herstellung vieler Naturstoffe und biologisch aktiver Verbindungen wie Steroide, Terpenoide, Prostaglandine, Lactone und β -Lactame genutzt^[1].

Organokupferverbindungen sind auch in Substitutionsreaktionen verwendbar^[1, 3, 42-55]:

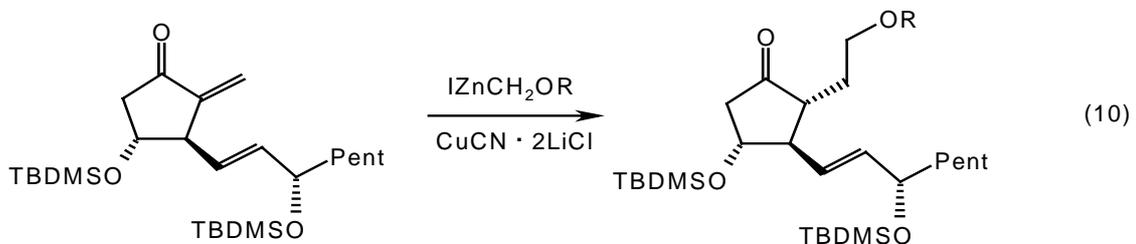


Die Gruppierung R kann dabei ein primärer Alkyl-, Allyl-, Benzyl-, Vinyl- oder Allenyl-Rest sein, sie kann auch solche Gruppierungen wie COR, COOR, CONR₂ enthalten. R' kann eine primäre Alkyl-, Vinyl-, Allyl- oder Arylgruppe sein. Organokupferspezies vom Typ R'₂CuLi·PBu₃, PhS(R')CuLi, R'₂Cu(CN)Li₂ erlauben 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^[56] erlangt (Reaktion 9).

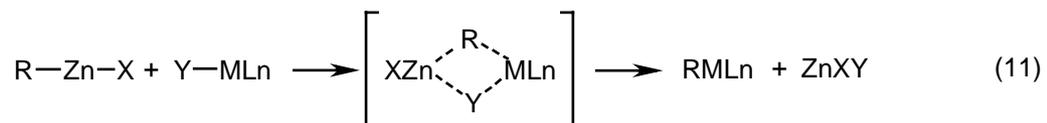


Andererseits bewirkt der kovalente Charakter der Zn-C-Bindung die höhere Stabilität von Organozinkverbindungen und schafft die Möglichkeit, hochfunktionalisierte Zinkorganyle darzustellen. Außerdem ist die Chemoselektivität von Organozinkreagentien hervorzuheben in Reaktionen mit Elektrophilen, die mehrere funktionelle Gruppierungen besitzen. Ein Beispiel hierfür sind Intermediate des Prostaglandins^[57-60] (Reaktion 10).



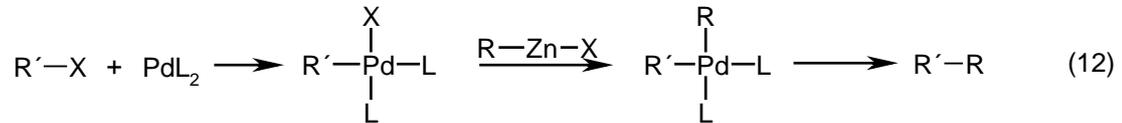
Gegenwärtig finden folgende Typen von Organozinkreagentien breite Anwendung: Organozinkhalogenide RZnX ^[6, 61-65], Diorganozinkverbindungen R_2Zn ^[66-73] und Lithium- oder Magnesiumzincate $\text{M}^+\text{R}_3\text{Zn}$ ^[74-80]. Von diesen Verbindungsklassen sind nur Zincate reaktionsfähige Substanzen. Für die erfolgreiche Anwendung der beiden anderen Stoffklassen ist der Einsatz von Katalysatoren erforderlich.

Zinkorganyle können in verschiedenen Transmetallierungsreaktionen als reaktionsfähige metallorganische Reagentien verwendet werden.



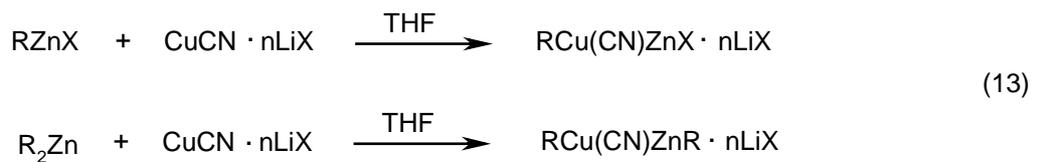
Größere Bedeutung für die organische Synthese haben Reaktionen, bei denen Palladium- oder Kupferverbindungen zum Einsatz kommen.

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

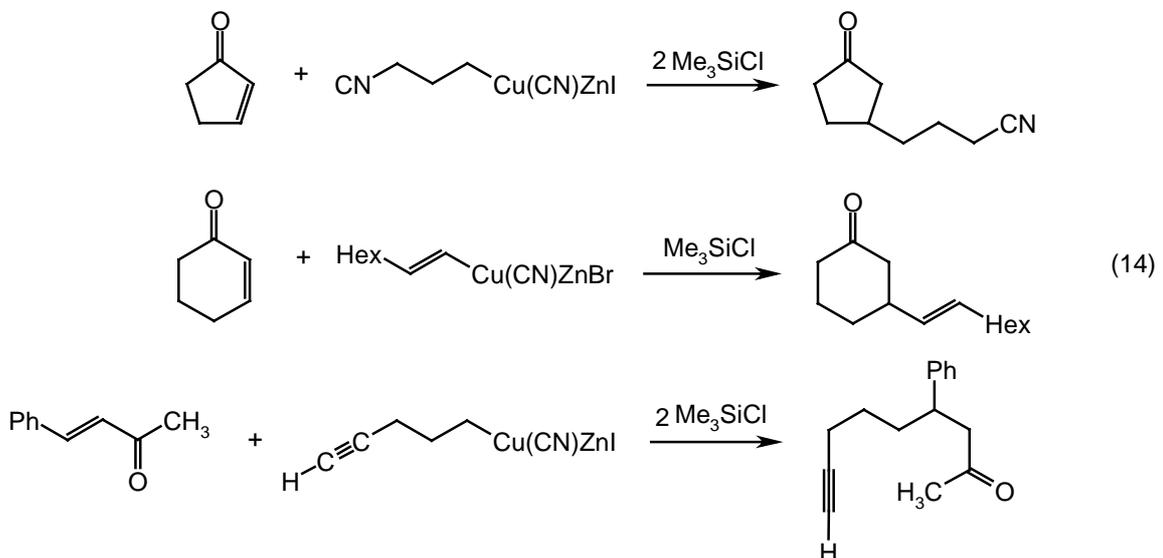


2.2 Anwendungen gemischter Zn-Cu-organischer Verbindungen

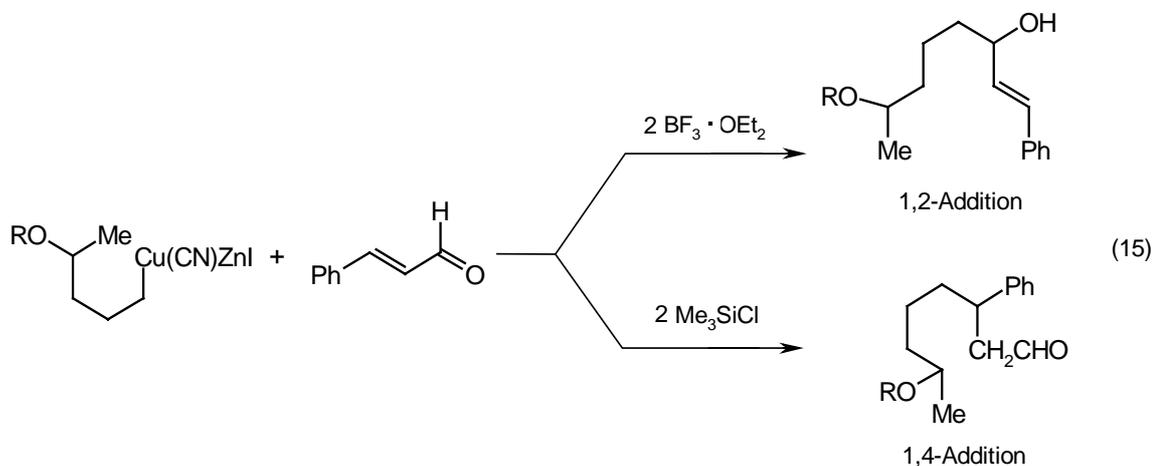
Die häufig benutzte Reaktion zwischen Zinkorganyle und in THF löslichen Kupfersalzen $CuCN \cdot nLiX$ führt zur Bildung gemischter Zink-Kupfer-Cluster^[61, 70]. Es sind funktionalisierte metallorganische Verbindungen, die termisch stabil und in bezug auf verschiedene Klassen von Elektrophilen reaktionsfähig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



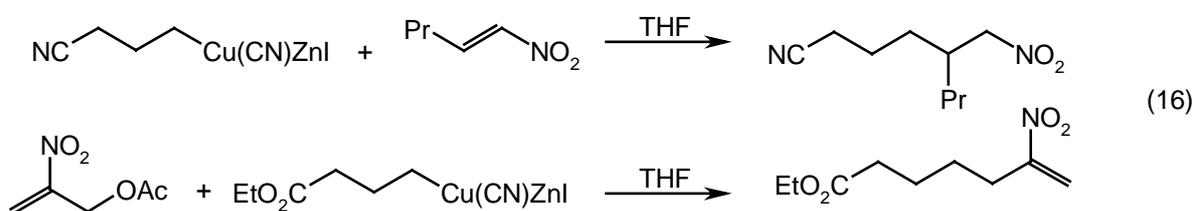
Gemischte zink-kupferorganische Spezies verhalten sich ähnlich wie kupferorganische Reagentien in Additionsreaktionen α,β -ungesättigter Carbonylverbindungen und führen zu konjugierten Additionsprodukten^[62, 70, 92]. Vorteilhaft ist aber bei Zink-Kupfer-Organyle ihre höhere Funktionalisierbarkeit:



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 Me_3SiCl als Katalysator^[93] (Schema 15).

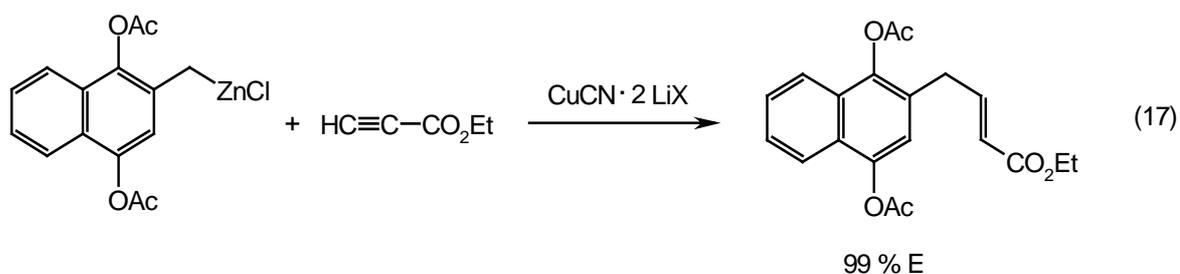


Die Additionsreaktion zink-kupfer-organischer Reagentien an Nitroolefine ist eine effektive Methode, funktionalisierte Nitroverbindungen in hoher Ausbeute zu erhalten^[94-96]:

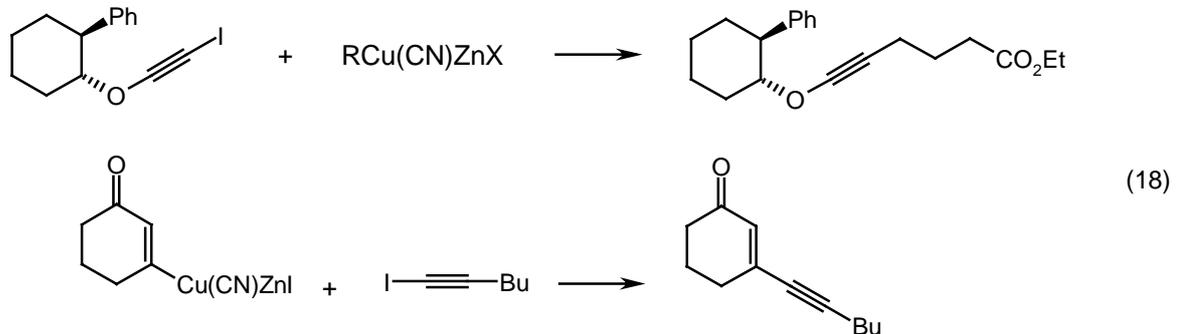


Die analoge Reaktion von Nitroolefinen mit Lithium- und Magnesiumcupraten führt zur Bildung von Nebenprodukten.

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



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



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

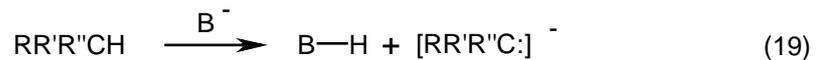
2.3 Cyanocarbanionen

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 α -Wasserstoff abstrahieren und stabile Carbanionen bilden:



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

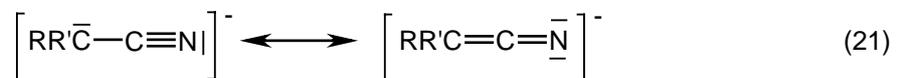
Besonders stabil sind Carbanionen mit einer Doppel- oder Dreifachbindung in α -Stellung zu dem Zentrum des Carbanions. In diesem Fall ist das Carbanion resonanzstabilisiert.



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.

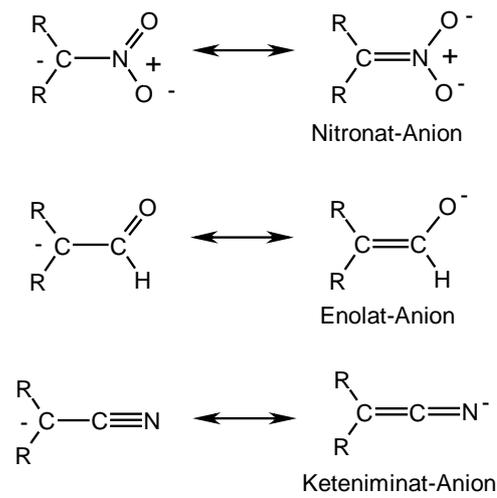
Spektralphotometrische Messungen in DMSO haben gezeigt, dass der Einfluß einer Elektronenakzeptorgruppe in der Reihe $\text{NO}_2 > \text{RCO} > \text{RSO}_2 > \text{CN}$ sinkt^[101].

Cyanocarbanionen wurden in den letzten 20 Jahren sowohl durch NMR-spektroskopische Messungen^[102] und Röntgenstrukturanalysen^[103-111] als auch durch quantenchemische Berechnungen^[112-115] 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)

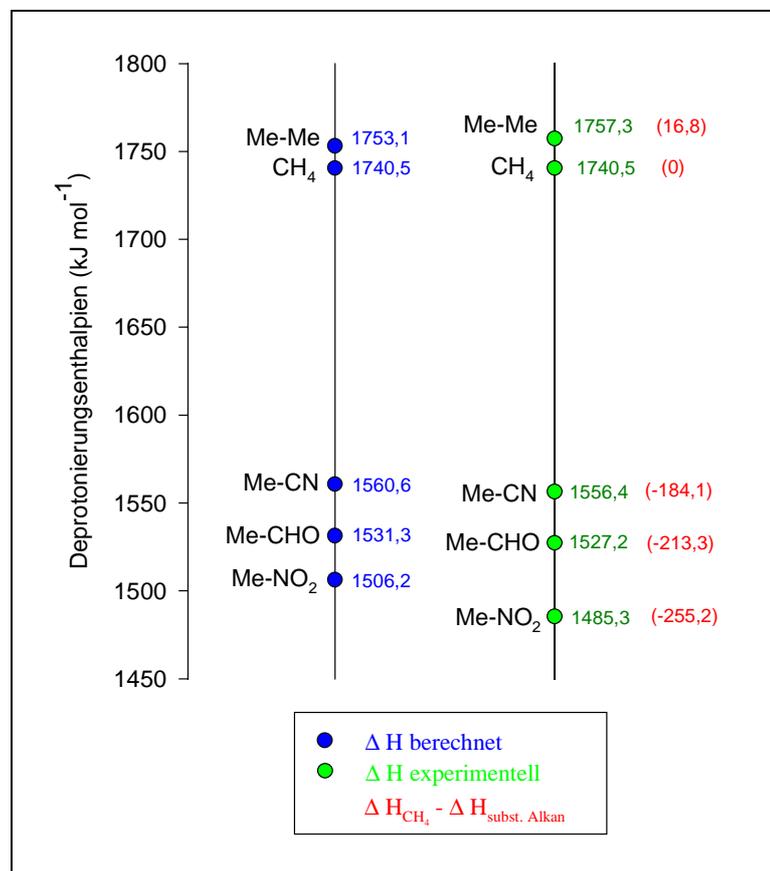


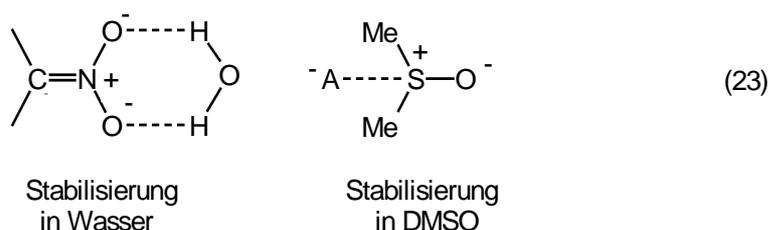
Abb.1 Deprotonierungsenthalpien substituierter Alkane in der Gasphase (aus [112] entnommen und in kJ mol⁻¹ umgerechnet)

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 H₂O kaum (Tabelle 1)^[116, 117].

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

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

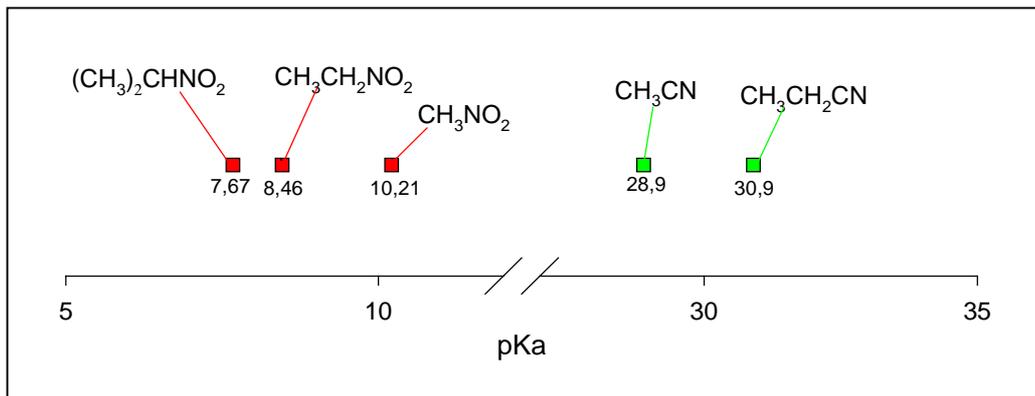


Abb. 2 pKa-Werte von Nitro- und Cyanoalkanen (in H_2O)

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^[112] 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.

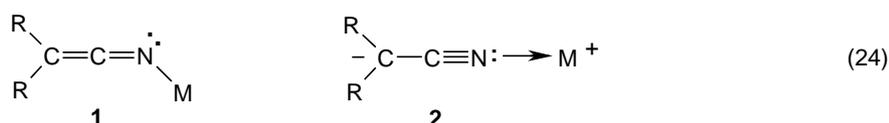
2.3.1 Strukturen von Nitrilcarbanionen

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

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.

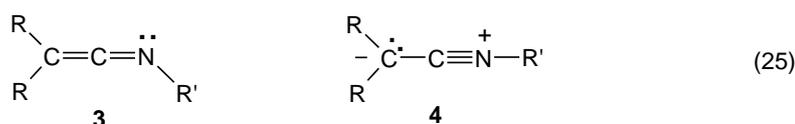
Die negative Ladung in Carbonitrilen wird durch die Delokalisierung der Elektronendichte stabilisiert, wie sie durch die Keteniminform **1** (Schema **24**) dargestellt wird. Es erscheint daher sinnvoll, die Strukturen von Keteniminen mit den Strukturen der Lithiumnitrile zu vergleichen.



Die folgenden Strukturcharakteristika sind für Ketenimine **3** (Schema **25**) typisch^[119]:

- Der C=C Bindungsabstand entspricht einer Doppelbindung zwischen sp²-hybridisierten Kohlenstoffatomen (134 pm).

- Die Bindungslänge der C=N-Bindung ist etwas kürzer als die Doppelbindung zwischen einem sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffatom und Stickstoff (128 pm) und liegt je nach Verbindung zwischen 119 und 124 ppm.
- Die Bindungswinkel \angle 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^[120], bei denen ein Substituent durch ein freies Elektronenpaar ersetzt ist.

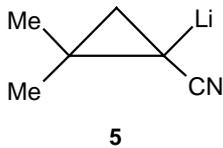


Ausnahmen von dieser Reihe sind die Ketenimine mit $\text{R} = \text{CH}_3\text{SO}_2$, bzw. PhSO_2 , bei denen die CN-Abstände mit 114,8-116,5 pm in Übereinstimmung mit den für $\text{C}\equiv\text{N}$ -Dreifachbindungen üblichen Bindungsabständen sind^[119]. Der Bindungswinkel \angle CCN beträgt 177-180° und der Bindungswinkel \angle CNR' beträgt 170,6-180,0°. Diesen Substanzen wird die Struktur von Nitriliumsalzen zugeschrieben^[120]:



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^2 -Hybridisierung spricht. Die C-C-Bindungslänge zwischen dem Carbanionenzentrum und der Cyanogruppe C-C \equiv N beträgt in allen bekannten Organonitril-Lithium-Verbindungen 138-140 ppm, was zwischen den charakteristischen Bindungslängen für eine Csp³-Csp-Bindung (146 ppm) und Csp²=Csp²-Bindung (134 ppm) liegt. Die C \equiv N-Bindungslänge organischer Verbindungen beträgt normalerweise 115 ppm, die der C=N-Bindung 128 ppm. In lithiierten Nitrilen werden sehr kurze C \equiv N-Bindungslängen zwischen 114,4 und 117,8 ppm beobachtet. Die Winkel \angle NCC sind in diesen Verbindungen fast linear (177,3-179,5°).

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

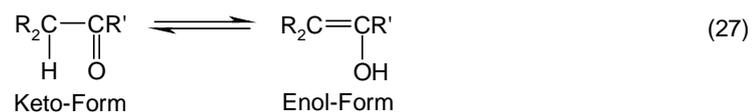


Lithiumnitrile. Die CCN-Gruppierung in Verbindung (**5**) ist nicht linear aufgebaut. Der Bindungswinkel beträgt $\angle \text{NCC} = 172,3^\circ$. Die Cyanogruppe weicht von der Cyclopropylebene um $57,6^\circ$ ab, das anionische Kohlenstoffatom bleibt tetraedrisch. Der Cyclopropylring erlaubt keine 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 α -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.

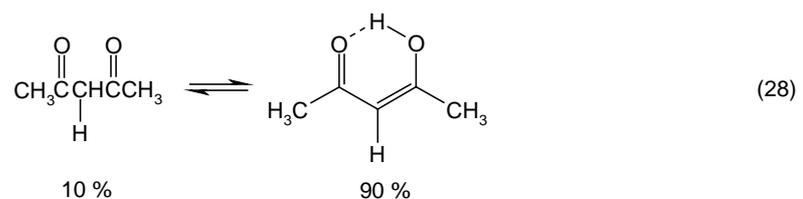
Dieses Beispiel zeigt, dass, obwohl keteniminartige Strukturen **2** (Schema **24**) für Organonitril-lithium-Verbindungen charakteristisch sind, einige Cyanocarbanionen auch metallorganische Verbindungen bilden können.

2.3.2 CH-acide Verbindungen in der Elektrosynthese

CH-acide Verbindungen verfügen häufig über eine Carbonylgruppe in α -Stellung zu einer CH- oder 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 β -Diketonen überwiegt die Enol-Form.

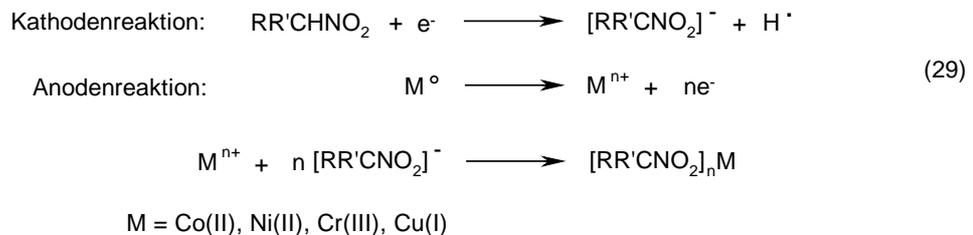


Die Ursache dafür ist die Fähigkeit der β -Diketone zur Bildung konjugierter Enole und zur Bildung von Wasserstoffbrücken-Bindungen zwischen enolisierten Ketogruppen und den benachbarten Carbonylgruppen.

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.

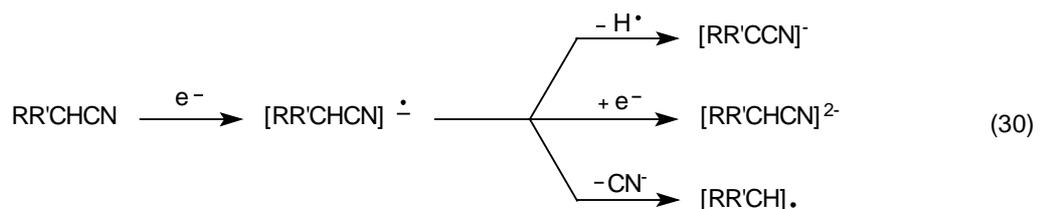
Erstmals nutzten BUCHTIAROV et al.^[121] die leichte Deprotonierbarkeit von Nitroverbindungen für die elektrochemische Direktsynthese von Nitroalkylmetallorganyle aus Organonitroverbindungen und Metallen.



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

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

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



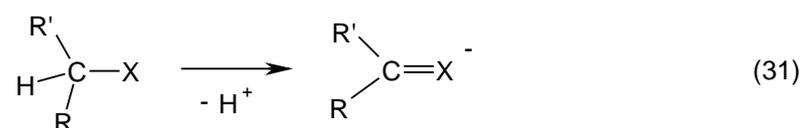
EVANS^[124] zeigte, dass CH-acide Verbindungen mit $\text{pK}_a > 6$ nach einem EC-Mechanismus reduziert werden. Der erste Schritt der Reduktion ist die Aufnahme eines Elektrons unter Bildung

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^[26, 27]. 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).

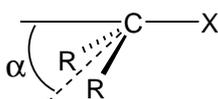
2.3.3 Bindungslängen und Bindungsordnung in Carbanionen

WIBERG et al.^[112] 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^[112].



Durch die Ladungsübertragung wird die C-X-Bindung ($\text{X} = \text{CHO}, \text{NO}_2, \text{CN}$) durch Ausbildung einer π -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 π -System in Nitrilen gegenüber Aldehyden und Nitroverbindungen.

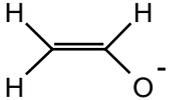
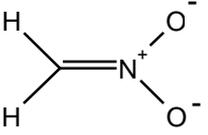
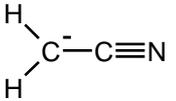
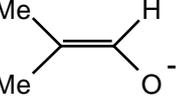
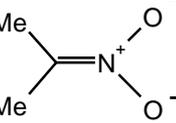
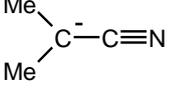
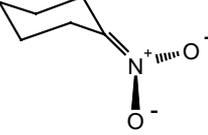
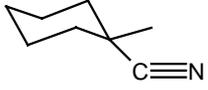


Eine maximale Wechselwirkung der π -Elektronen wird bei planaren Carbanionen erwartet. Die Tetraederstruktur des Carbanions erlaubt keine oder nur eine geringe Ladungsübertragung. Ein Vergleich der Anionen, die durch Deprotonierung aus Acetaldehyd (CH_3CHO), Nitromethan (CH_3NO_2) und Acetonitril (CH_3CN) 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.^[115] in einer späteren Arbeit, in der sie die Energien für die Deformation der Carbanionen berechneten. Wird ein Enolat anion deformiert, bis es um 40° 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 α -Kohlenstoff und für Heteroatome in Carbanionen^[115]

Substanz	Elektronendichte am α -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 α -Kohlenstoff und für Heteroatome in Carbanionen berechnet (Tab. 2)^[115].

Die Angaben von ZIMMERMAN^[115] stimmen mit den Angaben von WIBERG^[112] 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 σ -Verschiebung auftritt und die gesamte Ladungsänderung mit der Größe 0,38 e im π -System erfolgt^[112].

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 α -Kohlenstoffatom geht mit einer sterischen Umorientierung einher. Aus dem sp^3 -hybridisierten Kohlenstoff entsteht ein 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 CH_2CN^- -Anion hat eine pyramidale Struktur. Die Energie des pyramidalen CH_2CN^- (C_s -Symmetrie) ist nur $1,26 \text{ kJ mol}^{-1}$ niedriger als die Energie der planar Struktur (C_{2v} -Symmetrie)^[112,113,115]. 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^[113]. Die Stabilität vergrößert sich in der Reihe CH_2CHO^- (0) < CH_2CN^- (1,26) < CH_3^- (10,0) < CH_2NC^- (11,7) < CH_2F^- (57,7 kJ mol^{-1}).

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

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

Eine Delokalisierung der π -Elektronendichte erfolgt über das 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 sp -hybridisierte Stickstoffatom induktiv.

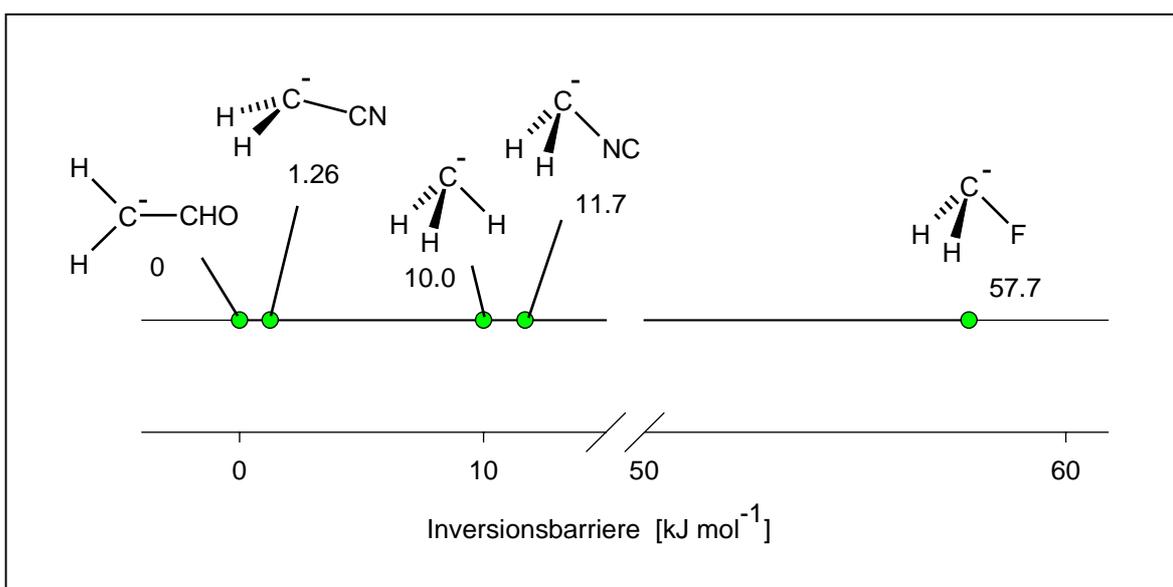


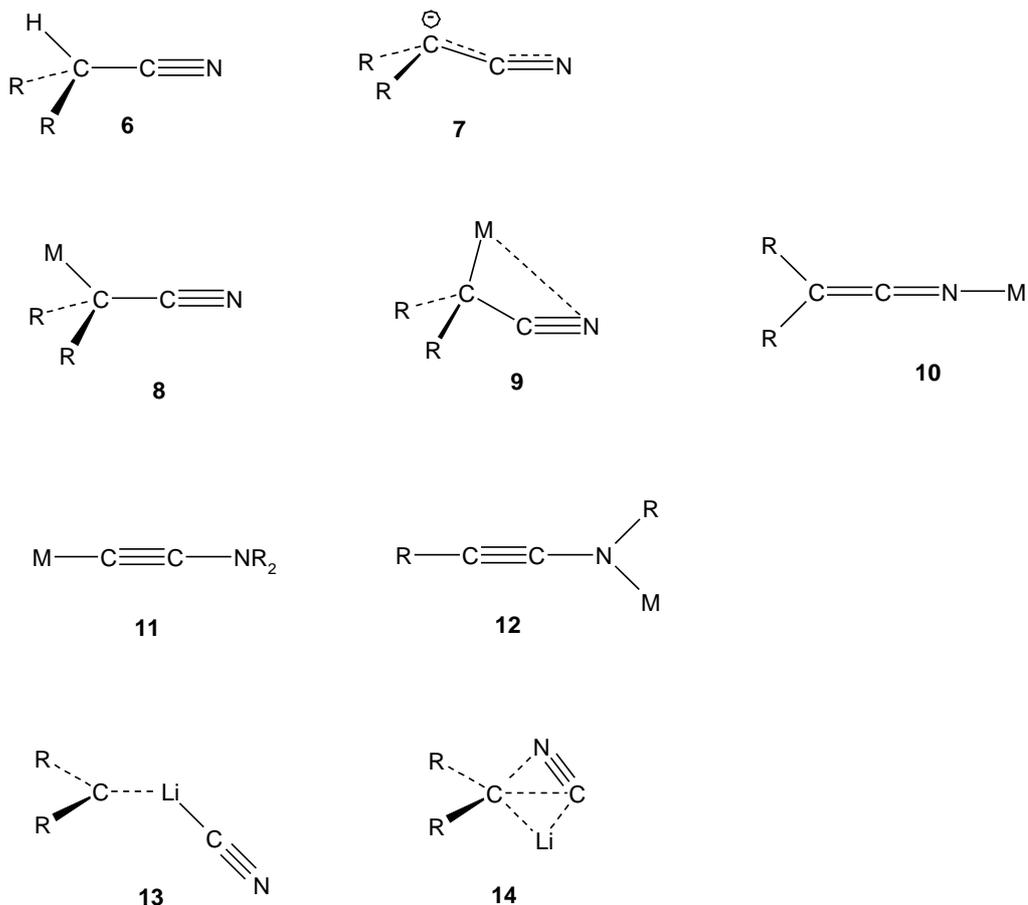
Abb. 3 Inversionsbarriere für $[\text{CH}_2\text{X}]^-$ -Anionen
(Werte wurden aus^[113] entnommen und in kJ mol^{-1} umgerechnet).
Der Winkel $\angle\text{HCH}$ für CH_3Li beträgt $106,3^\circ$, für CH_3Na – $107,5^\circ$ ^[125].

2.3.5 Energien mesomerer Grenzformen des CH_2CN^- -Carbanions

Die möglichen Strukturen (**8-14**) von Nitrilen (Schema **32**) und deren Energien für Lithium-, Natrium- und Magnesiumderivate des CH_2CN^- Anions wurden von SCHLEYER berechnet^[113]. 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.



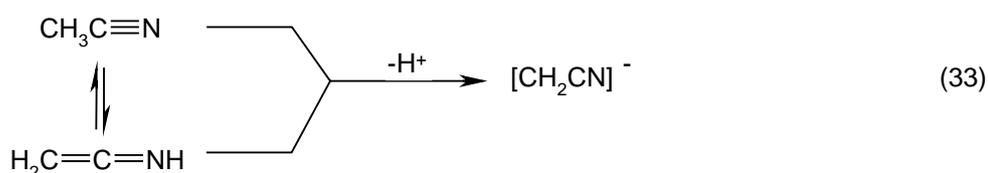
(32)

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^[113], 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 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.

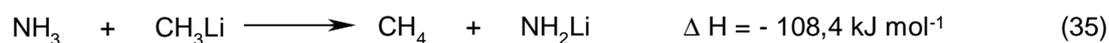


Acetonitril ist aber stabiler als Ketenimin:

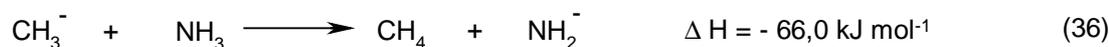


Es ergibt sich die Frage, weshalb Lithiumketenimin **10** nur um $40,58 \text{ kJ mol}^{-1}$ weniger stabil ist als die Brückenstruktur **9**, wenn die Ausgangssysteme eine Energiedifferenz von $143,5 \text{ kJ mol}^{-1}$ haben (Gl. **34**).

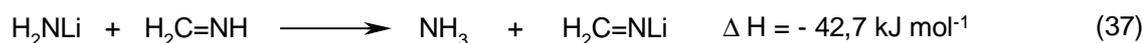
Das Lithiumderivat hat ionischen Charakter, wobei das Lithium den Stickstoff bevorzugt und nicht am Kohlenstoff gebunden ist (Gl. **35**)^[113].



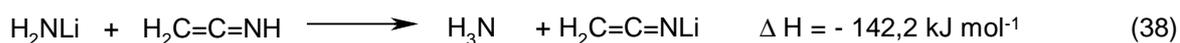
Das Aminoanion (NH_2^-) selbst ist wegen der größeren Elektronegativität des Stickstoffs stabiler als das Methylanion (Gl. **36**)^[113].



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



Einen weiteren Beitrag zur Stabilität der Verbindungen liefert die Delokalisierung der π -Elektronendichte (Gl. 38)^[113].



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^[113].

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^[113].

Für Magnesiumderivate sind die Energietendenzen gleich wie für Lithium und Natrium, aber Magnesium bevorzugt die Struktur **8**, und der Bindungswinkel beträgt $\angle \text{NCC} = 177,1^\circ$ (HMgCH_2CN). Deshalb spielt die geringe Tendenz zur Ausbildung von Brücken, wie sie beim Natrium und Lithium beobachtet wird, im Falle des Magnesiums keine Rolle^[113].

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.^[114] wird die Ladung auch in Cyanocarbanionen teilweise vom Kohlenstoff zum

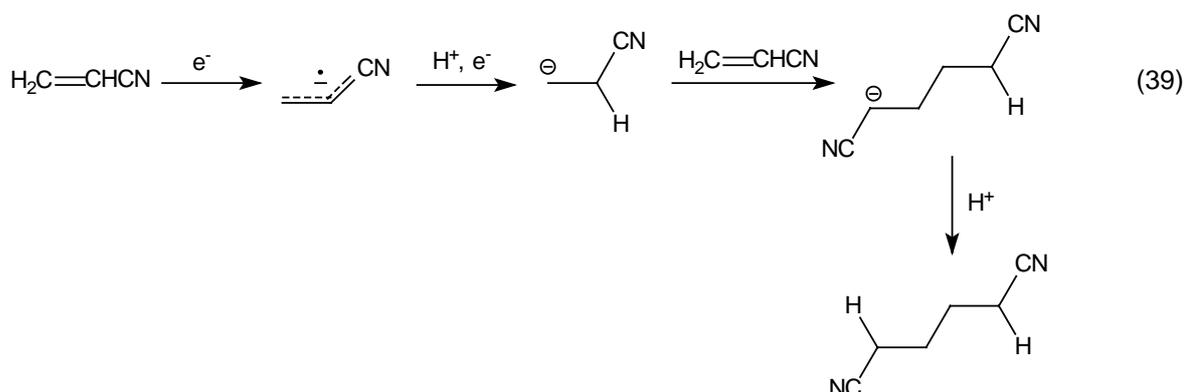
elektronegativeren Stickstoff übergehen. Bei der Delokalisierung entsteht eine Keteniminstruktur. Aber es gibt auch die entgegengesetzte Tendenz zur Ausbildung einer Struktur mit einer Dreifachbindung der Nitrilgruppe und nicht zu kumulierten Doppelbindungen, wenn die Ladung am Kohlenstoff lokalisiert 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 α -Nitro- und α -Carbonylcarbanionen der Fall ist. Bei der Verteilung der Ladung auf zwei gleiche Atome tritt eine schwache Anionen-Resonanzstabilisierung auf, was bei α -Carboxylat- und α -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^[126-131].

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



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

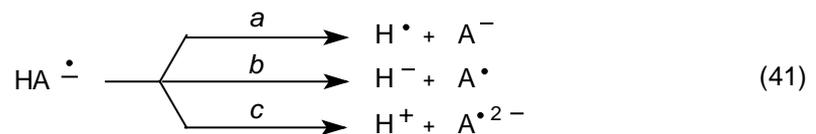
die Reduktion. Die LUMO-Energie einer Verbindung entspricht der Elektronenaffinität (EA) der Verbindung in der Gasphase und dem Reduktionspotential (E_{red}) in Lösung.

Durch Koopmans-Theorem^[126] 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.

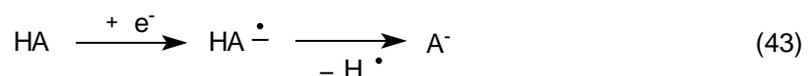
Von BORDWELL und ZHAO wurden drei verschiedene Möglichkeiten zur C-H-Bindungsspaltung in Radikalanionen diskutiert^[133].



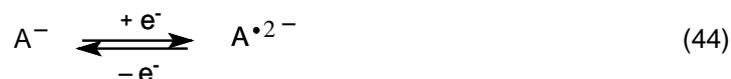
Es wurde gezeigt, dass der Weg *c* thermodynamisch, aber nicht kinetisch bevorzugt ist. Die meisten organischen Reaktionen laufen bevorzugt nach dem Weg *a* ab, bei dem durch exotherme Dimerisierung von Wasserstoffatomen molekularer Wasserstoff gebildet wird. Die Bevorzugung des Weges *a* wurde auch cyclovoltammetrisch nachgewiesen^[134]. 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.



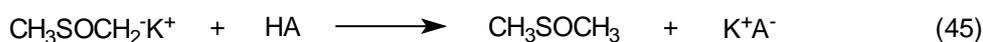
Ein irreversibler Reduktionspeak zeigt, dass der elektrochemischen Stufe eine chemische Reaktion unter Abspaltung eines Wasserstoffatoms und Bildung eines Anions folgt^[134].



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



Zur Bestätigung dieser Reaktionsfolge wurden cyclovoltammetrische Untersuchungen in Gegenwart von Kalium-Dimsyl ($\text{CH}_3\text{SOCH}_2^- \text{K}^+$) durchgeführt^[134]. 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^[134].

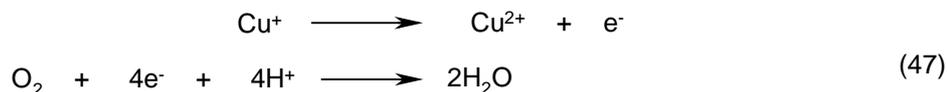
2.5 Synthesen kupferorganischer Verbindungen

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^[1].

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 Cl^- , Br^- und I^- bekannt, während es nur wenige Komplexe mit F^- gibt. 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^[1].

Kupfer(I)-Ionen sind in organischen Medien häufig oxidationsstabiler als in Wasser. Die üblichen Lösemittel für kupfer(I)-katalysierte organische Reaktionen sind THF und Et_2O . In diesen Lösemitteln sind Kupfer(I)-Verbindungen nur kurzzeitig und bei tiefen Temperaturen stabil^[1, 135]. 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 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 CN^- - und 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^[136]. Durch Donatoren wird die Stabilität der Verbindungen erhöht.

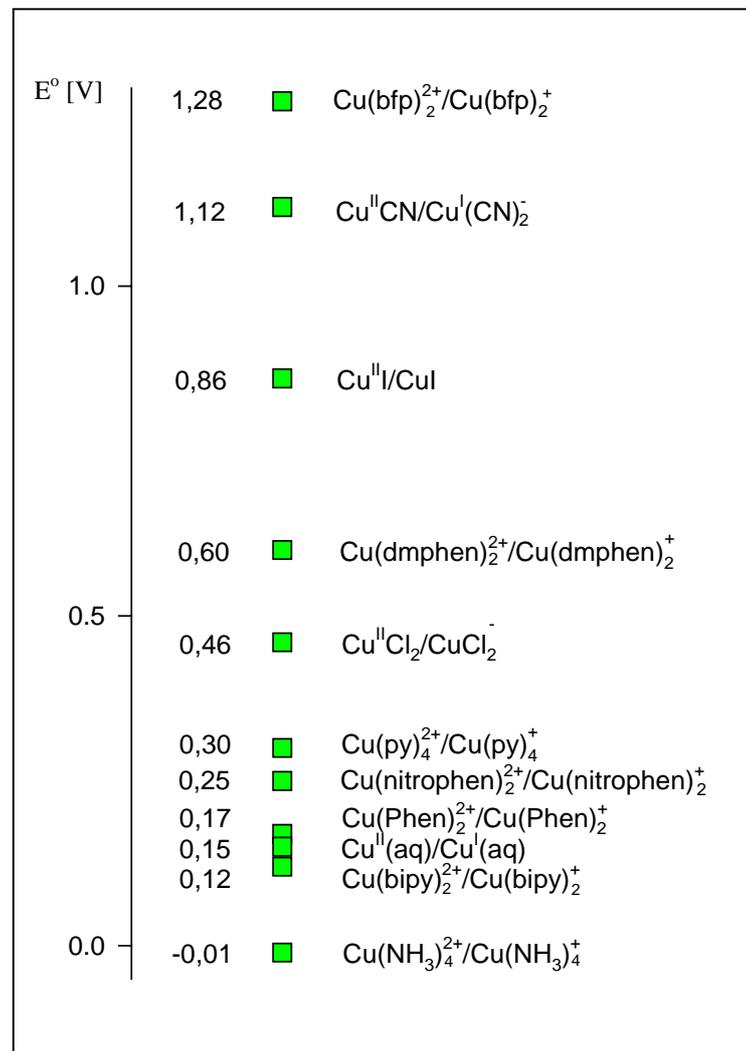
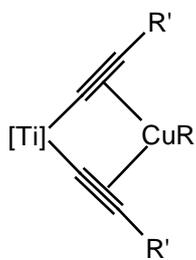


Abb. 4 Standard Elektrodenpotentiale des CuII/I Systems als Funktion der Ligandenumgebung (Werten entnommen aus [137] und [138]).

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 η^2 -



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

2.5.2 Cyanocuprate

Monoorganokupferverbindungen der allgemeinen Form 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)^[144-146]. Die Anwendung verschiedener Cokatalysatoren wie z.B. Lewis-Säuren (Yamamoto Methode)^[147] oder Trimethylchlorsilan Me_3SiCl (Nakamura Methode)^[148] steigern die Reaktivität von Organokupferverbindungen beim Einsatz als Katalysatoren in der organischen Synthese.

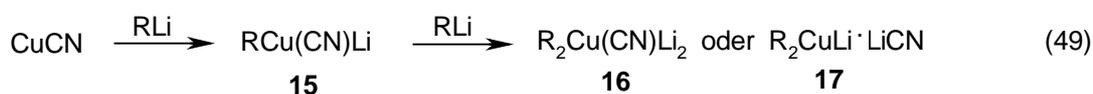
Die breiteste Anwendung finden Cuprate der allgemeinen Form $\text{RR}'\text{CuM}$ ($\text{M} = \text{Li}$ oder MgX). Diese Cuprate sind im Vergleich zu den einfachen Organokupferreagentien RCu stabiler, haben eine größere Nucleophilie und bessere Löslichkeiten^[1, 12, 37].

Organocuprate (Gilman Reagentien) wurden 1952 erstmals von GILMAN erwähnt^[149]. Er beobachtete ihre Bildung bei der Zugabe von 1 Äquivalent MeLi zu unlöslichem gelben Methylkupfer in Ether. Es entstand ein lösliches Organocuprat Me_2CuLi .



Untersuchungen zur Reaktivität der Organocuprate zeigten, dass sie sich besonders gut für elektrophile Substitutionsreaktionen und 1,4-Additionsreaktionen an α,β -ungesättigte Carbonylverbindungen eignen^[42, 150]. Bei der Verwendung von Organocupraten R_2CuLi nimmt aber nur eine der zwei R-Gruppen an der Reaktion teil. Aus ökonomischen Gründen wurde deshalb versucht, Organocuprate 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^[151]. 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^[37].

Die Struktur von Lower-order-Cyanocupraten **15**, bei denen der organische Ligand wie auch eine Cyanogruppe am zentralen Kupferatom gebunden ist, wurde durch ^{13}C -NMR-Spektroskopie^[152] und auch mit EXAFS- und XANES-Spektroskopie^[153-155] 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^[13,156]. 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^[13, 156]. 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.

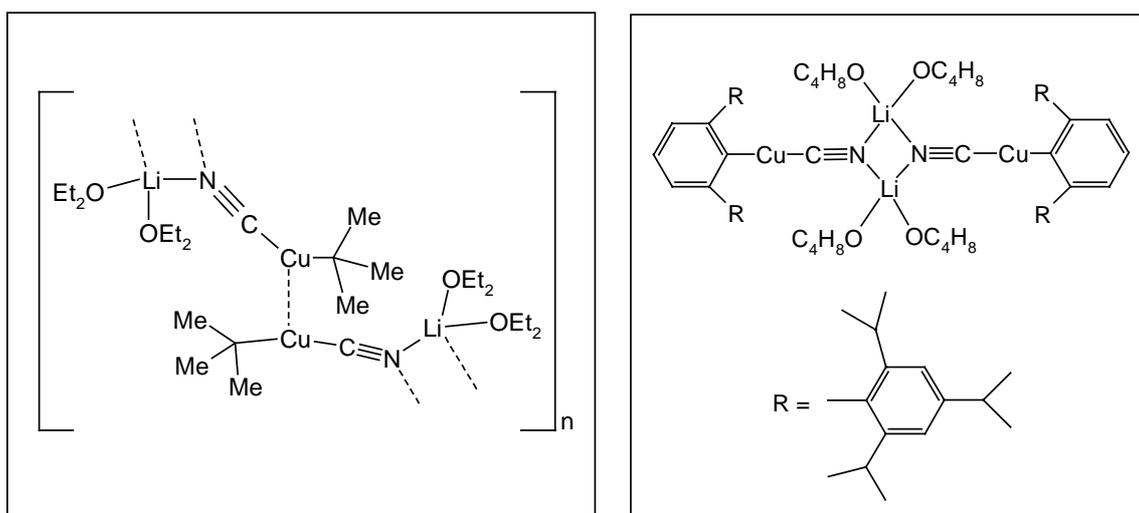


Abb. 5 Strukturen von Lower-oder-Cyanocupraten **18**^[13] und **19**^[156]

Obwohl die Reaktionsfähigkeit von Higher-order-Cyanocupraten **16** intensiv untersucht wurde und eine Reihe von Übersichten diesem Thema gewidmet sind^[2, 11, 157], 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 π -Acidität in Lower-order-Cyanocupraten $\text{RCu}(\text{CN})\text{Li}$ und trägt dazu bei, dass noch ein Equivalent RLi gebunden werden kann. Im Ergebnis sind drei Liganden (zwei R und ein CN) an das Kupferzentralatom koordiniert und es entsteht eine dianionische Verbindung^[158].

Die Struktur der Higher-order-Cyanocuprate wurde in der Literatur ausführlich diskutiert^[152, 159-161]. IR-, ^{13}C - und ^{31}P -NMR-Untersuchungen von OEHLISCHLAGER et al.^[162] 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 π -Bindung zwischen dem Cyanidliganden und dem Kupferatom^[161]. 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^[163-165]. EXAFS- und XANES-spektroskopische Untersuchungen zeigten, dass der größte Anteil der Kupferatome (> 90 %) nicht an Cyanidliganden gebunden ist^[153-155].

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

Die Verbindung **20**^[166] 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^[166].

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 $[\text{Li}-\text{C}\equiv\text{N}-\text{Li}]^+$ ^[13].

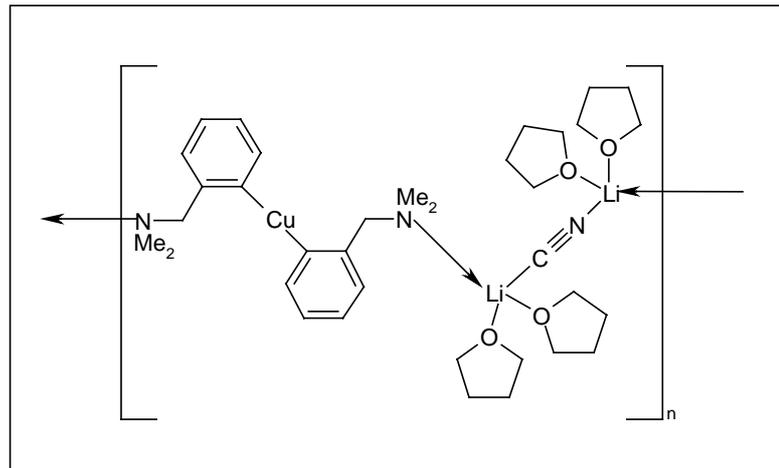


Abb. 6 Struktur des Higher-order-Cyanocuprats $\text{Ar}_2\text{CuLi-LiCN}$ **20**^[166]

Die Verbindung **21** besitzt in Lösung offensichtlich die gleiche Struktur wie mit ^1H , ^6Li -HOESY-NMR-Spektren nachgewiesen werden konnte^[14].

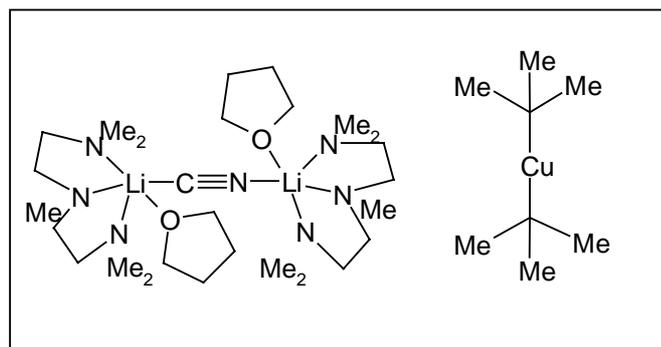


Abb. 7 Struktur des Higher-order-Cyanocuprates $t\text{Bu}_2\text{CuLi-LiCN}$ **21**^[13]

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.

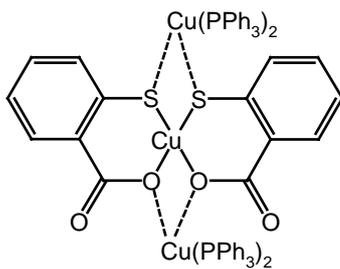
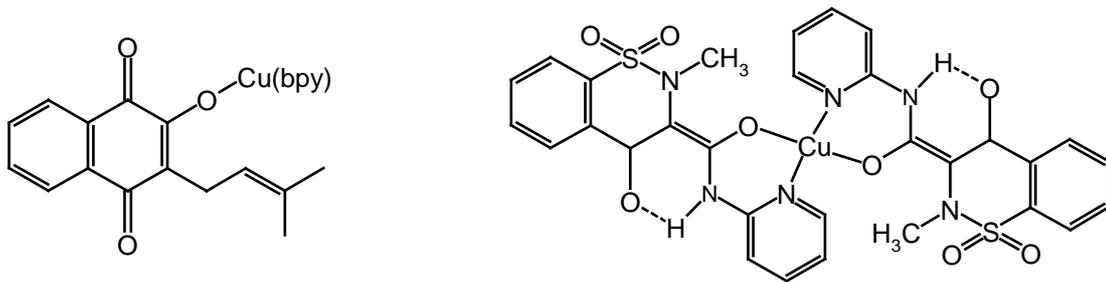
2.5.3 Elektrosynthese von Kupferkomplexverbindungen

Eine Zusammenfassung der Elektrosynthesemöglichkeiten von Kupferkomplexen wurde von GÜNTHER^[26] 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)-tiolate synthetisiert werden^[19, 167, 168].



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



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^[171].

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^[172-175].

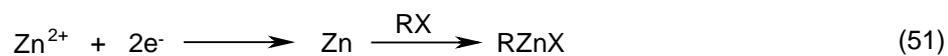
Eine konventionelle Methode für die Synthese zinkorganischer Verbindungen ist die Transmetallierungsreaktion von Lithium- und Magnesiumorganylen. Dieses Verfahren ist aber nicht anwendbar wenn die organischen Ausgangskomponenten Gruppierungen enthalten, die mit den metallorganischen Spezies Reaktionen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

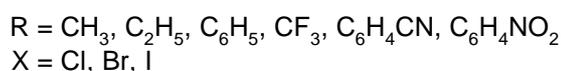
Eine Möglichkeit für die Elektrosynthese von Zinkorganyle ist die Anwendung von Zinkbromid. Zink(II)-Ionen werden an der Kathode elektrochemisch reduziert. Das auf diese Weise erhaltene elektroaktivierte Zink kann nun mit organischen Halogeniden zu Organozinkhalogeniden reagieren. In dieser oxidativen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



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^[175-176].



PERICHON^[172] vermutet, dass bei der Synthese von Zinkorganylen 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.

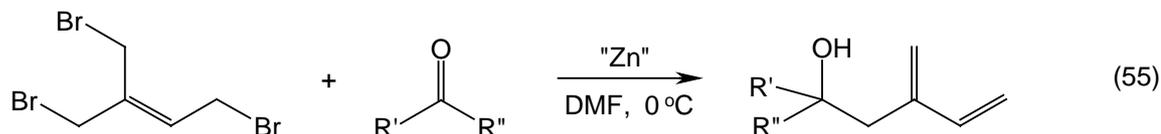


Der zweite Möglichkeit ist die Bildung von elektroaktiviertem Zink unmittelbar auf der Zinkanodenoberfläche beim Stromdurchtritt:

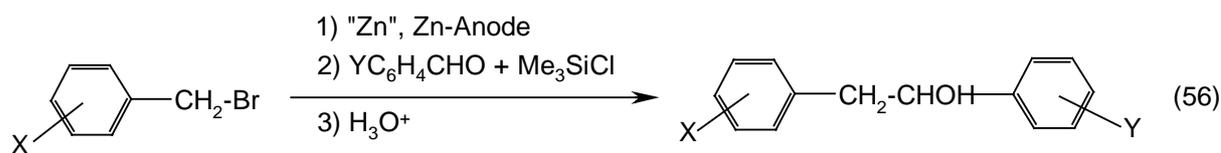


Beide Reaktionen können gleichzeitig stattfinden. Die Rangfolge wird durch die verwendeten Lösemittel, die Temperatur und die Stromdichte bestimmt.

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^[177]:

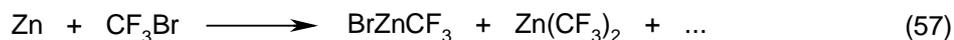


PERICHON et al. nutzten eine modifizierte Methode für die elektrochemische Synthese von funktionalisierten Benzylzinkverbindungen und deren Folgereaktion mit aromatischen Aldehyden^[178]:



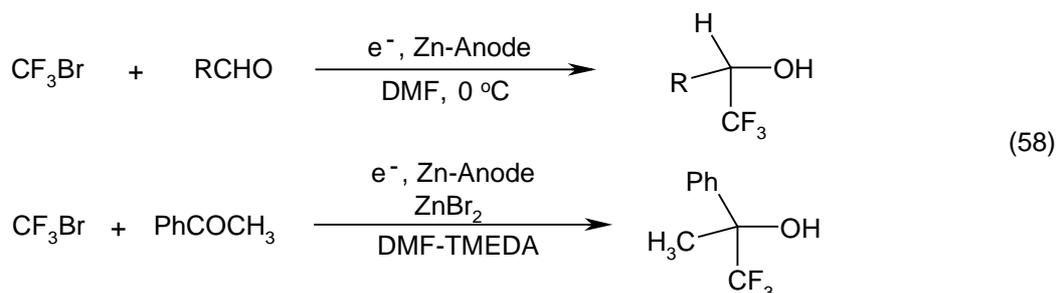
X = H, CN, CF₃, CH₃
Y = CN, Br, OMe, COOMe, SMe, CHO, CH₃

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



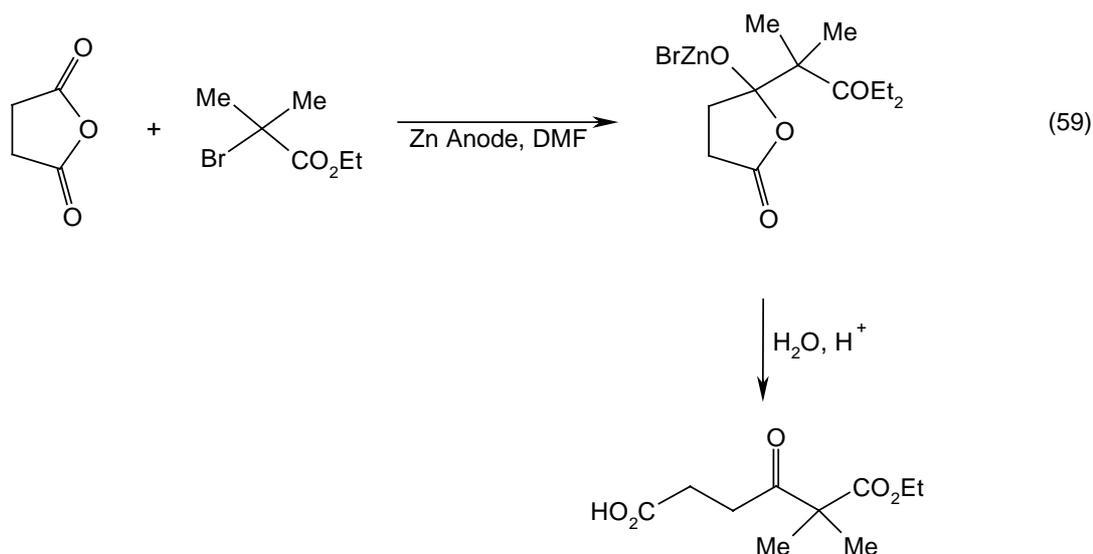
Die Stromausbeute betrug bei dieser Reaktion bei einer Stromdichte von 15 mA cm^{-2} 220 %. Wegen der hohen Stromausbeute wurde vermutet, dass neben dem elektrochemischen Prozeß noch eine chemische Reaktion zwischen der Zinkanode und Trifluormethylbromid bei anodischer Polarisation der Zinkelektrode abläuft. Die Stromausbeute hängt von der Stromdichte ab und steigt auf 300 % bei einer Erniedrigung der Stromdichte auf 5 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^[180].



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

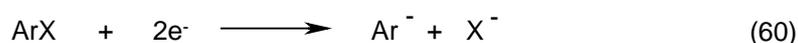
Die Tendenz zu höheren Stromausbeuten wurde auch bei der elektrochemischen Durchführung der Reformatsky-Reaktion beobachtet, z. B. bei der Elektrolyse von Ethyl 2-brom-2-methylpropanoat in Gegenwart von Succinsäureanhydrid^[181]. Bei dieser Reaktion beträgt die Stromausbeute 200-500 %. Es wurde auch hier vermutet, dass bei der anodischen Zinkauflösung gebildete Zink(II)-ionen mit Anionen reagieren, die bei der Reduktion von α -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 α -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^[182]. 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

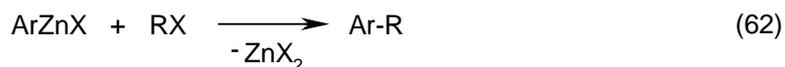
PERICHON et al. untersuchten die elektrochemische Kreuz-Kupplungsreaktion von Arylhalogeniden mit verschiedenen Elektrophilen, bei der Arylzinkhalogenide gebildet werden^[183-185]. Die erfolgreiche Reaktion erfordert die Reduktion von Arylhalogenid als erste Stufe:



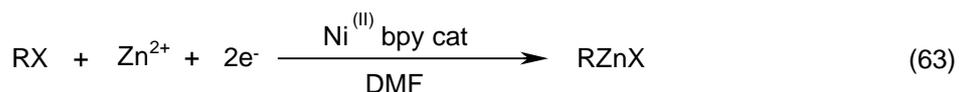
Im zweiten Schritt erfolgt die Bildung von Zinkorganylen aus anodisch erzeugten Zn(II)-Ionen:



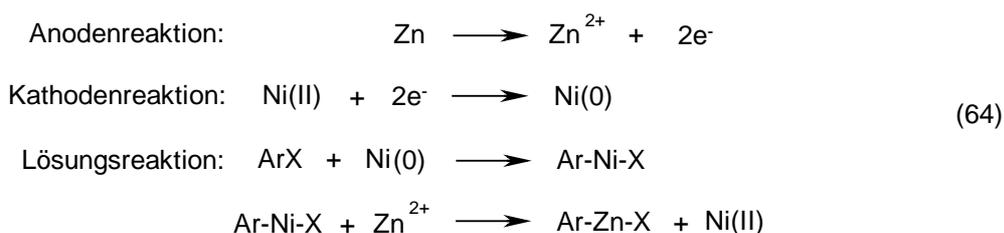
Das Zinkorganyl reagiert mit dem Elektrophil unter Bildung der Kreuz-Kupplungsprodukte:



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 $\text{NiBr}_2(\text{bpy})$ ^[183], Cobalt $\text{CoCl}_2(\text{py})$ ^[184] und Palladium $\text{Pd}[\text{P}(o\text{-Tol})_3]_2\text{Cl}_2$ ^[185] 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^[186-188].

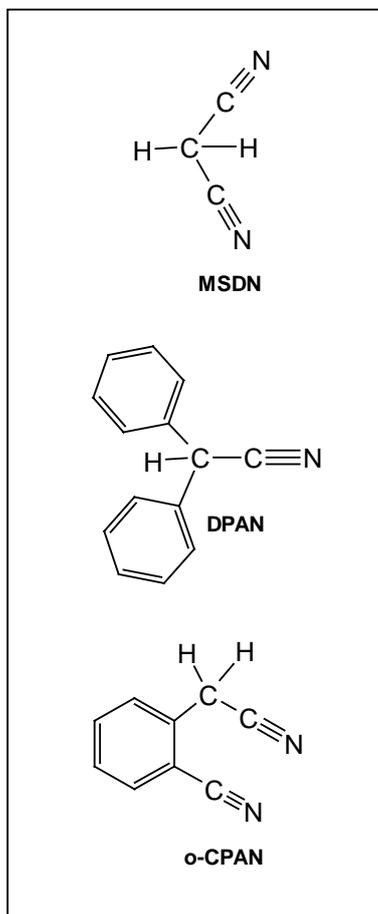
Nach dem gleichen Mechanismus verlaufen auch die Elektrosynthesen, die in Gegenwart von $\text{CoCl}_2(\text{py})$ oder $\text{Pd}[\text{P}(o\text{-Tol})_3]_2\text{Cl}_2$ durchgeführt werden.

Von allen erwähnenden Fällen wurden die Zinkintermediate nur von TUCK et al.^[175, 176] und BANAIT et al.^[182] 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.

3 Ergebnisse und Diskussion

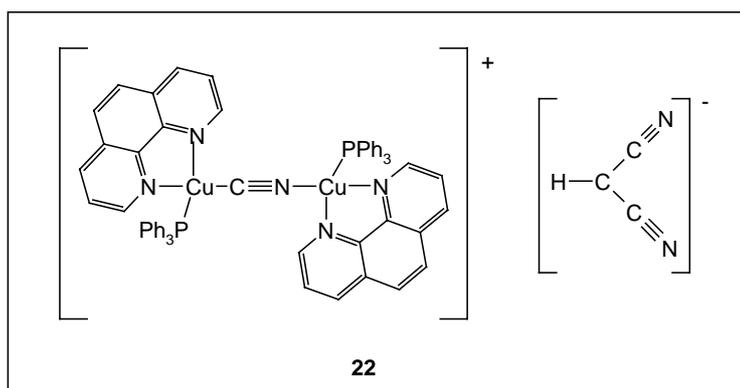
3.1 Elektrochemische Darstellung von Kupfer(I)-Verbindungen

Nach den erfolgreichen Elektrosynthesen von Kupfer(I)-Verbindungen, bei denen die Alkylnitrile Malonsäuredinitril (MSDN) und 1,1,3,3-Tetracyanopropan (TCPN) als Ausgangsverbindungen eingesetzt wurden^[26], erschien es interessant, analoge Reaktionen mit aromatischen Nitrilen zu untersuchen. Diphenylacetonitril (DPAN) und *o*-Cyano-phenylacetonitril (*o*-CPAN) wurden als



Modellausgangsverbindungen ausgewählt, da sie über zwei Gruppierungen mit –I-Effekt verfügen, Nitrilgruppen und aromatische Reste. Die aromatischen Ringe sind in beiden Verbindungen durch eine CH- bzw. CH₂-Gruppe mit den Cyanogruppen verknüpft. Die am stärksten aciden Wasserstoffatome der Verbindungen befinden sich zwischen den aromatischen Ringen und den Nitrilgruppen. Nach der Deprotonierung nehmen sowohl die Nitrilgruppen als auch die aromatischen Ringe an der Resonanz teil. Die Struktur der Verbindungen lässt eine Konkurrenz zwischen den beiden Gruppen bezüglich der Elektronendichte erwarten. In diesem Fall wird die negative Ladung nicht am Stickstoffatom der Nitrilgruppe lokalisiert sein, sondern es wird eine Delokalisierung über das ganze Molekül stattfinden. Das besetzte p-Orbital des α-Kohlenstoffatoms des Carbanions kann mit π-Orbitalen der Dreifachbindung der Nitrilgruppe und den π-Orbitalen der konjugierten Doppelbindungen des Phenylrings überlappen. Durch die Verminderung des ionischen Charakters infolge dieser Delokalisierung der Ladung sollte die Bildung einer Metall-Kohlenstoff-Bindung möglich werden.

Auf der Grundlage von Röntgenstrukturuntersuchungen sollte die Frage geklärt werden, ob die Kupfer(I)-Verbindungen die gleiche Struktur wie ähnliche Lithiumverbindungen ausbilden.



Das stark acide Malonsäuredinitril dissoziiert auch in organischen Lösemitteln und bildet nach der Deprotonierung ein stabiles Carbanion. Bei der Elektrosynthese eines Kupfer(I)-Komplexes mit Malonsäuredinitril in Gegenwart von

Triphenylphosphan entsteht eine Verbindung, die in Gegenwart von Phenanthrolin einen kristallinen Komplex mit ionogenem Aufbau (**22**) liefert, in dem das Malonsäure-dinitrilanion weit entfernt vom Kupfer(I)-Komplexkation platziert ist^[26, 27]. Es erschien interessant zu untersuchen, welche Strukturen sich bei weniger aciden Verbindungen bilden, die nicht so stabile Carbanionen ausbilden können. DPAN und *o*-CPAN sind weniger acid als MSDN. Ihre Acidität ist aber größer als die anderer einfacher aromatischer Nitrile wie Phenyl- oder Thienylacetonitril. Eine hinreichende Acidität der Nitrile ist aber für eine erfolgreiche präparative elektrochemische Reduktion der Verbindungen wichtig.

Tabelle 3 pKa-Werte einiger Nitrile

	pKa-Werte
Malonsäuredinitril (MSDN)	11,1 (DMSO) ^[116]
Diphenylacetonitril (DPAN)	17,5 (DMSO) ^[189]
<i>o</i> -Cyano-phenylacetonitril (<i>o</i> -CPAN)	20,4 (CH ₃ OH) ^[190]
Thienylacetonitril	21,1 (DMSO) ^[28]
Phenylacetonitril	21,9 (DMSO) ^[189]

3.1.1 Cyclovoltammetrische Untersuchungen der Ausgangsnitrile

Die für die Elektrosynthese ausgewählten organischen Nitrile Malonsäuredinitril, Diphenylacetonitril und *o*-Cyano-phenylacetonitril wurden cyclovoltammetrisch an einer Kupferelektrode in Acetonitril mit 0,1 mol l⁻¹ Bu₄NBF₄ als Leitelektrolyt analysiert.

MALONSÄUREDINITRIL $\text{CH}_2(\text{CN})_2$

Malonsäuredinitril wurde bereits cyclovoltammetrisch an der Platin- oder Kupferelektrode untersucht^[26, 124, 191, 192].

Das Cyclovoltammogramm von Malonsäuredinitril an der Kupferelektrode ist in Abb. 8 wiedergegeben.

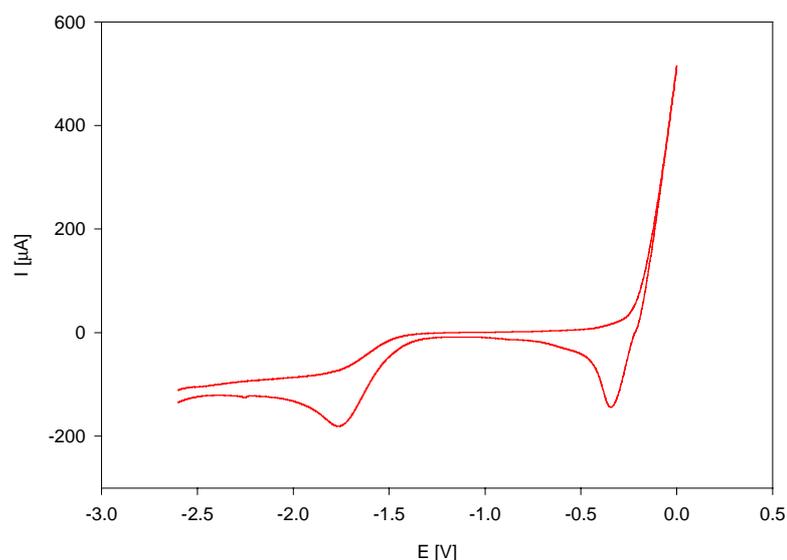
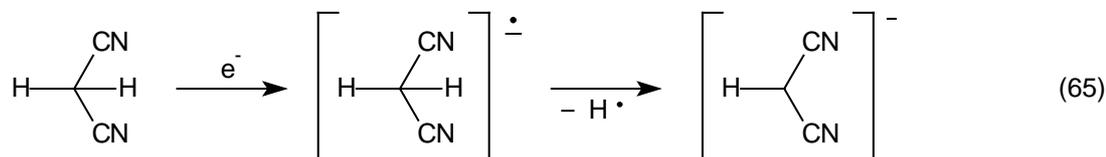


Abb. 8 Cyclovoltammogramm von Malonsäuredinitril an Kupfer

$$c_{\text{MSDN}} = 4,95 \cdot 10^{-2} \text{ mol l}^{-1}, \quad v_{\text{Scan}} = 100 \text{ mV s}^{-1}$$

Es ist die Reduktion des Malonsäuredinitrils bei einem Potential von $-1,80 \text{ V}$ erkennbar. Das bei der Reduktion entstandene Radikalanion zersetzt sich schnell unter Bildung eines Dicyanomethanidanions und Wasserstoff.



Die Wasserstoffradikale dimerisieren unter Bildung von molekularem Wasserstoff. An der Kathode kann die Gasentwicklung während der Reduktion beobachtet werden.

Bei Potentialen positiver $-0,270 \text{ V}$ beginnt die Auflösung der Kupferanode. Die gebildeten Kupfer(I)-Kationen liegen durch Komplexbildung mit Acetonitril in Form von $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]^+$ -Ionen vor^[137]. Die solvatisierten Kupfer(I)-Kationen wurden bei $-0,32 \text{ V}$ reduziert.

DIPHENYLACETONITRIL $Ph_2C(H)CN$

Das Cyclovoltammogramm von Diphenylacetonitril an der Kupferelektrode zeigt Abb. 9.

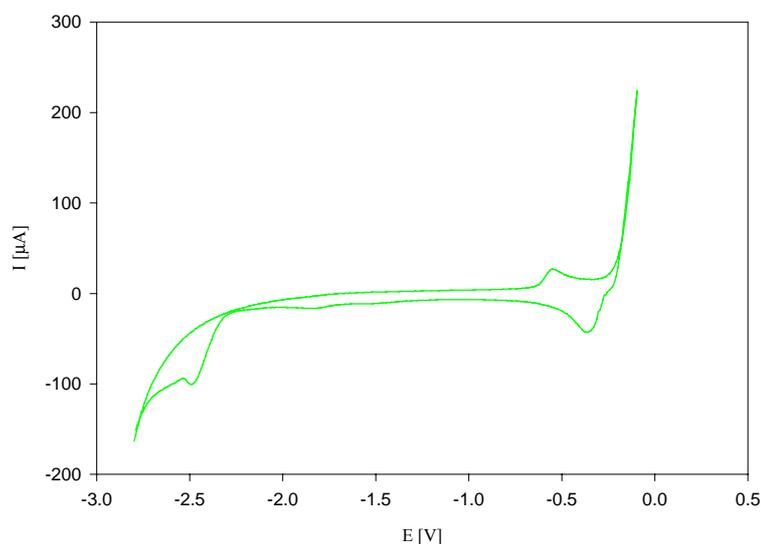
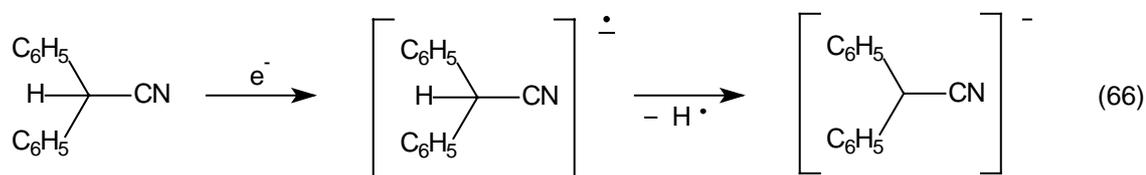


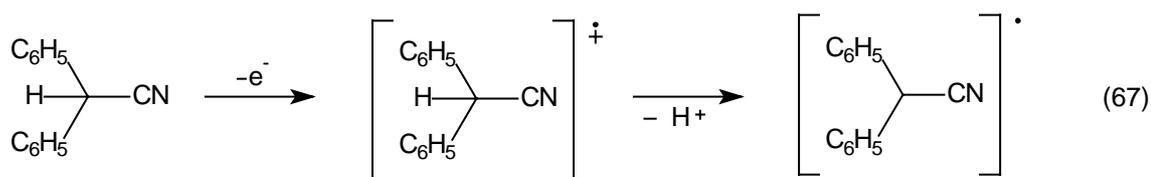
Abb. 9 Cyclovoltammogramm von Diphenylacetonitril an Kupfer

$$c_{\text{MSDN}} = 1,875 \cdot 10^{-2} \text{ mol l}^{-1}; v_{\text{Scan}} = 100 \text{ mV s}^{-1}$$

Wie aus Abb. 9 ersichtlich, findet die irreversible Reduktion des Diphenylacetonitrils bis zum Radikalanion bei $-2,5 \text{ V}$ statt (Schema 66). Die Spaltung der C-H-Bindung des Radikalanions liefert Diphenylcyanomethanidationen und Wasserstoff. Bei der Reduktion trat eine Gasentwicklung auf.



Die Oxidationspeak bei $-0,55 \text{ V}$ kann der Oxidation des Diphenylacetonitrils zum Radikalkation zugeordnet werden (Schema 67).



Die Radikalkationen sind stark acide Spezies, die leicht ein Proton abspalten. Durch Deprotonierung des Radikalkations entsteht ein Radikal, das zur Bildung von Dimeren führt^[193]. Als Nebenprodukt der Elektrosynthese mit Diphenylacetonitril wurde das Dimer von Diphenylacetonitril nachgewiesen.

Ein Maß der Oxidierbarkeit ist die Energie des HOMO-Orbitals. Je höher es liegt, um so leichter kann eine Verbindung oxidiert werden. Die HOMO-Energien der verwendeten Nitrile wurden nach den semi-empirischen PM3- und AM1-Methoden berechnet und sind in Tabelle 4 zusammengestellt.

Tabelle 4 Berechnete HOMO-Energien der verwendeten Nitrile

Verbindung	PM3-Methode	AM1-Methode
MSDN	-12,520 eV	-12,634 eV
DPAN	-9,591 eV	-9,643 eV
<i>o</i> -CPAN	-10,340 eV	-10,220 eV

Die Ergebnisse beider Methoden stimmen überein. Es ist ersichtlich, dass Diphenylacetonitril das am höchsten liegende HOMO besitzt, deswegen wird Diphenylacetonitril leichter als die anderen erwähnten Nitrile oxidiert. Diphenylacetonitril kann innerhalb von 2 V oxidiert und reduziert werden ($E_{\text{red}} = -2,5$, $E_{\text{ox}} = -0,55$ V) und besitzt somit redox-amphoteren Charakter.

o-CYANO-PHENYLACETONITRIL (*o*-CN) $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CN}$

Das Reduktionspotential von *o*-Cyano-phenylacetonitril wurde cyclovoltammetrisch an einer stationären Kupferelektrode zu $-2,26$ V bestimmt (Abb. 10).

Bei der Reduktion trat keine Gasentwicklung auf, was darauf hindeutet, dass das entstehende Radikalanion stabil ist. Der Reduktionspeak von *o*-Cyano-phenylacetonitril bei $-2,26$ V ist aber irreversibel. Offensichtlich folgt der elektrochemischen Reduktion eine chemische Stufe. Das Radikalanion des *o*-Cyano-phenylacetonitrils ist stabiler als die beiden anderen oben beschriebenen

Radikalanionen von Malonsäuredinitril und Diphenylacetonitril. Die Wasserstoffabspaltung findet wahrscheinlich erst nach der Desorption der Radikalanionen von *o*-Cyano-phenylacetonitril in der Lösung statt. Das Wasserstoffradikal wird solvatisiert, so dass keine rasche Dimerisierung unter Gasentwicklung beobachtet wird.

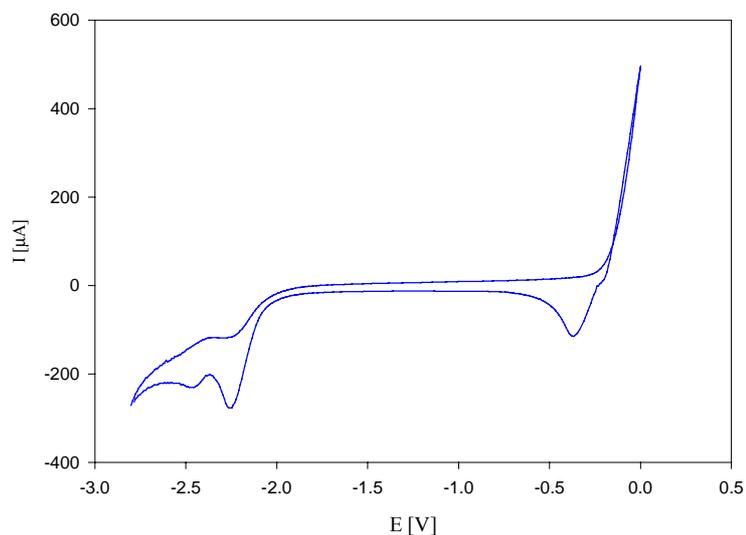
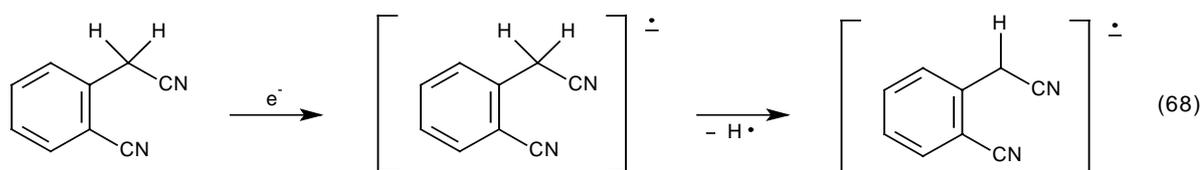


Abb. 10 Cyclovoltammogramm von *o*-Cyano-phenylacetonitril an Kupfer

$$c_{\text{MSDN}} = 5,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol l}^{-1}, v_{\text{Scan}} = 100 \text{ mV s}^{-1}$$



Dem ersten Reduktionspeak bei $-2,26 \text{ V}$ folgt ein irreversibler Reduktionspeak bei $-2,46 \text{ V}$. Da das bei $-2,26 \text{ V}$ gebildeten Radikalanion stabil zu sein scheint, sollte der zweite Reduktionspeak der Reduktion des *o*-Cyano-phenylacetonitril-Radikalanions zum Dianion zugeordnet werden.

3.1.2 Quantenchemische Berechnungen

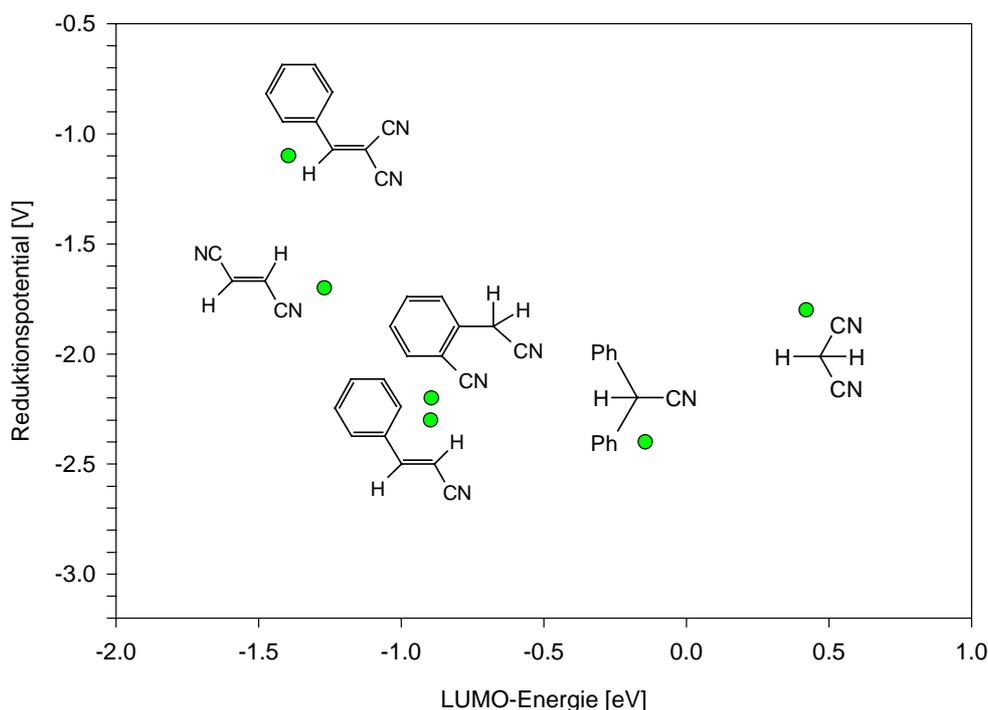
Die LUMO-Energien für die oben genannte Nitrile wurden mit der semi-empirischen PM3- bzw. AM1-Methode berechnet. Es sind nur Radikalanionen von Verbindungen mit $EA > 0$ stabil.

Tabelle 5 Berechnete LUMO-Energien der verwendeten Nitrile

Verbindung	PM3-Methode	AM1-Methode
MSDN (1)	0,420 eV	0,840 eV
DPAN (3)	-0,144 eV	0,067 eV
<i>o</i> -CPAN (4)	-0,894 eV	-0,684 eV

Aus Tabelle 5 ist ersichtlich, dass Malonsäuredinitril eine positive LUMO-Energie besitzt. Nach Koopmans Theorem (Gl. 40, s. 27) ist seine EA < 0. Dementsprechend sind die Radikalanionen des Malonsäuredinitrils instabil und zersetzen sich rasch unter Bildung von Dicyanomethanidanionen (Sch. 65).

Die LUMO-Energie des Diphenylacetonitrils ist an der Grenze zwischen positiven und negativen Werten. Mit der PM3-Methode wurde ein negativer, mit der AM1-Methode ein positiver Wert erhalten. Die EA kann auch positiv oder negativ sein. Das entsprechenden Radikalanion des Diphenylacetonitrils ist stabiler als das Radikalanion des Malonsäuredinitrils und zersetzt nicht so rasch.

**Abb. 11** Reduktionspotentiale einiger Nitrile als Funktion der berechneten LUMO-Energien

o-Cyano-phenylacetonitril besitzt die niedrigste LUMO-Energie der drei Nitrile und damit die höchste EA. Sein Radikalanion ist stabiler als die Radikalanionen von MSDN und DPAN. Die

Spaltung der C-H-Bindung findet an der Kathode nicht statt. Das Radikalanion des *o*-Cyano-phenylacetonitrils zersetzt sich erst in der Lösung, deswegen wird bei der Reduktion an der Kathode keine Gasentwicklung beobachtet.

Die cyclovoltammetrisch bestimmten Reduktionspotentiale einiger organischer Nitrile als Funktion der berechneten LUMO-Energien sind in Abb. 11 dargestellt.

3.1.3 Elektrosynthesen in Gegenwart von Tetrabutylammoniumtetrafluoroborat

Zur Vermeidung von Migrationsströmen während der Elektrolyse und zur Sicherung der Leitfähigkeit des Elektrolyten wurde zur Reaktionslösung ein Leitelektrolyt zugesetzt. Tetraalkylammonium-Salze sind in den meisten organischen Solventien gut löslich und haben stark negative Grenzpotentiale von $-2,4$ V für Me_4N^+ -Kationen bis $-2,6$ V für $\text{n-Bu}_4\text{N}^+$ -Kationen in Acetonitril^[194]. Die langen Alkylketten von $\text{n-Bu}_4\text{N}^+$ -Kationen bilden leere Räume zwischen den Ketten, die bis zu einem gewissen Grad von kleineren Anionen besetzt sein können, was zur Bildung „durchdrungener Ionenpaare“ führen kann^[195]. Da das $\text{n-Bu}_4\text{N}^+$ -Kation ein negativeres Entladungspotential besitzt und dank seiner Größe nur eine schwache Wechselwirkung mit elektrochemisch erzeugten Radikal-Anionen eingeht, wurde es für die Elektrosynthese ausgewählt.

Als Anion des Leitsalzes wurde Tetrafluoroborat verwendet. Das BF_4^- -Anion besitzt ein Grenzpotential von $3,1$ V^[194] und ist groß genug, um eine starke Wechselwirkung mit Kupfer(I)-Ionen zu vermeiden. Der Einsatz eines Perchlorat-Anions ist insbesondere in Gegenwart von Schwermetallionen nicht unproblematisch. Die Verwendung von Chloridionen liefert bei der Kupferauflösung in organischen Lösemitteln CuCl oder lösliche $[\text{CuCl}_2]^-$ -Komplexe. Diese Verbindungen sind so stabil, dass sie nicht mehr mit organischen Radikal-Ionen oder Anionen reagieren. Durch die Verwendung von Tetrabutylammoniumtetrafluoroborat konnten diese Probleme vermeiden werden.

3.1.3.1 Elektrosynthesen mit Diphenylacetonitril

Das angewandte Prinzip der Elektrosynthese besteht in der elektrochemischen oxidativen Auflösung der Kupferanode unter Bildung solvatisierter Kupfer(I)-Ionen $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]^+$. Die Ladungsstufe der Kupferionen wurde coulometrisch ermittelt. Kathodisch wird Diphenylacetonitril reduziert zum Anionenradikal und nachfolgender Bildung von Nitrilcarbanionen unter Wasserstoffentwicklung. Da die Elektrosynthesen in einer ungeteilten Elektrolysezelle

durchgeführt wurden, entstehen durch Reaktion der anodisch- und kathodisch generierten Spezies die gewünschten Kupferkomplexverbindungen.

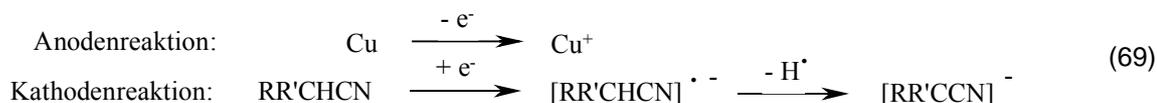


Tabelle 6 Bedingungen der Elektrosynthesen mit Diphenylacetonitril

Lösemittel	Temperatur	Ligand	Ergebnisse
THF	-78 °C	-	Schwarze Zersetzungsprodukte
THF	0 - +5 °C	PPh ₃	Hellgelbe Lösung
CH ₃ CN	-40 °C	-	Grüne Zersetzungprodukte
CH ₃ CN	0 - +5 °C	PPh ₃	Gelber Feststoff [Cu(NCCPh ₂)(PPh ₃) ₃] (23)

Als Lösemittel für die Elektrolyse wurden Tetrahydrofuran und Acetonitril ausgewählt.

Elektrolyse in Tetrahydrofuran

Die Elektrosynthese der kupferorganischen Verbindungen wurde zunächst in THF durchgeführt. Ausschlaggebend für die Wahl dieses Lösemittels war die große Reduktionsstabilität dieses Lösemittels (bis -3,0 V) und die geringe Viskosität der Lösungen bei -78 °C, sowie sein niedriger Schmelzpunkt (-108 °C).

Die Elektrolyselösung enthielt Bu₄NBF₄ und DPAN gelöst in THF.

Die Dissoziation des Leitsalzes (Bu₄NBF₄) ist jedoch durch die kleine Dielektrizitätskonstante von THF ($\epsilon = 7,6$) gering und führt zu niedrigen Stromdichten. Bei den unter potentiostatischen Bedingungen durchgeführten Elektrolysen bei einem Kathodenpotential von -2,5 V (gegen SCE) konnten nur Stromdichten von 0,2 mA cm⁻² realisiert werden. Aus dem Zellstrom von 10 mA resultieren für präparative Zwecke sehr lange Elektrolysezeiten, um eine hinreichende Produktmenge zu erzeugen.

Die organischen Anionen und die Kupfer(I)-Kationen werden bei der Elektrosynthese räumlich getrennt an der Anode und an der Kathode gebildet. Sie müssen mindestens bis zum Kontakt miteinander stabil sein.

In THF kommt es bereits nach einer Reaktionszeit von etwa 10 min bei -78 °C zur Bildung eines schwarzen Niederschlags, der aus feinteiligem metallischem Kupfer besteht. Erfolgte die Elektrolyse unter den gleichen Bedingungen, jedoch ohne Lichtzutritt, trat die Schwarzfärbung erst nach etwa 2 Stunden ein. Die Zersetzung der intermediär gebildeten Kupferkomplexe wird durch eine photochemische Reaktion begünstigt.

Tetrahydrofuran kann den Kupfer(I)-Komplex offensichtlich nicht genügend stabilisieren. Zur Stabilisierung der gebildeten Kupferkomplexverbindung wurde Triphenylphosphan als starker Donorligand bei der Elektrolyse zugesetzt. Es entstanden hellgelbe Lösungen, die unter anaeroben Bedingungen stabil waren. Die ähnlich guten Löslichkeiten der Kupferkomplexverbindung und des Leitsalzes erschwerten jedoch die Isolierung einer reinen Verbindung.

Elektrolyse in Acetonitril

Acetonitril ist ein bevorzugtes Lösemittel zur Stabilisierung von Kupfer(I)-Ionen. Es bilden sich gut lösliche Komplexionen $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]^+$, die durch eine weich-weich-Wechselwirkung (Pearson) stabil sind.

In der Elektrochemie wird Acetonitril aufgrund seiner hohen Dielektrizitätskonstante ($\epsilon = 36,2$) und seines weit nutzbaren Potentialbereichs ($-2,6 \text{ V} \dots +2,7 \text{ V}$)^[194] als Lösemittel häufig verwendet. Der Schmelzpunkt von $-43 \text{ }^\circ\text{C}$ schränkt jedoch den Einsatz von Acetonitril bei tiefen Temperaturen ein.

Die Elektrolyselösung enthielt neben Acetonitril Bu_4NBF_4 als Leitelektrolyt und Diphenylacetonitril.

Die Elektrolyse wurde bei $-40 \text{ }^\circ\text{C}$ an einer Kupferanode und Platinkathode in einer ungeteilten Elektrolysezelle durchgeführt. In den ersten Minuten nach dem Einschalten des Stroms entstand eine gelbe Lösung, die sich im Verlauf einer Stunde grün verfärbte. Eine Isolierung des Produktes gelang wegen der geringen Stabilität des Komplexes nicht.

Deswegen wurde die Reaktion in Acetonitril in Gegenwart von Triphenylphosphan wiederholt. Die Elektrolysen wurden sowohl potentiostatisch (Potential der Kathode $-2,5 \text{ V}$; Stromdichte $0,7\text{-}1,3 \text{ mA cm}^{-2}$; Zellstromstärke $36\text{-}65 \text{ mA}$) wie auch galvanostatisch (Stromstärke $50 \text{ mA} - 1 \text{ mA cm}^{-2}$; Zellspannung $2,0 - 3,0 \text{ V}$) durchgeführt.

Bei einer Synthesetemperatur von $0 \dots +5 \text{ }^\circ\text{C}$ fiel innerhalb von 20-30 Minuten ein hellgelber Niederschlag aus.

Die potentiostatisch und die galvanostatisch präparierten Substanzen waren identisch. Der Reaktionsumsatz mußte auf maximal $2/3$ des theoretischen Umsatzes bei der potentiostatischen Methode und auf maximal $1/2$ bei der galvanostatischen Methode bezüglich der eingesetzten

Stoffmenge an Diphenylacetonitril begrenzt werden. Das war nötig, um die unerwünschte kathodische Reduktion der gebildeten Substanz zu unterdrücken. Die hellgelbe Kupfer(I)-Verbindung **23** konnte nach entsprechender Aufarbeitung in reiner Form und Ausbeuten von 70-75 % erhalten werden.

Analytische Charakterisierung

Die Verbindung **23** hat einen Zersetzungspunkt von 88 °C, sie ist luftempfindlich, aber stabil unter Schutzgas bei Raumtemperatur. Sie ist gut in THF und schwer in Diethylether und in Acetonitril löslich. Die THF-Lösung kann einige Tage bei niedrigen Temperaturen aufbewahrt werden. Die etherischen Lösungen zersetzen sich in wenigen Stunden. Die Verbindung wurde durch ¹H-, ¹³C-, ³¹P-NMR-Spektroskopie, MIR-, FIR- und Raman-Spektroskopie, Massenspektroskopie und Elementaranalyse charakterisiert. Die analytischen Befunde zeigen, dass bei der Elektrosynthese der Komplex [Cu(NCCPh₂)(PPh₃)₃] (**23**) entsteht.

NMR-Spektroskopie

Der Komplex **23** wurde mittels ¹H-, ¹³C-APT- und ³¹P-NMR-Spektroskopie untersucht. Die Änderung der chemischen Verschiebungen der Komplexverbindung gegenüber dem Ausgangsstoff erlaubt, die Elektronendichte an den einzelnen Atomen zu diskutieren.

¹H-NMR-Spektrum:

- Ein Signal bei 5,4 ppm, das dem α-Wasserstoffatom des Ausgangsnitrils entspricht, tritt bei dem Komplex nicht auf, was ein deutlicher Nachweis für die Deprotonierung ist.
- Das ¹H-NMR-Spektrum zeigt ausschließlich aromatische Protonen, sie befinden sich in einem Bereich und bilden ein Multiplett bei 7,08-7,32 ppm. Die Resonanzsignale von zwei Protonen sind aber nach höherem Feld verschoben. Hierbei handelt es sich um das *para*-Proton des Phenylrings des Diphenylacetonitrils (ein Triplet bei 6,43 ppm) und das *meta*-Proton des gleichen Rings (ein Triplet bei 6,80 ppm). Das bedeutet, dass die Elektronendichte an beiden Protonen in Vergleich zum Ausgangsnitril erhöht wurde.

In den Tabellen **7** und **8** sind die ¹³C-NMR-Daten zusammengestellt.

Die ¹³C-NMR-Spektren von Nitrilcarbanionen wurden von BRADAMANTE und PAGANI untersucht^[102]. Die Signale vom Diphenylacetonitril-Kupferkomplex **23**, der elektrochemisch

synthetisiert wurde, sind identisch mit den von BRADAMANTE und PAGANI beschriebenen Signalen des Diphenylacetonitril-Natriumkomplexes^[102].

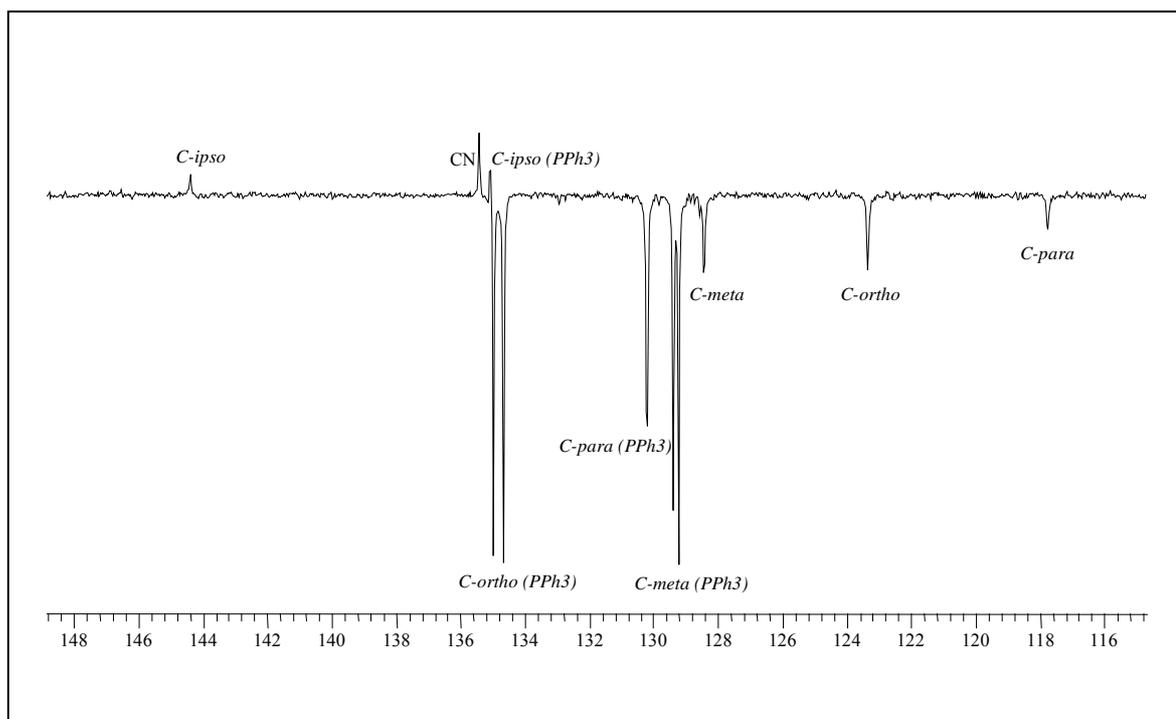


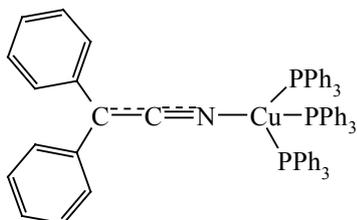
Abb. 12 ^{13}C -APT-NMR-Spektrum von $[\text{Cu}(\text{NCCPh}_2)(\text{PPh}_3)_3]$ **23**

Die Tieffeldverschiebung des α -Kohlenstoffatoms des Komplexes **23** im Vergleich zum Ausgangsnitril entspricht der Entschirmung dieses Kohlenstoffatoms durch Ladungsübertragung zum Stickstoffatom und/oder zu Phenylringen. Ursache hierfür ist die Änderung der Elektronenkonfiguration von der sp^3 - zur sp^2 -Hybridisierung und der damit verbundenen Mesomerie-Stabilisierung des Diphenylacetonitril-Anions.

Das Signal des Kohlenstoffatoms der Cyanogruppe wurde auch nach tieferem Feld verschoben. Das kann für eine Verschiebung der Elektronendichte vom Kohlenstoffatom zum Stickstoffatom und weiter zum Kupferatom sprechen.

Die chemischen Verschiebungen der Kohlenstoffatome des Phenylrings sind, außer am *ipso*-Kohlenstoffatom, alle nach höherem Feld verschoben. Das bedeutet eine Erhöhung der Elektronendichte des Phenylrings in der Kupfer(I)-Verbindung im Vergleich zum Ausgangsnitril.

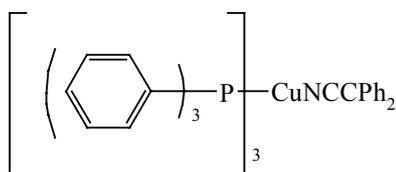
Tabelle 7 ^{13}C -NMR chemische Verschiebungen des Diphenylacetonitril-Anions in $[\text{Cu}(\text{NCCPh}_2)(\text{PPh}_3)_3]$ **23** sowie Änderungen der chemischen Verschiebungen des Anions im Vergleich zum Ausgangsnitril (Die Spektren wurden in THF- d_8 aufgenommen.)



	δ	$\Delta\delta^{\text{a)}}$
C_α	56,58	+13,78
C_i	144,38	+6,22
C_o	123,34	-5,39
C_m	128,43	-1,61
C_p	117,76	-11,17
CN	135,43	+14,89

$$\text{a) } \Delta\delta = \delta_{\text{Carbanion}} - \delta_{\text{Ausgangsnitril}}$$

Tabelle 8 ^{13}C -NMR chemische Verschiebungen des Triphenylphosphans in $[\text{Cu}(\text{NCCPh}_2)(\text{PPh}_3)_3]$ **23** und deren Vergleich zum freien Liganden (Die Spektren wurden in THF- d_8 aufgenommen.)



	δ	J (Hz)	$\Delta\delta^{\text{a)}}$
C_i	135,25 (d.)	17,72	-3,27
C_o	134,82 (d.)	15,41	+0,31
C_m	129,29 (d.)	8,48	-0,07
C_p	130,20 (s.)		+1.03

$$\text{a) } \Delta\delta = \delta_{\text{Komplex}} - \delta_{\text{freier Ligand}}$$

Die Kohlenstoffatome des Phenylrings des Triphenylphosphans zeigen sehr geringe Signalverschiebungen im Vergleich zu den Resonanzen der Kohlenstoffatome des freien Liganden. Nur das *ipso*-Kohlenstoffatom zeigt eine erhöhte Elektronendichte. Die Resonanzen der Triphenylphosphan-Kohlenstoffatome liegen in dem Bereich, der auch für den Kupfer(I)-Komplex $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2(\text{terpy})]\text{ClO}_4$ beschrieben wurde^[196].

^{31}P -NMR-Spektrum

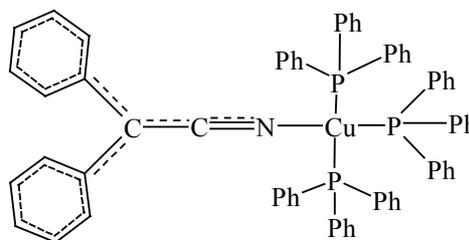
Es wird für den Komplex nur ein einziges Signal bei 3,08 ppm im ^{31}P -NMR-Spektrum beobachtet. Der Signal wurde um 4,03 ppm bezüglich des freien Liganden nach tieferem Feld verschoben. Das entspricht der Bildung einer Koordinationsbindung zwischen Kupfer und Phosphor und einer Erniedrigung der Elektronendichte am Phosphoratom.

IR-Spektrum

Wegen der geringen Stabilität der Verbindung wurde das IR-Spektrum der Substanz in Nujol aufgenommen. Besonders interessant und charakteristisch ist der Bereich der $C\equiv N$ -Valenzschwingungen. Das Spektrum zeigt nur eine Bande für die $C\equiv N$ -Valenzschwingung. Es wurde eine Verschiebung der CN-Bande zu niedrigeren Wellenzahlen um 139 cm^{-1} (von 2242 cm^{-1} nach 2103 cm^{-1}) gegenüber dem Ausgangsnitril beobachtet. Diese Verschiebung kann durch die Ausbildung einer Stickstoff-Kupfer-Bindung entstehen, was zur Erhöhung der reduzierten Masse m_R am Stickstoffatom führt.

Strukturvorschlag für Komplex 23

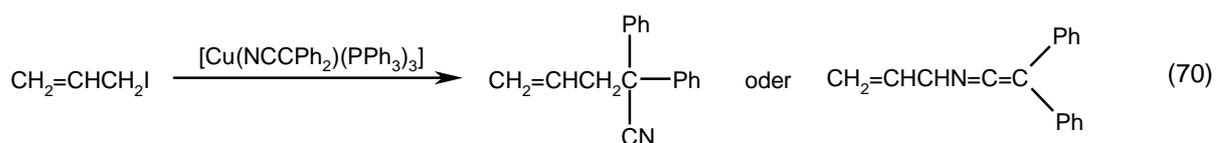
Aufgrund der durchgeführten spektroskopischen Untersuchungen sollte es sich bei der durch Elektrosynthese erzeugten Verbindung um (Diphenylcyanomethanido-*N*)-tris(triphenylphosphan)-kupfer(I) handeln. Die Elementaranalyse der Verbindung stützt ebenfalls diese Zusammensetzung.



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

3.1.3.1.1.1 Umsetzung mit Allyliodid

Kupfer(I)-Organyle reagieren üblicherweise sehr gut mit Allylhalogeniden^[1]. Allyliodid wurde zu einer THF-Lösung von (Diphenylcyanomethanido-*N*)-tris(triphenylphosphan)-kupfer(I) (**23**) bei $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ hinzugegeben. Die hellgelber Lösung entfärbt sich innerhalb von 10 min. Nach Erwärmung auf Raumtemperatur und üblicher Aufarbeitung^[1] wurde ein Stoff isoliert und mittels GC-MS charakterisiert. Es handelt sich um eine Mischung der Ausgangsstoffe Diphenylacetonitril (m/e 193) und Triphenylphosphan (m/e 262) sowie der Produkte 2,2-Diphenylpent-4-enitril oder 2,2-Diphenyl-*N*-allylketenimin (m/e 233) (Gl. **70**).



Die Isolierung eines reinen Produkts mittels präparativer Chromatographie war nicht erfolgreich.

3.1.3.1.1.2 Umsetzung mit Stickstoff- und Phosphorchelatliganden

Zweizählige Phosphor- und Stickstoffliganden sind als gute Stabilisatoren von Kupfer(I)-Ionen bekannt, außerdem liefern diese Liganden häufig gut kristallisierende Kupferkomplexe.

Die zweistufige irreversible Reduktion des Phenanthrolins wurde durch cyclovoltammetrische Untersuchungen nachgewiesen. Das erhaltene Cyclovoltammogramm ist in Abb. 13 dargestellt.

Es ist nicht möglich, die Elektrosynthese des (Diphenylcyanomethanido-*N*)-Kupfer(I)-Komplexes in Gegenwart von Phenanthrolin durchzuführen. Das Reduktionspotential von Phenanthrolin liegt bei -2,1 bzw. -2,4 V und somit im Bereich des Reduktionspotentials der Nitrile.

Aus diesem Grunde wurde der elektrochemisch erzeugte Triphenylphosphankomplex **23** durch anschließende Zugabe von Phenanthrolin in einer chemischen Reaktion in den Phenanthrolinkomplex **24** überführt.

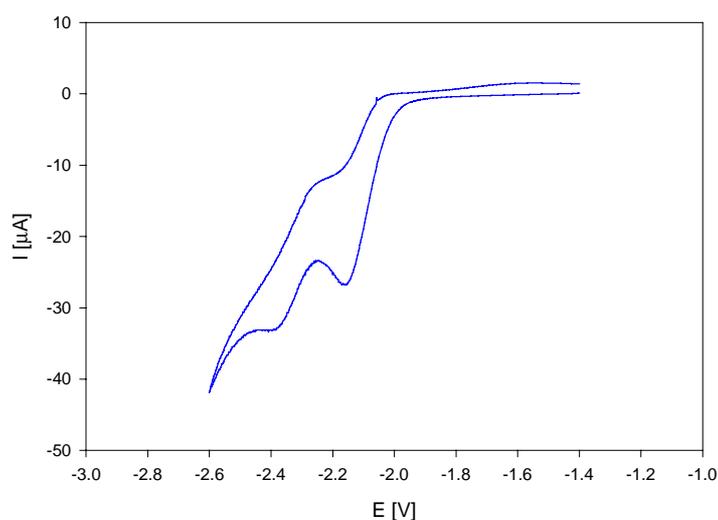
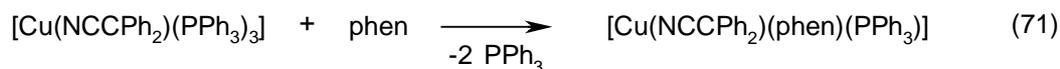


Abb. 13 Cyclovoltammogramm von Phenanthrolin

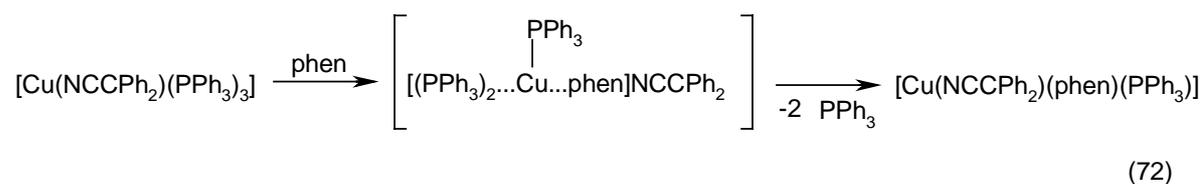
Die Umsetzung mit Phenanthrolin wurde sowohl in THF als auch in Acetonitril durchgeführt. Hierzu wurde eine Lösung von Phenanthrolin in dem entsprechenden Lösemittel zu einer Suspension des Triphenylphosphankomplexes im gleichen Lösemittel bei 0 °C zugegeben. Es wurde eine Farbeänderung der Reaktionsmischung beobachtet, im Falle von Acetonitril nach dunkelrot und bei der Reaktion in THF nach dunkelgrün.

Bei der Erwärmung der Reaktionsmischung bis auf Raumtemperatur tritt eine vollständige Auflösung des Triphenylphosphankomplexes ein. Wurde ein zwei-dreifacher Überschuß von Phenanthrolin zu dem Triphenylphosphankomplex zugegeben, löst sich der Ausgangskomplex **23** vollständig innerhalb von 2-3 Stunden bei Raumtemperatur. Bei der stöchiometrischen Zugabe ist die Reaktion selbst nach einer Woche nicht beendet. Die Austauschreaktion kann als nucleophile Substitutionsreaktion aufgefaßt werden. Die Phenanthrolinkonzentration hat einen Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit.

Die Reaktion verläuft nach einem assoziativen Interchange-Mechanismus (Gl. 71)^[197]. Es kommt zur Bildung von Bindungen zwischen dem Kupfer(I)-Zentrum und Phenanthrolin und gleichzeitig zur Spaltung von Bindungen zwischen dem Kupfer(I)-Zentrum und Triphenylphosphan.



Oder es läuft ein assoziativer Mechanismus (Gl. 72)^[197] ab mit der Spaltung von Cu-P-Bindungen und anschließender Bildung von Cu-N_{Phenanthrolin}-Bindungen mit Erhöhung der Koordinationszahl des Kupfer(I)-Zentrums von 4 bis 6 als Zwischenstufe.



Am Ende der Reaktion entsteht ein Kupfer(I)-Komplex mit tetraedrischer Konfiguration.

Bei Temperaturen zwischen 0 °C und 5 °C kristallisieren die Verbindungen aus den Lösungen aus. Im Falle von Acetonitrillösungen werden dunkelrote Kristalle erhalten, die unter Schutzgas bei Raumtemperatur stabil sind. Weniger stabil sind die aus THF-Lösungen erhaltenen dunkelgrünen Kristalle. Sie zersetzen sich bei Abwesenheit des Lösemittels selbst bei tiefen Temperaturen.

Die aus Acetonitril isolierte Verbindung **24a** wurde mittels ^1H -, ^{13}C -, ^{31}P -NMR- und IR-Spektroskopie umfangreich analysiert. Die Verbindung **24b** aus THF wurde aufgrund ihrer geringeren Stabilität nur durch NMR-Spektroskopie charakterisiert. Von beiden kristallinen Komplexen konnten Röntgenkristallstrukturanalysen (RKSA) angefertigt werden.

Die Umsetzung von $[\text{Cu}(\text{NCCPh}_2)(\text{PPh}_3)_3]$ mit Bipyridin in Acetonitril führt zur Bildung einer klaren braunen Lösung. Das Produkt $[\text{Cu}(\text{NCCPh}_2)(\text{bpy})(\text{PPh}_3)]$ kristallisierte erst nach sehr langer Zeit bei $+5\text{ }^\circ\text{C}$.

Bei der Reaktion von $[\text{Cu}(\text{NCCPh}_2)(\text{PPh}_3)_3]$ mit dppe in THF entstand eine grüne Lösung. Nach ca. 2 Stunden fallen bei Raumtemperatur gelbe Kristalle des $[\text{Cu}(\text{NCCPh}_2)(\text{dppe})(\text{PPh}_3)]$ -Komplexes aus.

Die Qualität der Kristalle des Bipyridin- und Bis(diphenylphosphano)ethan-Komplexes war nicht ausreichend für die RKSA.

*Struktur von $[\text{Cu}(\text{NCCPh}_2)(\text{phen})(\text{PPh}_3)] \cdot 0,5 \text{ L}$ (**24**)* (L = CH_3CN **24a**, THF **24b**)

Die Molekülstrukturen von **24a** und **24b** sind in Abb. **14** und **15** wiedergegeben. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von beiden Komplexen sind zum Vergleich in Tabelle **9** zusammengestellt. Der Komplex $[\text{Cu}(\text{NCCPh}_2)(\text{Phen})(\text{PPh}_3)] \cdot 0,5\text{THF}$ (**24b**), der aus THF kristallisiert, weist innerhalb der Fehlergrenze (3σ) die gleiche Struktur auf wie der Komplex $[\text{Cu}(\text{NCCPh}_2)(\text{Phen})(\text{PPh}_3)] \cdot 0,5\text{CH}_3\text{CN}$ (**24a**).

Die Liganden – Triphenylphosphan, Phenanthrolin und das Diphenylacetonitrilanion - sind pseudotetraedrisch um das Kupferion angeordnet. Der Cu-P-Abstand beträgt $2,188(33)$ - $2,196(1)$ Å, das ist der übliche Abstand für eine Cu-P-Koordinationsbindung^[27, 198, 199]. Die Cu-N_{Phenanthrolin}-Abstände sind auch in Übereinstimmung mit ähnlichen anderer bekannter Strukturen^[27, 200-203]. Der Cu-N_{DPAN}-Abstand (Cu1-N3) beträgt $1,976(4)$ - $1,983(39)$ Å und ist damit kürzer als die Summe der van-der-Waals-Radien.

Für die erfolgreiche Ladungsübertragung vom carbanionischen Kohlenstoffatom zum Stickstoffatom muß die Einheit, die aus dem carbanionischen Kohlenstoffatom (C32), der Nitrilgruppe (C31 und N3) und dem Kupferatom (Cu1) besteht, linear sein. Außerdem muß die Umgebung des carbanionischen Kohlenstoffatoms (C33, C39 und C31) in einer Fläche mit diesem Atom (C32) liegen.

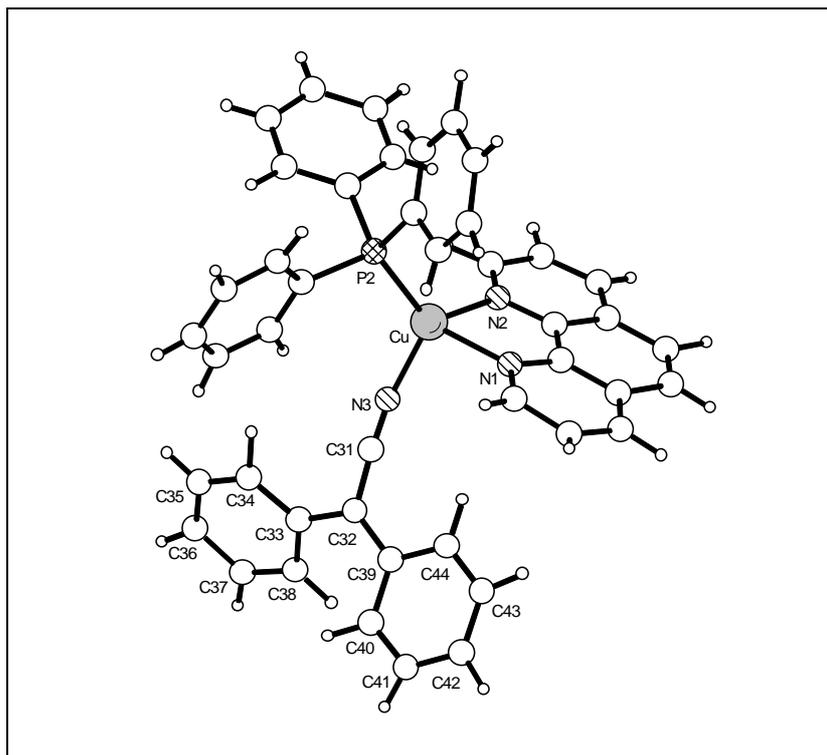


Abb. 14 Molekülstruktur von $[\text{Cu}(\text{Ph}_2\text{CCN})(\text{phen})(\text{PPh}_3)] \cdot 0,5\text{CH}_3\text{CN}$ (**24a**)
(Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde das Solvatmolekül nicht dargestellt.)

Die Winkelsumme an C32 ergibt $359,9^\circ$, was für eine sp^2 -Hybridisierung spricht. Demensprechend beträgt der Torsionswinkel C31-C32-C33-C34 $-9,29(6)^\circ$, der Torsionswinkel C31-C32-C39-C44 beträgt aber $-34,84(6)^\circ$. Das bedeutet, dass nur ein Phenylring in der Fläche der CCN-Einheit liegt. Der Winkel C32-C31-N3 von $177,0(5)^\circ$ zeigt an, dass die C32-C31-N3-Einheit nahezu linear ist. Der Winkel C31-N3-Cu1 von $166,8(4)^\circ$ zeigt aber eine Abweichung von der Linearität. Der C32-C31-Abstand von $1,391(7) \text{ \AA}$ ist deutlich verkürzt gegenüber den entsprechenden Abständen in neutralen Nitrilen ($1,47\text{-}1,49 \text{ \AA}$)^[119]. Der C31-N3-Abstand von $1,167(6)$ ist etwas verlängert gegenüber den entsprechenden Abständen in neutralen Nitrilen ($1,13\text{-}1,16 \text{ \AA}$). Die C32-C31- und C31-N3-Abstände sind vergleichbar mit den entsprechenden Abständen in bekannten Strukturen von Organolithiumnitrilen.

Diese Befunde bestätigen die mögliche Ladungsübertragung vom carbanionischen Kohlenstoffatom (C32) zum Stickstoffatom der Nitrilgruppe (N3).

Die jeweils zwei C-C-Bindungen der Phenylringe (C35-C36, C36-C37 und C41-C42, C42-C43), die am weitesten von carbanionischen Kohlenstoffatom liegen, sind kürzer als andere C-C-Bindungen der Phenylringe.

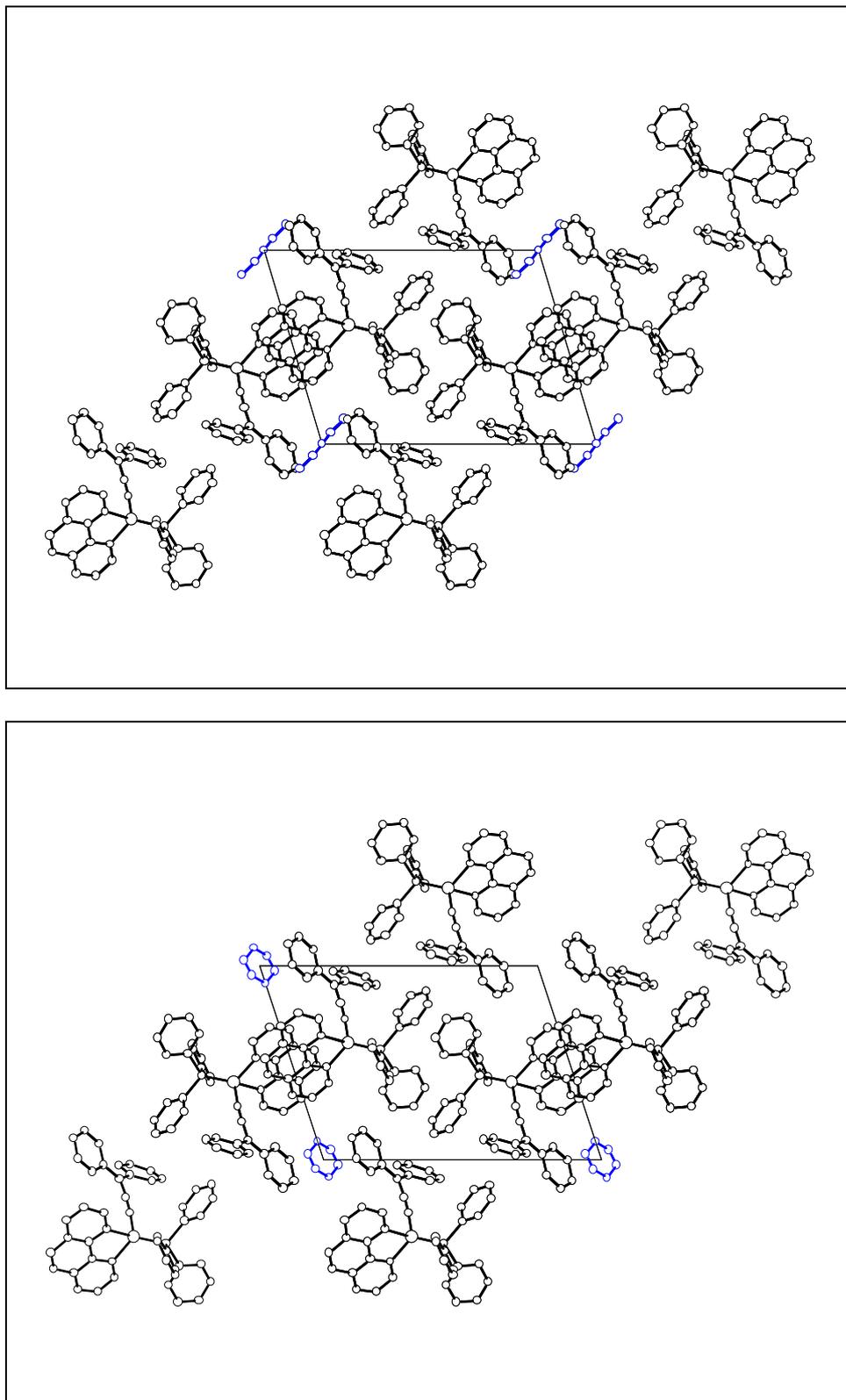


Abb. 15 Molekülstruktur von $[\text{Cu}(\text{Ph}_2\text{CCN})(\text{phen})(\text{PPh}_3)] \cdot 0,5\text{CH}_3\text{CN}$ (Bild oben) und von $[\text{Cu}(\text{Ph}_2\text{CCN})(\text{phen})(\text{PPh}_3)] \cdot 0,5\text{THF}$ (Bild unten). Die Positionen der Atome der Solvatmoleküle konnten nicht exakt bestimmt werden.

Tabelle 9 Ausgewählte Atomabstände (Å) und Bindungswinkel (°) für
 $[\text{Cu}(\text{NCCPh}_2)(\text{Phen})(\text{PPh}_3) \cdot 0,5 \text{ L} (\text{L} = \text{CH}_3\text{CN } \mathbf{24a}, \text{THF } \mathbf{24b})$

Atome	24a	24b	Atome	24a	24b
Cu1-N3	1,976(4)	1,983(39)	C33-C38	1,401(8)	1,414(23)
Cu1-N1	2,099(4)	2,083(25)	C33-C34	1,409(8)	1,399(10)
Cu1-N2	2,120(4)	2,132(44)	C34-C35	1,393(10)	1,361(19)
Cu1-P1	2,196(1)	2,188(33)	C35-C36	1,349(13)	1,376(21)
			C36-C37	1,379(13)	1,369(12)
C31-N3	1,167(6)	1,130(21)	C37-C38	1,404(9)	1,418(21)
C31-C32	1,391(7)	1,385(25)			
C32-C39	1,456(7)	1,460(15)	C39-C44	1,402(7)	1,417(27)
C32-C33	1,469(7)	1,487(23)	C39-C40	1,412(7)	1,408(24)
			C40-C41	1,368(7)	1,397(15)
			C41-C42	1,373(9)	1,382(27)
			C42-C43	1,389(9)	1,382(23)
			C43-C44	1,373(8)	1,373(14)

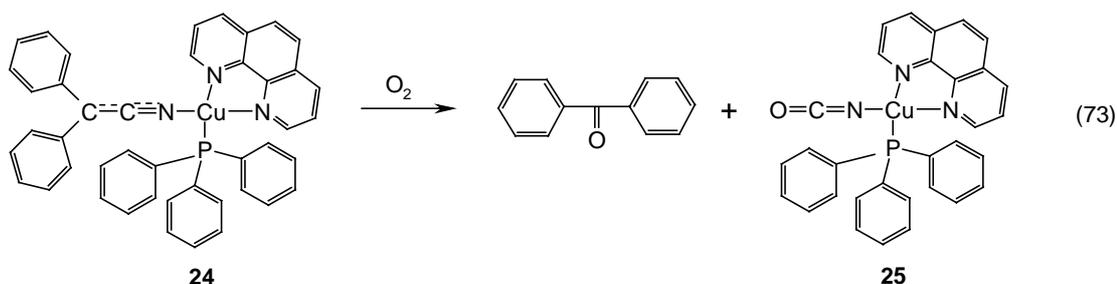
Atome	24a	24b	Atome	24a	24b
N3-Cu1-N1	97,5(2)	96,54(2)	C31-N3-Cu1	166,8(4)	165,69(5)
N3-Cu1-N2	107,8(2)	106,34(2)	N3-C31-C32	177,0(5)	176,12(5)
N1-Cu1-N3	79,6(2)	79,88(2)	C31-C32-C39	117,0(4)	117,51(4)
N3-Cu1-P1	120,3(1)	119,86(3)	C31-C32-C33	116,4(4)	115,98(4)
N1-Cu1-P1	122,8(1)	123,23(2)	C39-C32-C33	126,5(4)	126,50(3)
N2-Cu1-P1	120,5(1)	122,27(2)			

Die Verbindung kristallisiert in der Raumgruppe $P\bar{1}$ mit einem Solvatmolekül pro zwei Moleküleinheiten. Die Solvatmoleküle sind nicht am Kupferatom koordiniert (Abb. 15).

Die Solvatmoleküle Acetonitril (Komplex **24a**) bzw. THF (Komplex **24b**) sind die einzigen Unterschiede zwischen beiden Verbindungen. Obwohl es keinen Kontakt der Solvatmoleküle mit den Metallatomen gibt, zeigen die Verbindungen **24a** und **24b** außer den Unterschieden in den Farben auch unterschiedliche Stabilität. Acetonitril stabilisiert den Diphenylacetonitril-Kupfer(I)-Komplex **24** besser als THF, selbst wenn sich das Solvens in der äußeren Koordinationssphäre des Komplexes befindet. Eine Ursache dafür kann die höhere Flüchtigkeit des THFs sein. Diese

Annahme wird durch die höhere Stabilität des THF-Komplexes (**24b**) in der Mutterlauge gegenüber der Stabilität unter Argon gestützt.

Der Phenanthrolin-Komplex **24** ist empfindlich gegenüber Luftsauerstoff. An der Luft ändert sich die dunkelgrüne oder dunkelrote Farbe der Lösung in orange, und es wird die Bildung von orangefarbenen Kristallen **25** beobachtet. Der kristalline Feststoff wurde IR-spektroskopisch sowie durch Elementaranalyse und Röntgenstrukturanalyse charakterisiert. Wie die Analysenergebnisse zeigen, handelt es sich bei der Verbindung **25** um einen Kupfer(I)-Isocyanatkomplex, der durch die Einwirkung von Sauerstoff auf den Komplex **24** entstand. Bei der Sauerstoffeinwirkung kommt es offensichtlich zu einer Spaltung der Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung zwischen der Nitrilgruppe und dem Carbanionenzentrum, wobei am Kupferion (Komplex **25**) eine Isocyanatgruppe generiert wird. Die Bildung des anderen Spaltprodukts – Benzophenon - wurde aufgrund seiner Masse ($m/e = 182$) durch GC-MS nachgewiesen.



Das Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse von **25** ist in Abb. **16** wiedergegeben. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle **10** zusammengestellt.

Die Liganden Triphenylphosphan, Phenanthrolin und die NCO-Gruppierung sind pseudotetraedrisch um das Kupfer-Zentralion angeordnet (Bindungswinkel $\angle \text{N-Cu-N}$, $\angle \text{N-Cu-P}$ $79,2(1)^\circ$ und $122,5(1)^\circ$). Der Cu-P-Abstand sowie die Cu-N_{Phenanthrolin}-Abstände der oben beschriebenen Struktur der Verbindung **25** stimmen überein mit denen ähnlicher bekannter Strukturen^[198-203]. Der Abstand zwischen dem Cu-Atom und dem N-Atom der NCO-Einheit (Cu-N₃-Abstand) beträgt $1,953(2)$ Å. Er ist nur um $0,05$ Å länger als in ähnlichen bekannten Strukturen^[204, 205]. Die Einheit NCO ist nahezu linear; der N-C-O-Winkel beträgt $178,9(3)^\circ$, die Cu-N-C-Einheit ist stärker gewinkelt, der Cu-N-C-Winkel beträgt $173,3(2)^\circ$.

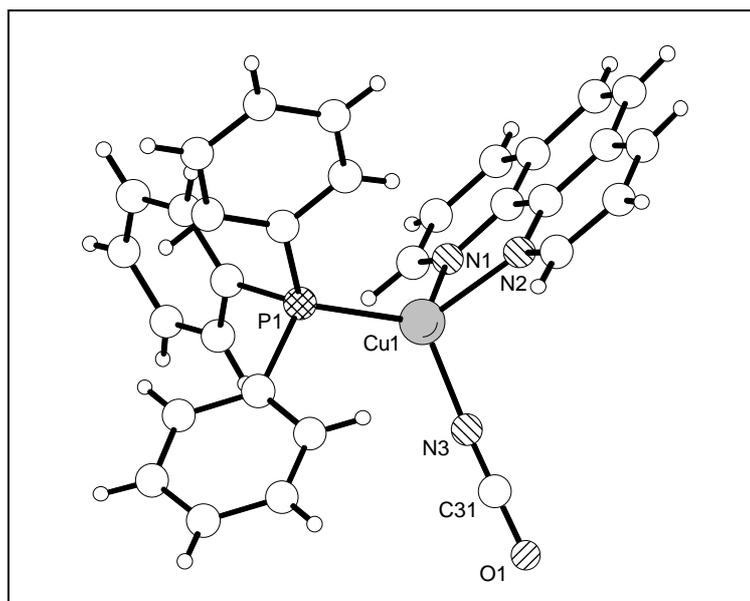


Abb. 16 Molekülstruktur von $[\text{Cu}(\text{NCO})(\text{Phen})(\text{PPh}_3)]$ **25**

Tabelle 10 Ausgewählte Atomabstände (Å) und Bindungswinkel (°)
von $[\text{Cu}(\text{NCO})(\text{Phen})(\text{PPh}_3)]$ **25**

Atome	Bindungslänge	Atome	Bindungswinkel
Cu1-N3	1,953(2)	N3-Cu1-N2	103,0(1)
Cu1-P1	2,204(1)	N3-Cu1-N1	113,8(1)
Cu1-N2	2,097(2)	N2-Cu1-N1	79,2(1)
Cu1-N1	2,143(2)	N3-Cu1-P1	118,4(1)
C31-N3	1,151(3)	N2-Cu1-P1	122,5(1)
C31-O1	1,197(3)	N1-Cu1-P1	113,6(1)
		N3-C31-O1	178,9(3)
		C31-N3-Cu1	173,3(2)

3.1.3.1.2 Verwendung verschiedener Phosphorliganden für die Elektrolyse in Gegenwart von Diphenylacetonitril

Bei der Anwendung kupferorganischer Verbindungen in der organischen Synthese ist Triphenylphosphan häufig nicht günstig, weil es Schwierigkeiten bei der Isolierung der Produkte bereitet. Deswegen wurden andere Phosphorliganden – Diphenylmethylphosphan (PPh_2Me),

Tributylphosphan (PBu₃) und Trimethylphosphit [P(OMe)₃] zur Stabilisierung der Kupfer(I)-Ionen bei der Elektrosynthese eingesetzt.

Außerdem sollte durch die Verwendung dieser Phosphorliganden eine einfache Charakterisierung der sich bildenden Komplexe möglich werden. Die Verwendung aliphatischer Phosphane führt zu einer eindeutigen spektroskopischen Unterscheidung zwischen den aromatischen Nitrilliganden und den aliphatischen Phosphanen.

Diphenylmethylphosphan PPh₂Me

Die Elektrolyse in Gegenwart von Diphenylmethylphosphan liefert eine gelbe, klare Lösung. Bei der Abkühlung der Reaktionsmischung auf -70 °C fiel ein gelber Niederschlag aus, der mit einem weißen Feststoff verunreinigt war. Die Mischung wurde in der Kälte abfiltriert und mit gekühltem Acetonitril und Ether gewaschen und anschließend im Vakuum bei -10 °C getrocknet. Wie NMR-spektroskopische Untersuchungen zeigten, handelt es sich um eine Mischung aus dem erwarteten Produkt [Cu(NCCPh₂)(PMePh₂)₃] **26** mit einer geringen Menge einer Verunreinigung durch das Diphenylacetonitrildimer. Die Verbindung **26** schmilzt schon bei +5...+10 °C und liegt bei Raumtemperatur als gelbes Öl vor.

Tributylphosphan PBu₃

Bei Verwendung von Tributylphosphan als zusätzlichen Liganden wurde eine Mischung von Acetonitril und THF im Verhältnis von 10 zu 1 verwendet, weil Tributylphosphan in Acetonitril nicht löslich ist. Während der Elektrolyse bilden sich eine orangefarbige Lösung und eine geringe Menge eines weißen Niederschlags. Der Feststoff wurde massen- und NMR-spektroskopisch als Diphenylacetonitrildimer charakterisiert.

Aus der Reaktionslösung scheidet sich beim Eindampfen bei 0 °C im Vakuum noch weiterer weißer Niederschlag aus. Auch hierbei handelt es sich um das Dimer von Diphenylacetonitril. Zu dem Rückstand, der nach dem Eindampfen der Reaktionslösung verblieb, wurden 100 ml Ether hinzugeben. Auf diese Weise wurde die Reaktionsmischung vom Leitsalz befreit, das in Ether unlöslich ist. Der Feststoff wurde abfiltriert, und die Mutterlauge im Vakuum 12 Stunden eingengt. Es blieb ein orangefarbiges Öl zurück, das NMR-spektroskopisch untersucht wurde. Es handelt sich um eine Mischung aus dem erwarteten Produkt [Cu(NCCPh₂)(PBu₃)₃] **27**, Ausgangsnitril und dem Dimer von Diphenylacetonitril. Die Verwendung von Kohlenwasserstoffen für die Trennung der Mischung war nicht hilfreich, da alle Komponenten der Mischung darin nicht löslich sind.

Trimethylphosphit P(OMe)₃

Es ist bekannt, dass von allen möglichen Phosphorliganden Trimethylphosphit einer der besten für Organokupferverbindungen^[206] ist. Durch seinen niedrigen Siedepunkt von 111-112 °C kann er leicht von der Reaktionsmischung abgetrennt werden.

Die Elektrolyse in Gegenwart von Trimethylphosphit läuft ähnlich wie die Elektrolyse in Gegenwart von Tributylphosphan. Während der Elektrolyse bildet sich eine orange Lösung und eine geringe Menge eines weißen Niederschlags, der als das Dimer von Diphenylacetonitril charakterisiert wurde. Die Isolierung des Produkts wurde analog zu Komplex [Cu(NCCPh₂)(PBU₃)₃] **27** durchgeführt. Die NMR-Untersuchungen gaben aber keine Hinweise für die Anwesenheit von Diphenylacetonitrilcarbanionen in der Reaktionslösung. Der erwartete Komplex **28** [Cu(NCCPh₂){P(OMe)₃}]₃ wurde nicht gebildet.

Diskussion der Ergebnisse

Die Anwendung von flüssigen Phosphorliganden PPh₂Me, PBu₃ und P(OMe)₃ für die Elektrosynthese von Diphenylacetonitrilkupfer(I)-Komplexen ist im Vergleich zur Verwendung von Triphenylphosphan mit erheblichen Schwierigkeiten bei der Isolierung der Reaktionsprodukte verbunden. Außerdem sind auch Unterschiede während der Elektrolyse zu beobachten. Es kommt zur Bildung eines Nebenprodukts, dem Dimer von Diphenylacetonitril, wodurch die Stromausbeute sinkt. Die Bildung des Dimers wurde durch die cyclovoltammetrische Untersuchung des Diphenylacetonitrils vorausgesagt. Bei der Verwendung von PPh₃ ist die Stromausbeute nahezu 100 %, bei den verwendeten flüssigen Phosphanliganden beträgt sie zwischen 40 und 80 %. Es ist bemerkenswert, dass die Stromausbeute mit der Erniedrigung der Reaktionstemperatur zunimmt. Die Stromausbeuten, Zellspannungen und Reaktionstemperaturen sind in Tabelle **11** zusammengestellt.

Diese Unterschiede können mit der Elektronenstruktur der Phosphane erklärt werden. Die Phenylgruppen zeigen einen –I-Effekt und ziehen Elektronendichte vom Phosphoratom ab. Das Vorhandensein einer aliphatischen Gruppe mit dem +I-Effekt, der Methylgruppe in PPh₂Me und der drei aliphatischen Gruppen in PBu₃, führt zur Erhöhung der Elektronendichte am Phosphoratom im Vergleich zum Triphenylphosphan und damit zur Erhöhung der Donatorfähigkeiten dieser Phosphane gegenüber PPh₃. Wahrscheinlich werden die flüssigen

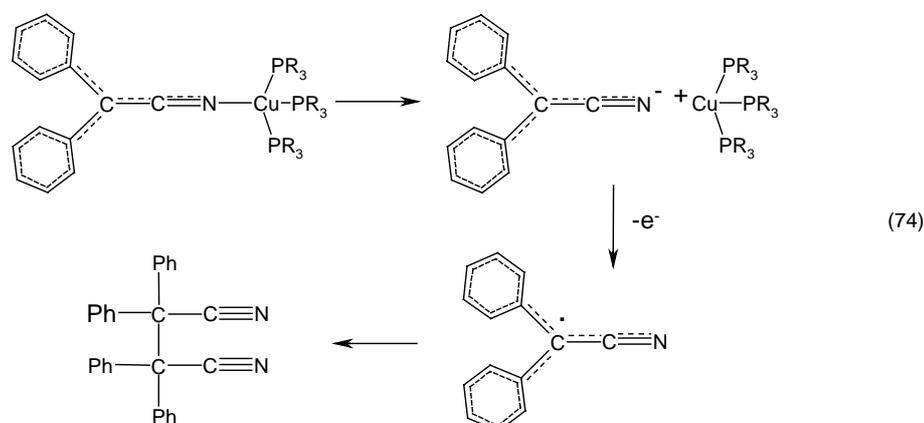
Phosphanliganden auf der Kupferanode infolge ihrer erhöhten Elektronendichte am Phosphoratom adsorbiert werden und damit die Elektrode partiell blockieren.

Tabelle 11 Reaktionstemperaturen, Stromausbeuten und Zellspannungen bei der Elektrolyse in Gegenwart von Diphenylacetonitril und verschiedenen Phosphorliganden (galvanostatische Bedingungen, Stromdichte 1 mA cm^{-2} , Bu_4NBF_4 als Leitsalz, Kupferanode und Platinkathode)

Ligand	Reaktionstemperatur	Stromausbeute	Zellspannung (V)
PPh_3	0°C	98,0 %	2,2 V
PPh_2Me	0°C	43,0 %	*
PBu_3	-40°C	66,3 %	2,88-4,00
	0°C	50,7 %	1,98-3,41
P(OMe)_3	-40°C	80,9 %	3,40-4,10
	0°C	54,8 %	1,94-2,24

*Die Elektrolyse in Gegenwart von PPh_2Me wurde nur potentiostatisch durchgeführt.

Während der Elektrolyse kann das Dimer des Diphenylacetonitrils 2,2,3,3-Tetraphenylbernsteinsäuredinitril durch eine Nebenreaktion erzeugt werden. Es entstehen durch die Oxidation von elektrochemisch erzeugten Anionen Radikale, die anschließend Dimerisieren (Schema 74). Die Bildung des Dimers als Nebenprodukt wurde nur bei Verwendung von flüssigen Phosphanen beobachtet. Das steht mit den elektronischen Eigenschaften der Phosphanliganden im Einklang. Die Erhöhung der Elektronendichte am Phosphoratom führt zur Verkürzung des Cu-P-Abstands und damit wahrscheinlich zur Schwächung der Cu-N_{DPAN}-Bindung. Die Spaltung der Cu-N_{DPAN}-Bindung liefert Diphenylacetonitril-Anionen, die bis zu Radikalen oxidiert werden und anschließend dimerisieren.



Die ^1H - und ^{13}C -NMR-spektroskopischen Daten für die Diphenylacetonitrilkupfer(I)-Komplexe $[\text{Cu}[\text{NCCPh}_2](\text{PR}_3)_3]$ [$\text{PR}_3 = \text{PPh}_3$ (**23**); PMePh_2 (**26**); PBU_3 (**27**)] und $[\text{Cu}(\text{NCCPh}_2)(\text{Phen})(\text{PPh}_3)]$ (**24**) sind in den Tabellen **12** und **13** zusammengestellt.

Tabelle 12 Ausgewählte ^{13}C -NMR-spektroskopische Daten der Diphenylacetonitrilkupfer(I)-komplexe **23**, **24**, **26** und **27** (Zum Vergleich sind die Daten für den Ausgangsstoff - Diphenylacetonitril mit aufgeführt.)

	Ausgangsnitril	23	24	26	27
C$_{\alpha}$	42,80	56,58	55,79	56,34	56,37
C$_i$	138,16	144,38	144,76	144,90	145,31
C$_o$	128,73	123,34	122,35	123,34	122,78
C$_m$	130,04	128,43	128,27	128,67	128,35
C$_p$	128,93	117,76	116,64	117,73	116,97
CN	120,54	135,43	-	138,61	138,20

Tabelle 13 Ausgewählte ^1H -NMR-spektroskopische Daten der Diphenylacetonitrilkupfer(I)-Komplexe **23**, **24**, **26** und **27**

	23	24	26	27
H $_{\text{para}}$	6,43	6,32	6,51	6,39
H $_{\text{metha}}$	6,80	6,70	6,96	6,90
H $_{\text{ortho}}$	*	6,98	*	*

*Die Signale der *ortho*-Protonen des Phenylrings des Diphenylacetonitrilcarbanions befinden sich im aromatischen Bereich. Hier wurden auch Signale der Phenylringe der Phosphanliganden (bei den Komplexen **23**, **26**), des Ausgangsnitrils und des Diphenylacetonitrildimers (beim Komplex **27**) beobachtet.

Die chemischen Verschiebungen der Komplexe **23**, **26** und **27** unterscheiden sich wenig, obwohl sie verschiedene Phosphanliganden tragen.

3.1.3.2 Elektrolyse in Gegenwart von *o*-Cyano-phenylacetonitril

Die Elektrosynthese des [(*o*-Cyano-phenyl)(cyano)methanido-C]-bis(triphenylphosphan)-kupfer(I)-Komplexes **29** erfolgte in Acetonitril in Gegenwart von *o*-Cyano-phenylacetonitril, Triphenylphosphan und Tetrabutylammoniumtetrafluoroborat. Die galvanostatische Präparation wurde mit einer Stromstärke von 50 mA (Stromdichte 1 mA cm^{-2}) und einer Zellspannung von 1,5 bis 2,5 V durchgeführt. Während der Elektrolyse bildete sich eine braune Lösung, und es schied sich ein dunkelgelber Feststoff ab. Dieser löste sich gut in THF, Ether und auch in Acetonitril. Der

Feststoff wurde bei tiefen Temperaturen aufgearbeitet. Er ist luftempfindlich, kann aber mehrere Monate unter Argon bei 5 °C aufbewahrt werden. Der Komplex **29** zersetzt sich zwischen 58-60 °C. Die Charakterisierung erfolgte durch IR- und NMR-Spektroskopie und Elementaranalyse.

NMR-Untersuchungen

Die Protonensignale des Phenylrings in $[\text{Cu}\{\text{C}(\text{H})\text{CN}(\textit{o}\text{-CN-C}_6\text{H}_4)\}(\text{PPh}_3)_2]$ (**29**) sind im Vergleich zum Ausgangsnitril nach höherem Feld verschoben ($\Delta\delta = -0,42 \dots -1,32$ ppm). Die gleiche Tendenz der Hochfeldverschiebung zeigen auch die Kohlenstoffatome des Phenylrings, bedingt durch die erhöhte Elektronendichte im Phenylring. Interessanterweise zeigt das Proton der CH-Gruppe bei der Bildung des Komplexes **29** eine erhöhte Elektronendichte (Hochfeldverschiebung $\Delta\delta = -0,52$ ppm), während es am benachbarten Kohlenstoffatom zu einer Erniedrigung der Elektronendichte kommt (Tiefeldverschiebung $\Delta\delta = +17,23$ ppm). Die chemischen Verschiebungen des Triphenylphosphans und die $J(\text{P},\text{C})$ -Kopplungskonstanten stimmen mit ähnlichen in oben beschriebene Komplexen $[\text{Cu}(\text{NCCPh}_2)(\text{PPh}_3)_3]$ (**23**) und $[\text{Cu}(\text{NCCPh}_2)(\text{Phen})(\text{PPh}_3)]$ (**24**) überein.

IR-Spektren

Die Absorptionsbanden der $(\text{C}\equiv\text{N})$ -Valenzschwingungen des Komplexes **29** wurden bei 2192 cm^{-1} (für die am Carbanionenzentrum gebundene CN-Gruppe) bzw. 2107 cm^{-1} (CN-Gruppe am Phenylring) beobachtet. Beide Banden sind im Vergleich zum Ausgangsnitril in Richtung niedrigerer Frequenzen verschoben.

Darstellung von

$[(\textit{o}\text{-Cyano-phenyl})(\text{cyano})\text{methanido-}\textit{C}](\text{phenanthrolin})(\text{triphenylphosphan})\text{-kupfer(I)}$
 $[\text{Cu}\{\text{C}(\text{H})\text{CN}(\textit{o}\text{-CN-C}_6\text{H}_4)\}(\text{phen})(\text{PPh}_3)]$ (**30**)

Der Austausch der Triphenylphosphanliganden gegen Phenanthrolin erfolgte in Acetonitril. Es entstand eine rote Lösung, aus der bei 5 °C dunkelrote Kristalle der Verbindung **30** gewonnen werden konnten. Sie wurden mittels Elementaranalyse sowie IR-spektroskopisch und durch Röntgenkristallstrukturanalyse charakterisiert. Aufgrund ihrer geringen Löslichkeit konnten keine NMR-Untersuchungen durchgeführt werden. Die kristalline Verbindung ist an der Luft bemerkenswert stabil und zersetzt sich erst bei 201-202 °C.

IR-Spektroskopische Charakterisierung

Im IR-Spektrum von **30** treten zwei C≡N-Valenzschwingungen bei 2196 cm⁻¹ und 2102 cm⁻¹ auf. Die Wellenzahldifferenz ist gegenüber dem Triphenylphosphankomplex **29** um 10 cm⁻¹ vergrößert.

*Struktur von [Cu{C(H)CN(*o*-CN-C₆H₄)}(phen)(PPh₃)] (**30**)*

Die Molekülstruktur des *o*-Cyano-phenylacetonitril-Kupfer(I)-Komplexes (**30**) ist in Abb. 17 wiedergegeben. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 14 zusammengestellt.

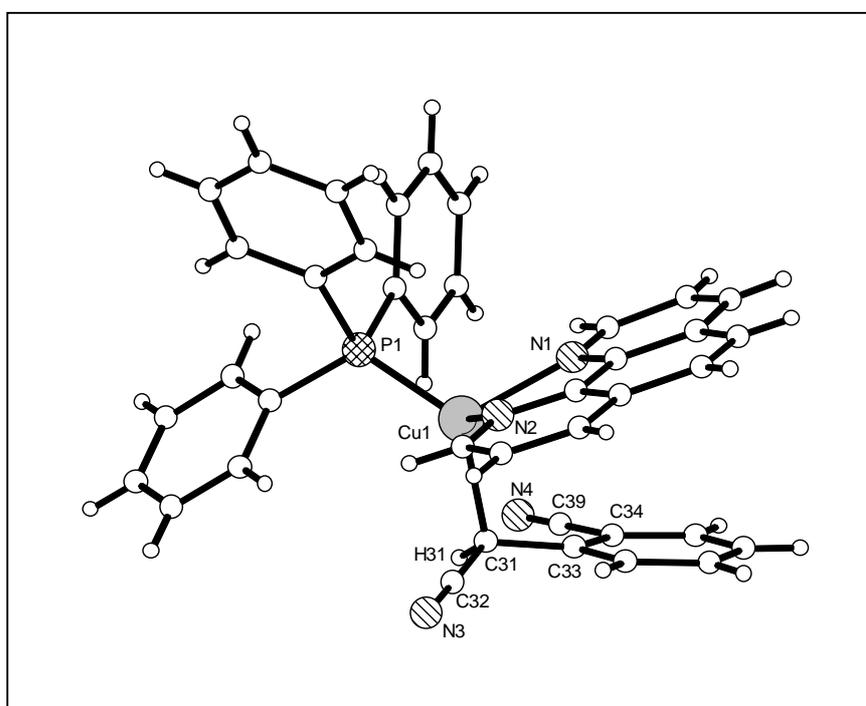


Abb. 17 Molekülstruktur von [Cu{C(H)CN(*o*-CN-C₆H₄)}(phen)(PPh₃)] (**30**)

Der Cu-C-Abstand beträgt in der metallorganischen Verbindung [Cu{C(H)CN(*o*-CN-C₆H₄)}(phen)(PPh₃)] (**30**) 2,122(18) Å und ist etwas länger als andere bekannte Cu-C(sp³)-Bindungslängen, z. B. 1,957(4) Å in [*t*BuCu*t*Bu{Li(thf)(pmdeta)₂CN}] (pmdeta = Pentamethyldiethylentriamin) (**a**)^[13], 1,966(2) Å in {[Ti](C≡CSiMe₃)₂}CuMe {[Ti] = (η⁵-C₅H₄SiMe₃)₂Ti} (**b**)^[207] und 2,043(12) Å in MeCu(PPh₃)₃ (**c**)^[199]. Die wesentliche Verlängerung des Cu-C-Abstandes in Verbindung **30** in Vergleich zur Verbindung **c** (um 0,156 Å) wird durch die unterschiedliche Geometrie um das Kupfer(I)-Zentrum verursacht. In trigonal-planarer Umgebung (Verbindung **b**) ist der Cu-C-Abstand länger als in der linearen Verbindung **a** und noch länger wird er in tetraedrischer Umgebung (Verbindungen **c** und **30**). Die Dehnung des Cu-C-Abstandes um

0,079 Å in $[\text{Cu}\{\text{C}(\text{H})\text{CN}(\text{o-CN-C}_6\text{H}_4)\}(\text{phen})(\text{PPh}_3)]$ (**30**) gegenüber Verbindung **c** (beide haben tetraedrische Geometrie am Kupfer(I)-Zentrum) wird durch die stärkere Donizität von Phenanthrolin (Verbindung **30**) gegenüber Triphenylphosphan (Verbindung **c**) verursacht.

Tabelle 14 Ausgewählte Atomabstände (Å) und Bindungswinkel (°) von $[\text{Cu}\{\text{C}(\text{H})\text{CN}(\text{o-CN-C}_6\text{H}_4)\}(\text{phen})(\text{PPh}_3)]$ (**30**)

Atome	Bindungslänge (Å)	Atome	Bindungswinkel (°)
Cu1-N2	2.091(7)	N2-Cu1-N1	80.18(9)
Cu1-N1	2.109(2)	N2-Cu1-C31	100.25(11)
Cu1-C31	2.122(18)	N1-Cu1-C31	106.42(10)
Cu1-P1	2.194(5)	N2-Cu1-P1	123.59(7)
N3-C32	1.152(5)	N1-Cu1-P1	111.91(6)
N4-C39	1.130(9)	C31-Cu1-P1	124.99(7)
C31-C32	1.421(4)	N4-C39-C34	178.59(51)
C31-C33	1.467(4)	C32-C31-Cu1	102.36(19)
C34-C39	1.450(8)	C33-C31-Cu1	105.96(18)
		C32-C31-C33	115.61(24)
		N3-C32-C31	177.50(33)

Carbanionen, an die in α -Stellung eine Nitrilgruppe gebunden ist, sind bemerkenswert stabil. Ihre Stabilität beruht auf der Mesomeriefähigkeit des Systems. Das Carbanion kann Elektronendichte vom α -Kohlenstoffatom zu dem stärker elektronegativen Stickstoffatom unter Bildung eines Ketenimin-Anions übertragen. Dabei tritt ein Wechsel der Hybridisierung des α -Kohlenstoffatoms von sp^3 zu sp^2 ein, der mit einer Änderung der Geometrie des Kohlenstoffatoms von einer tetraedrischen in eine planare Anordnung verbunden ist. Gleichzeitig kommt es zu einer Verkürzung des Abstands zwischen dem α -Kohlenstoffatom und dem Kohlenstoffatom der Nitrilgruppe und zu einer Dehnung der Kohlenstoff-Stickstoff-Bindung.

Die zweite Möglichkeit zur Stabilisierung des Carbanions besteht in der Kompensation der negativen Ladung durch einen induktiven Feldeffekt. Dabei bleibt die negative Ladung am α -Kohlenstoffatom lokalisiert. Ein wesentlicher Umbau im Carbanion findet nicht statt, so dass das α -Kohlenstoffatom seine tetraedrische Geometrie beibehält.

Die Struktur des Komplexes $[\text{Cu}\{\text{C}(\text{H})\text{CN}(\text{o-CN-C}_6\text{H}_4)\}(\text{phen})(\text{PPh}_3)]$ (**30**) zeigt, dass das carbanionische Kohlenstoffatom tetraedrische Geometrie besitzt, die Winkel um das

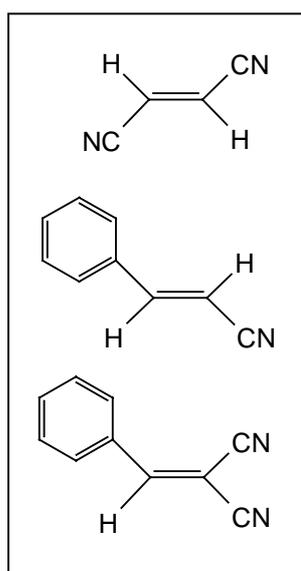
Kohlenstoffatom liegen zwischen $102,36(19)^\circ$ und $115,61(24)^\circ$. Für eine nicht planare Struktur des Carbanions spricht auch der Torsionswinkel C32-C31-C33-C34 von $-25,10(42)^\circ$. Offensichtlich wird das *o*-Cyano-phenylacetonitril-Carbanion durch den induktiven Feldeffekt stabilisiert.

Es ist bemerkenswert, dass trotz der Abwesenheit von Bindungen zwischen dem Stickstoffatom und dem Metallatom die $C\equiv N$ -Abstände nicht identisch sind. Die dem carbanionischen Kohlenstoffatom benachbarte C32-N3-Bindung ist mit $1,152(5)$ Å um $0,022$ Å länger als die analoge Bindung in der zweiten Nitrilgruppe (Bindungslänge C39-N4 = $1,130(9)$ Å).

Der Komplex $[Cu\{C(H)CN(o-CN-C_6H_4)\}(phen)(PPh_3)]$ (**30**) ist ein Derivat des elektrochemisch erzeugten Komplexes $[Cu\{C(H)CN(o-CN-C_6H_4)\}(PPh_3)_2]$ (**29**). Es ist der erste bekannte Kupfer(I)-Nitrilkomplex für den eine Röntgenstrukturanalyse vorliegt und bei dem das der Nitrilgruppe benachbarte Kohlenstoffatom direkt an ein Kupferatom gebunden ist. Somit handelt es sich um eine echte metallorganische Verbindung und nicht um eine Struktur mit Stickstoff-Metall-Bindungen.

Die Struktur der übrigen an das Kupferzentralatom gebundenen Liganden ist ähnlich denen anderer bekannter Verbindungen^[198-203].

3.1.3.3 Elektrochemische Reduktion der Nitrilolefine bei gleichzeitiger anodischer Kupferauflösung



Einige Cyanoolefine wie 1,1,2,2-Tetracyanoethen (TCNE) und 7,7,8,8-Tetracyanochinodimethan (TCNQ) sind als gute Oxidantien bekannt^[129, 208]. Für die elektrochemische Synthese von Kupfer(I)-Komplexen wurden das aliphatische Nitrilolefin Fumarsäuredinitril und die aromatischen Nitrilolefine 3-Phenylacrylsäurenitril und Benzylidenmalonsäuredinitril ausgewählt. Um eine β -Eliminierung als Folgereaktion zu vermeiden, wurden nur *trans*-Isomere für die Elektrosynthese verwendet. Aufgrund der Struktur der eingesetzten Nitrile besteht die Möglichkeit, dass außer σ -Komplexen auch π -Komplexe gebildet werden.

Elektrolyse in Gegenwart von Fumarsäuredinitril $C_2H_2(CN)_2$

Das cyclovoltammetrisch an einer Platinkathode in Acetonitril bestimmte Reduktionspotential des Fumarsäuredinitrils liegt bei -1,75 V.

Die präparative potentiostatische Elektrolyse wurde bei einem Kathodenpotential von -1,75 V und einer Stromdichte von $0,7 \text{ mA cm}^{-2}$ (Zellstromstärke 35 mA) durchgeführt. Die Elektrolyselösung enthielt neben Fumarsäuredinitril und Acetonitril Bu_4NBF_4 als Leitelektrolyt sowie Triphenylphosphan als zusätzlichen Liganden. Die Elektrolytlösung färbte sich einige Minuten nach dem Beginn der Elektrolyse gelb. Im Verlaufe der Elektrolyse trat eine Farbvertiefung nach dunkelrot ein, die Lösung blieb jedoch klar. Wegen der sehr guten Löslichkeit des Produkts in zahlreichen Lösemitteln konnte es nicht isoliert werden.

Elektrolyse in Gegenwart von 3-Phenylacrylsäurenitril $C_6H_5CH=CHCN$

Das Reduktionspotential des 3-Phenylacrylsäurenitrils wurde cyclovoltammetrisch an einer Platinkathode in Acetonitril bestimmt und beträgt -2,4 V.

Die galvanostatische präparative Elektroreduktion des 3-Phenylacrylsäurenitrils verläuft an einer Kupferanode bei einer Stromstärke 25 mA (Stromdichte $0,5 \text{ mA cm}^{-2}$). Tetrabutylammoniumtetrafluoroborat diente als Leitelektrolyt, Triphenylphosphan als zusätzlicher Ligand und Acetonitril als Lösemittel. Während der Elektrolyse änderte sich die Farbe der Elektrolytlösung von farblos bis dunkelgelb, und ein zähes gelbes Produkt schied sich in der Zelle ab. Bei Temperaturen unter -20°C konnte das Produkt als Feststoff isoliert werden. Beim Waschen des Produkts mit Diethylether und auch beim Trocken im Vakuum zersetzte sich die Verbindung. Das Rohprodukt wurde mittels ^1H -, ^{13}C - und ^{31}P -NMR-Spektroskopie analysiert. Die Spektren zeigen Signale des Ausgangsnitrils ohne Verschiebungen, des Tetrabutylammoniumkations und des an das Kupferion koordinierten Triphenylphosphans. Der isolierte Feststoff enthielt nicht den erwarteten Kupfer(I)-Nitrilkomplex.

Elektrolyse in Gegenwart von Benzylidenmalonsäuredinitril $C_6H_5CH=C(CN)_2$

Benzylidenmalonsäuredinitril wurde cyclovoltammetrisch an einer Platinkathode in Acetonitril untersucht. Das Reduktionspotential liegt bei -1,3 V.

Die potentiostatische Elektrosynthese wurde bei diesem Kathodenpotential und einer Stromstärke von 30 mA (Stromdichte $0,6 \text{ mA cm}^{-2}$) in Gegenwart von Benzylidenmalonsäuredinitril, Tetrabutylammoniumtetrafluoroborat und Triphenylphosphan in Acetonitril ausgeführt. Nach ca. 10 min Elektrolyse färbte sich die Lösung gelb und es fiel ein weißer Niederschlag aus. Der Niederschlag bedeckt die Kathode, wobei der Strom ständig sank. Nach 40 Minuten

Elektrolysedauer floß kein Strom mehr. Das Produkt wurde nach der üblichen Methode isoliert und mittels IR- und Massenspektroskopie analysiert. Die NMR-spektroskopische Charakterisierung der Verbindung war aufgrund der schlechten Löslichkeit nicht möglich.

Im *Massenspektrum* des elektrochemisch erzeugten Komplexes dominieren die Fragmente von Triphenylphosphan $[\text{PPh}_3]^+$ (262 *m/e*; 70%), $[\text{PPh}_2]^+$ (183 *m/e*; 100 %), $[\text{PPh}]^+$ (108 *m/e*; 55 %). Außerdem wurden Signale mit geringerer Intensität beobachtet. Ein Peak bei 412 *m/e* mit 12 % Intensität entspricht $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)]\text{BF}_4$; die Fragmentierung dieses Komplexes wurde auch beobachtet $[\text{Cu}(\text{BF}_3)(\text{PPh}_3)]^+$ (392 *m/e*; 5 %) und $[\text{CuF}(\text{PPh}_3)]^+$ (343 *m/e*; 10 %). Der Molekülionenpeak des Benzylidenmalonsäuredinitrils tritt bei $[\text{C}_6\text{H}_5\text{CHC}(\text{CN})_2]^+$ (154 *m/e*; 20 %) auf. Er fragmentiert unter konsekutiver Abspaltung von H ($[\text{M}-1]^+$, 15 %), CN ($[\text{M}-27]^+$, 12 %); CN ($[\text{M}-53]^+$, 12%) und C=C ($[\text{M}-77]^+$, 9 %).

Im für Cyanogruppierungen charakteristischen Bereich des *IR-Spektrums* findet man zwei jeweils aufgespaltene Banden bei 2074, 2100 (ν_s) und 2152, 2170 (ν_{as}) cm^{-1} . Die Valenzschwingungen der Cyanogruppen der Ausgangsverbindung Benzylidenmalonsäuredinitril wurden bei 2223 cm^{-1} beobachtet. Die Erniedrigung von Wellenzahlen ist für Nitrilcarbanionen charakteristisch^[209]. Die Aufspaltung der Banden spricht für zwei unterschiedliche Verbindungen, wobei jede von ihnen ein Benzylidenmalonsäuredinitril-Carbanion enthält.

Wahrscheinlich liegt eine Mischung des Nitril-Kupfer(I)-Komplexes $\{\text{Cu}(\text{PPh}_3)_n[(\text{NC})_2\text{CCC}_6\text{H}_5]\}_n$ mit dem Cuprat-Komplex $\text{Bu}_4\text{N}\{\text{Cu}(\text{PPh}_3)_n[(\text{NC})_2\text{CCC}_6\text{H}_5]\text{BF}_4\}$ vor.

Um eine lösliche Verbindung zu bekommen, wurde die Elektrolyse in Tetrahydrofuran durchgeführt. Während der Elektrolyse färbte sich die Lösung hellgelb. Die gebildete Lösung war licht- und temperaturempfindlich. Nur das Produkt, das ohne Lichtzutritt bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ synthetisiert wurde, war 2-3 Stunden stabil. Nach einigen Stunden verfärbte sich die Verbindung selbst bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ unter Bildung grüner Zersetzungsprodukte.

3.1.4 Elektrosynthesen in Gegenwart von Lithiumtetrafluoroborat

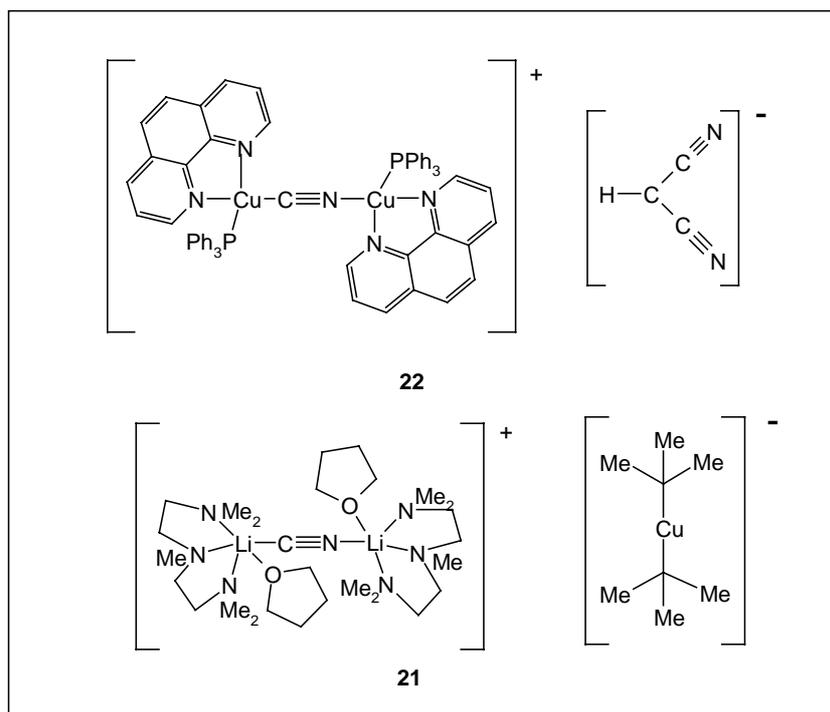
Kupferorganische Verbindungen bilden sehr leicht Komplexe mit Lithiumsalzen und Organolithiumverbindungen. Einen besonderen Platz nehmen in dieser Reihe die Cyanocuprate ein. Verschiedene physikalisch-chemische Untersuchungen haben gezeigt, dass in diesen Substanzen das Lithiumion eine große Affinität zum Cyanostickstoff hat, während das Kupferion die Ausbildung einer Metall-Kohlenstoff-Bindung mit dem organischen Liganden bevorzugt.

Organocuprate werden gewöhnlich durch eine Transmetallierungsreaktion aus Lithiumorganylen mit Kupfersalzen in Gegenwart von einem Überschuß der Lithiumverbindung synthetisiert.



Es ist bemerkenswert, dass der elektrochemisch erzeugte Kupfer(I)-Komplex **22**^[27] strukturelle Ähnlichkeiten mit der bekannten Struktur eines Organocuprats^[13] hat. Die Fähigkeit des Lithiums zur Verdrängung des Kupferions aus dem Kupfercyanid erlaubt zu vermuten, dass die Elektrosynthese in Gegenwart von Lithiumionen zu einer anderen Struktur des Kupfer(I)-komplexes führen soll.

Andererseits sollte die Verwendung des Lithiumorganyls als Ausgangsverbindung für die Elektrolyse, wegen ständiges Überschuß der Organolithiumverbindung bei der Kupferauflösung, zur Bildung von Cupraten führen.



Deshalb wurde versucht, die Transmetallierungsreaktion unter elektrochemischen Bedingungen durchzuführen. Als Kupfer(I)-Ionenquelle sollte bei dieser Reaktion eine Kupferopferanode fungieren.

Zu diesem Zweck wurde zunächst Lithiumdiphenylacetonitril $\text{Li}[\text{Ph}_2\text{CCN}]$ auf klassischem Wege synthetisiert. Lithiumdiphenylacetonitril bildet sich sowohl bei der Umsetzung von $n\text{BuLi}$ mit Diphenylacetonitril in THF bei $-70\text{ }^\circ\text{C}$ als auch in einer Reaktion zwischen metallischem Lithium und Diphenylacetonitril in THF bei $0\text{ }^\circ\text{C}$. Das gebildete Lithiumdiphenylacetonitril wurde in Acetonitril gelöst und an einer Kupferanode und einer Platinkathode elektrolysiert. Die Elektrolyse erforderte kein zusätzliches Leitsalz, da die lithiumorganische Verbindung in THF ausreichend dissoziiert. Die Elektrolyse wurde galvanostatisch bei einer Stromstärke von 50 mA (Stromdichte 1 mA cm^{-2}) durchgeführt. Die Zellspannung wurde während der Elektrolyse von zunächst 4,0 V auf 13,0 V erhöht. Die Stromausbeute bezüglich der Auflösung der Kupferanode betrug bei dieser Reaktion nur 3 %. Offensichtlich werden die organischen Komponenten des Reaktionssystems leichter oxidiert als Kupfer, sodass dieser Reaktionsweg nicht zur Bildung der gewünschten Cuprate führt.

Als andere Lithiumionenquelle im elektrochemischen System kann das Leitsalz dienen. Von den zahlreichen Lithiumsalzen, die in der Elektrochemie gebräuchlich sind, wurde Lithiumtetrafluoroborat ausgewählt. Die Reduktion organischer Nitrile in Gegenwart von LiClO_4 als Leitsalz ist bekannt^[210]. Es wurde vermutet, dass die Reduktion von Nitrilen sowohl elektrochemisch als auch durch das kathodisch abgeschiedene Lithium erfolgen kann.

Für die Elektrosynthese in Gegenwart von LiBF_4 wurde auf die drei Nitrile, MSDN, DPAN, *o*-CPAN zurückgegriffen, die für die Elektrosynthese von Kupfer(I)-Komplexen in Gegenwart von Bu_4NBF_4 verwendet wurden.

3.1.4.1 Elektrosynthese von $[\text{Cu}(\text{NCC}(\text{H})\text{CN})(\text{PPh}_3)_n]$ (**31**)

Die Elektrosynthese in Gegenwart von Malonsäuredinitril, Triphenylphosphan und Lithiumtetrafluoroborat wurde unter galvanostatischen Bedingungen mit der Stromstärke von 50 mA (Stromdichte 1 mA cm^{-2}) und einer Zellspannung von 1,7 V -2,2 V durchgeführt. Während der Elektrolyse wurde an der Kathode eine Gasentwicklung beobachtet. In Gegenwart von LiBF_4 fiel nach 1,5 Stunden Reaktionsdauer ein weißer Niederschlag aus. Schon hier zeigte sich ein Unterschied zu der Reaktion in Gegenwart von Bu_4NBF_4 , bei der sich bereits nach ca. 15 Minuten ein Niederschlag bildete. Ein weiterer Unterschied zeigte sich in den Ladungsausbeuten bezüglich der aufgelösten Kupfermenge. Nach der Elektrolyse mit LiBF_4 wurden nur 66,0 % des Produkts isoliert, obwohl die Reaktion in Gegenwart von Tetrabutylammoniumkationen mit 90,0 %iger Ladungsausbeute abläuft^[26]. Das isolierte Produkt (Dicyanomethanido-*N*)-bis(triphenylphosphan)-kupfer(I) (**31**) ist unlöslich, sodass NMR-spektroskopische Untersuchungen nicht möglich waren.

Der Komplex **31** zersetzt sich bei 145 °C. Die analoge Verbindung, die in Gegenwart von Bu_4NBF_4 elektrochemisch erzeugt wurde, zersetzt sich dagegen erst bei Temperaturen oberhalb 200 °C^[26]. Die Verbindung **31** wurde mittels IR-Spektroskopie und Elementaranalyse charakterisiert.

Im IR-Spektrum von $[\text{Cu}(\text{NCC}(\text{H})\text{CN})(\text{PPh}_3)]_n$ **31** treten im CN-Valenzschwingungsbereich drei starke Banden bei 2104, 2133 und 2181 cm^{-1} auf. Drei ähnliche Banden treten auch im IR-Spektrum des Kupfer(I)-Komplexes $\{[\text{Cu}_2(\mu\text{-CN})(\text{PPh}_3)_4]\text{CH}(\text{CN})_2\}_n$ auf^[26] der elektrochemisch in Gegenwart von Bu_4NBF_4 synthetisiert wurde.

Darstellung von $[\text{Cu}(\text{NCC}(\text{H})\text{CN})(\text{phen})(\text{PPh}_3)]$ (**32**)

Zur Präparation von Einkristallen erfolgte eine Umsetzung des Triphenylphosphan-Komplexes **31** mit Phenanthrolin. Setzt man den Komplex **31** in Acetonitril mit drei Äquivalenten Phenanthrolin um, löst sich der weiße Niederschlag innerhalb weniger Minuten unter Bildung einer orangefarbenen Lösung auf. Nach wenigen Tagen kristallisiert aus der Lösung bei 5 °C der Komplex **32** in Form orangefarbener Kristalle aus. Die Verbindung **32** ist ein luftstabiles Produkt, das durch IR-Spektroskopie, Elementaranalyse und RKSA charakterisiert wurde.

Die Molekülstruktur von **32** ist in Abb. 18 wiedergegeben. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 15 zusammengestellt.

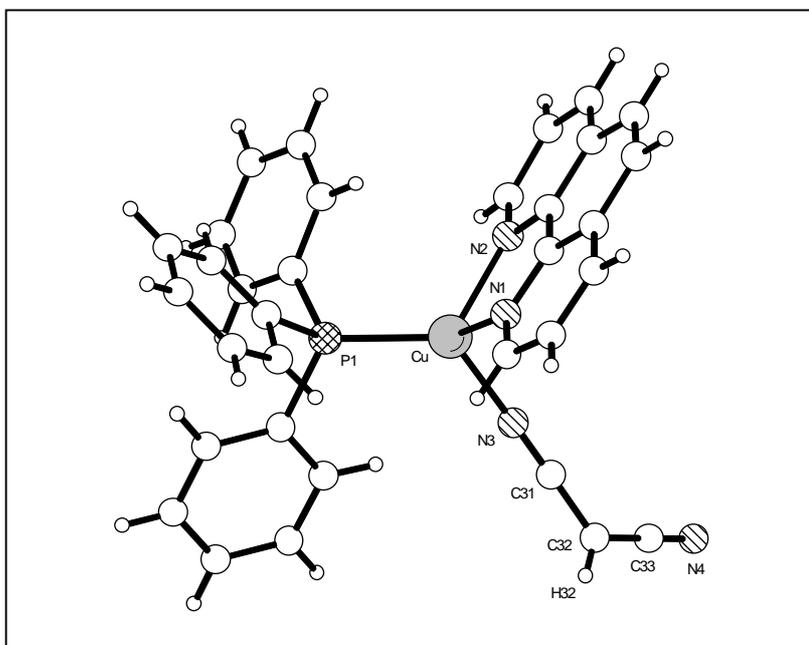


Abb. 18 Molekülstruktur von $[\text{Cu}(\text{NCC}(\text{H})\text{CN})(\text{phen})(\text{PPh}_3)]$ (**32**)

Tabelle 15 Ausgewählte Atomabstände (Å) und Bindungswinkel (°) von $[\text{Cu}(\text{NCC}(\text{H})\text{CN})(\text{Phen})(\text{PPh}_3)]$ (**32**)

Atome	Bindungslänge (Å)	Atome	Bindungswinkel (°)
Cu-N1	2,089(4)	N1-Cu-N2	80,06(18)
Cu-N2	2,116(4)	N1-Cu-N3	98,99(19)
Cu-N3	1,985(5)	N2-Cu-N3	107,56(18)
Cu-P	2,1984(16)	N1-Cu-P	123,81(13)
N3-C31	1,148(7)	N2-Cu-P	117,46(13)
C31-C32	1,376(8)	N3-Cu-P	120,95(14)
C32-C33	1,372(10)	Cu-N3-C31	173,6(5)
C33-N4	1,119(8)	N3-C31-C32	179,5(6)
		C31-C32-C33	123,0(6)
		C32-C33-N4	179,8(8)

Verbindung **32** unterscheidet sich deutlich in ihrer Struktur von dem analogen Komplex $\{\text{Cu}_2(\mu\text{-CN})(\text{PPh}_3)_4\}\text{CH}(\text{CN})_2\}_n$ ^[26], der mit Tetrabutylammoniumtetrafluoroborat als Leitsalz synthetisiert

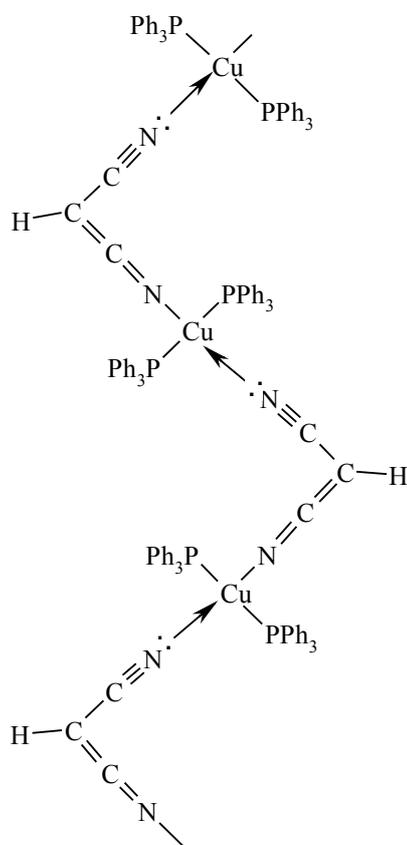


Abb. 19 Strukturvorschlag für **31**

worden ist. Es wurde keine Cyanobrücke beobachtet, außerdem wird im Komplex **32** $[\text{Cu}(\text{NCC}(\text{H})\text{CN})(\text{phen})(\text{PPh}_3)]$ eine Cu-N-Bindung zwischen dem Dicyanomethanidanion und dem Kupfer(I)-Kation ausgebildet. In der Literatur wurden bereits einige Dicyanomethanid-Metallkomplexe beschrieben ^[103, 118]. Die Strukturen der Komplexe hängen von den Gegenionen ab. Wurde Lithium als Gegenion verwendet, bilden sich kettenartige Komplexe, wobei jede Cyanogruppe eine Wechselwirkung mit einem Lithiumatom zeigt ^[103, 118].

Die Struktur eines Komplexes mit Natrium als Gegenion zeigt Ähnlichkeit mit dem Komplex $[\text{Cu}\{\text{NCC}(\text{H})\text{CN}\}(\text{phen})(\text{PPh}_3)]$ **32**, eines der N-Atome des Dicyanomethanidions koordiniert mit dem Natrium-Ion, das andere N-Atom liegt terminal vor ^[118]. Interessant ist, dass die $\text{C}\equiv\text{N}$ -Abstände des Dicyanomethanidanions von Komplex **32** sich wesentlich voneinander unterscheiden, die freie $\text{C}\equiv\text{N}$ -

Bindung ist mit 1,119(8) Å um 0,029 Å kürzer als die gebundene C≡N-Bindung (1,148(7) Å). Der Unterschied zwischen den gleichen Bindungen des beschriebenen Natrium-Komplexes beträgt nur 0,019 Å. Der Bindungswinkel am mittleren Kohlenstoffatom C32 des Komplexes **32** mit 123,0(6)° ist etwas größer als bei anderen Strukturen 119,2(7)-122,6(6)°, entspricht aber auch einer sp²-Hybridisierung. Drei weitere Koordinationsstellen des Kupferatoms in Komplex [Cu{NCC(H)CN}(phen)(PPh₃)] (**32**) werden durch ein Triphenylphosphan- und ein Phenanthrolinmolekül besetzt. Die Bindungsabstände zwischen dem Kupferatom und den koordinierten Atomen und die Bindungswinkel am Kupferatom stimmen mit denen ähnlicher bekannter Substanzen überein^[198-203].

Unter Berücksichtigung der gesicherten Struktur des Komplexes **32** kann man für den elektrochemisch erzeugten Komplex [Cu(NCC(H)CN)(PPh₃)_n] (**31**) die in Abb. **19** gezeigte Struktur annehmen. Der Triphenylphosphan-Komplex **31** ist eine unlösliche Verbindung. Es kann erwartet werden, dass die Verbindung **31** eine polymere Struktur besitzt, die durch Phenanthrolin zerstört wird. Die Komplexbildung mit Phenanthrolin liefert den löslichen Komplex **32**. Die Stärke der Cu-N-Bindungen zu beiden Cyanogruppen ist nicht gleich, und das Dicyanomethanidanion ist nicht symmetrisch gebunden. Phenanthrolin verdrängt eine Cu-N-Koordinationsbindung wie auch eine Cu-P-Koordinationsbindung.

Die unterschiedlichen Strukturen von Substanzen, die aus den gleichen Ausgangsstoffen, jedoch mit verschiedenen Leitsalzen elektrochemisch erzeugt wurden, lenkt das Interesse auf den Einfluss des Leitsalzes auf den Mechanismus der elektrochemischen Bildung der Kupfer(I)-Komplexe.

3.1.4.2 Cyclovoltammetrische Untersuchungen

Bei der Elektrosynthese von Malonsäuredinitril-Kupferkomplexen waren in Abhängigkeit vom verwendeten Leitsalz Komplexe unterschiedlicher Struktur erhalten worden. Dieser Befund erscheint zunächst überraschend, sollte doch das Leitsalz nur zur Erniedrigung des Ohmschen Widerstandes im Elektrolyten dienen und selbst nicht an der potentialbestimmenden Elektrodenreaktion teilnehmen.

Cyclovoltammetrische Untersuchungen von zwei Systemen mit den Leitsalzen Bu₄NBF₄ und LiBF₄ sollten den Unterschied im Mechanismus der Elektrosynthese in Gegenwart dieser Leitsalze aufklären.

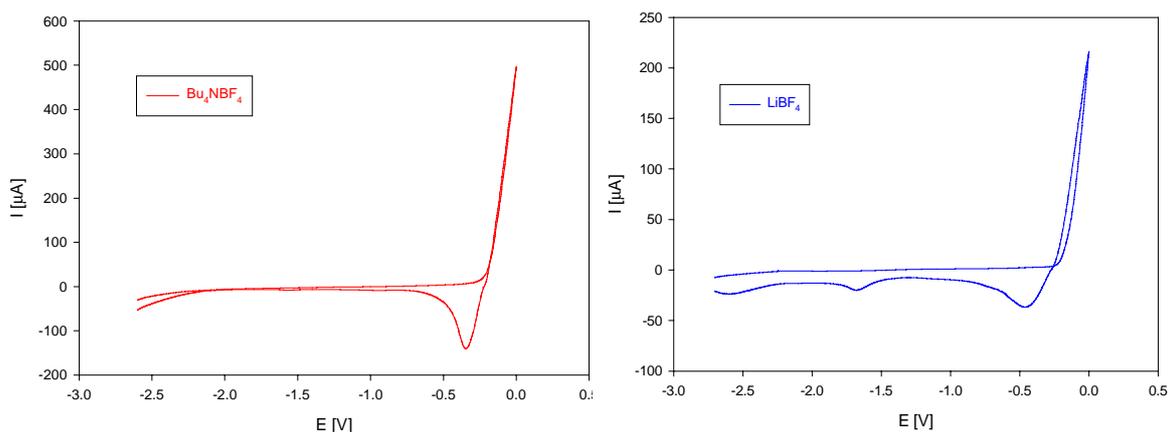


Abb. 20 Cyclovoltammogramme von Bu_4NBF_4 - (Bild links) und LiBF_4 -Lösungen (Bild rechts) in Acetonitril an einer Kupferelektrode, jeweils 1. Zyklus, $v = 100\text{mV s}^{-1}$

Es ist bekannt, dass Li^+ -Ionen an einer Hg-Kathode in Wasser bei $-2,16\text{ V}$ und in Acetonitril bei $-1,8\text{ V}$ abgeschieden werden^[194]. Zum Vergleich der Systeme Lithium- und Tetrabutylammoniumtetrafluorborat wurden die Cyclovoltammogramme von beiden Leitsalzen in Acetonitril an einer Kupferelektrode aufgenommen. Sie sind in Abb. 20 wiedergegeben. Der Reduktionspeak der Li^+ -Ionen wurde bei $-1,7\text{ V}$ beobachtet.

Das elektrochemische Verhalten von Malonsäuredinitril in Gegenwart von Tetrabutylammoniumtetrafluorborat bzw. Lithiumtetrafluorborat wurde cyclovoltammetrisch untersucht. Die Ergebnisse der Untersuchungen sind in Abb. 21 dargestellt.

Die Reduktionspotential von Malonsäuredinitril liegt in Acetonitril in Gegenwart von Bu_4NBF_4 an einer Kupferelektrode bei etwa $-1,8\text{ V}$. $0,1\text{ mol l}^{-1}$ war die übliche Konzentration des Nitrils während der präparativen Elektrolyse. Die allmähliche Erhöhung der Konzentration des Malonsäuredinitrils verursacht die Erhöhung der Stromdichte bei der Reduktion von MSDN. Die Reduktion von Malonsäuredinitril ist irreversibel. Bei der Reduktion wurde eine Gasentwicklung (Wasserstoff) an der Arbeitselektrode beobachtet.

Bei Potentialen positiver als $-0,3\text{ V}$ findet die Oxidation des Kupfers zu Kupfer(I) statt. Im Rückscan wird bei $-0,3\text{ V}$ der Reduktionspeak der Kupfer(I)-Ionen beobachtet. Der Peakstrom wird mit der Erhöhung der Konzentration von MSDN kleiner. Die Konzentration von Kupfer(I)-Ionen wird durch eine Reaktion mit der reduzierten Form des Malonsäuredinitrils verringert, was die Erniedrigung des Peakstroms verursacht.

Ein schwacher Reduktionspeak wird bei $-0,7$ V beobachtet. Er wächst mit der Zunahme der Konzentration des Malonsäuredinitrils. Offensichtlich wird er durch die Reduktion des Kupfer(I)-Komplexes mit Malonsäuredinitril verursacht.

In Gegenwart von LiBF_4 sieht das Bild anders aus. Der Reduktionspeak wurde in Richtung negativerer Potentiale verschoben. Die Reduktionspotentiale der Li^+ -Ionen und von MSDN sind fast gleich und wurden in Acetonitril bei $-1,8$ V (SCE) beobachtet. Es ist schwer, den Reduktionspeak bei $-2,0$ V einer Spezies zuzuordnen. Wahrscheinlich handelt es sich um den Reduktionspeak von MSDN, der in Gegenwart von Li^+ -Ionen verschoben wurde, oder um den Reduktionspeak eines Lithium-Nitril-Komplexes. In der Nähe des Reduktionspeaks trat ein schwacher Oxidationspeak auf. Hier wird offensichtlich das abgeschiedene Lithium oxidiert.

Für die Reduktion von MSDN können unter den gegebenen Bedingungen verschiedene Mechanismen diskutiert werden. Es ist möglich, dass die Li^+ -Ionen elektrochemisch bis zu metallischem Lithium reduziert werden und dass das Lithium in einer Folgereaktion MSDN reduziert wird. Eine andere Möglichkeit wäre die elektrochemische Reduktion von Malonsäuredinitril unter Bildung von Radikalanionen.



Da der Ionenradius des Li^+ -Ions mit $0,68$ Å kleiner ist als der Ionenradius des Bu_4N^+ -Ions mit $4,0$ Å, kann das Li^+ -Ion besser mit dem elektrochemisch erzeugten Radikalanion von MSDN überlappen. Der Energiegewinn, der bei der Bildung eines Ionenpaares gewonnen wird, beträgt^[211]:

$$E_{\text{Paar}} = - \frac{e_0^2}{\epsilon \cdot \epsilon_0 \cdot a} \quad (\epsilon = \text{Dielektrizitätskonstante,} \\ e_0 - \text{Elementarladung,} \\ a - \text{Abstand der Ladungsschwerpunkte)} \quad (77)$$

Die Molekülorbitale des Radikalanions überlappen stark mit dem kleinen Lithiumion. Auf diese Weise wird die ionische Funktion des Radikalanions überwiegend abgeschirmt, so dass sein radikalischer Charakter überwiegt.



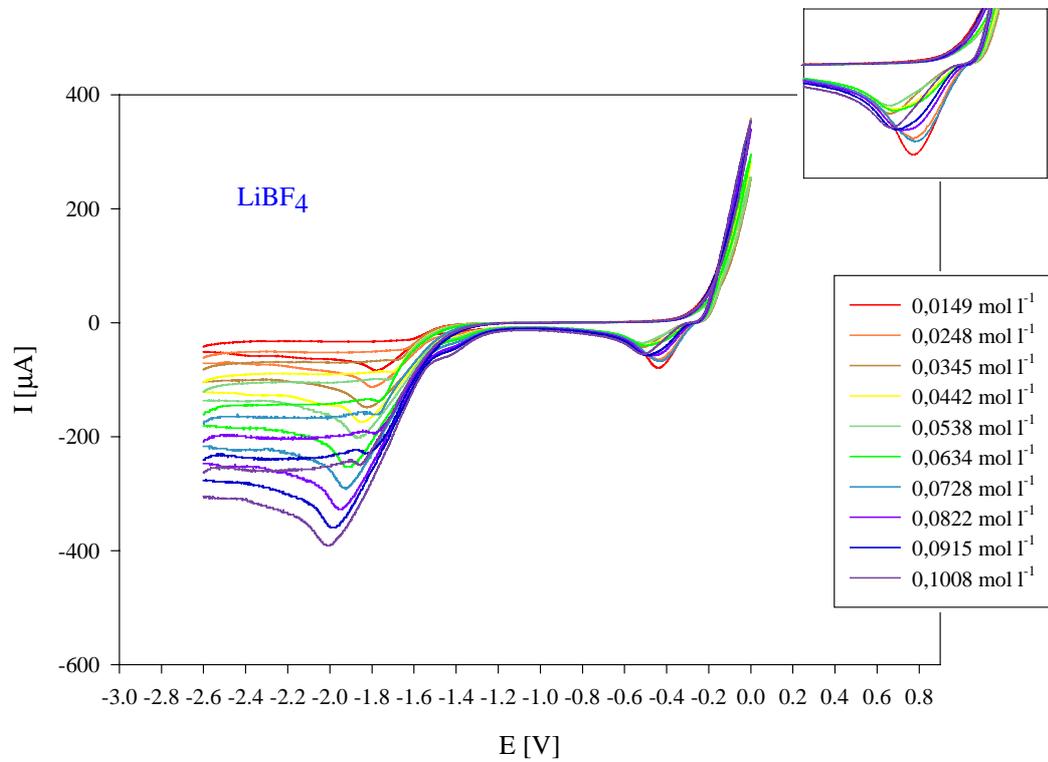
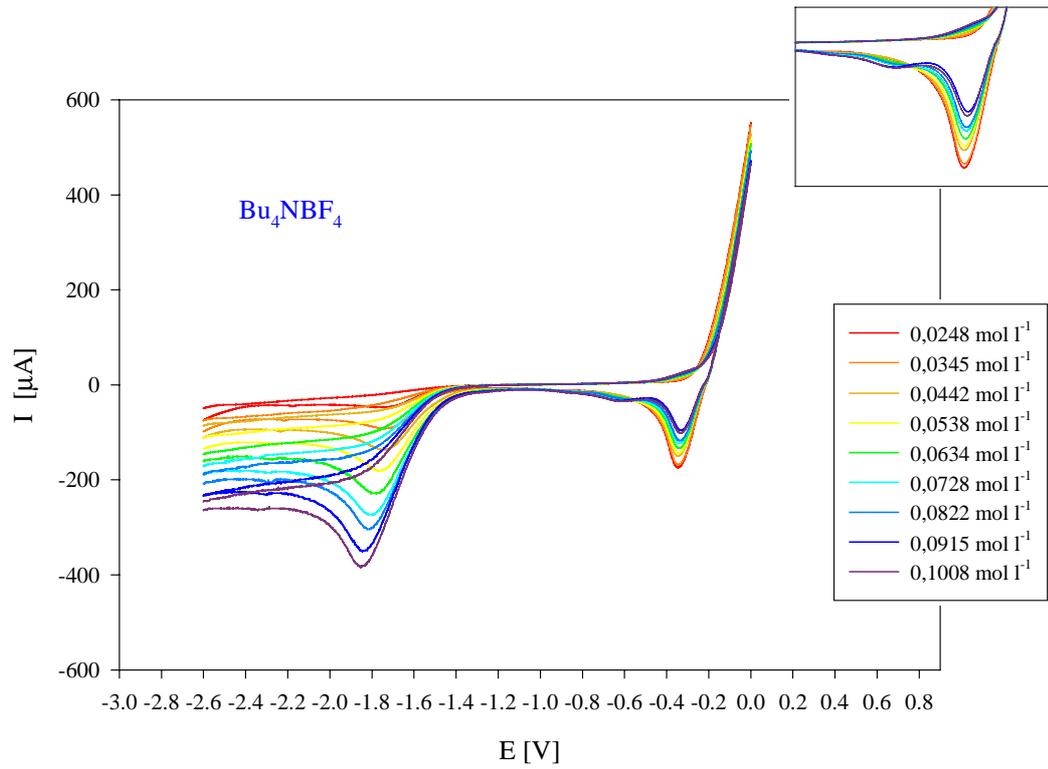
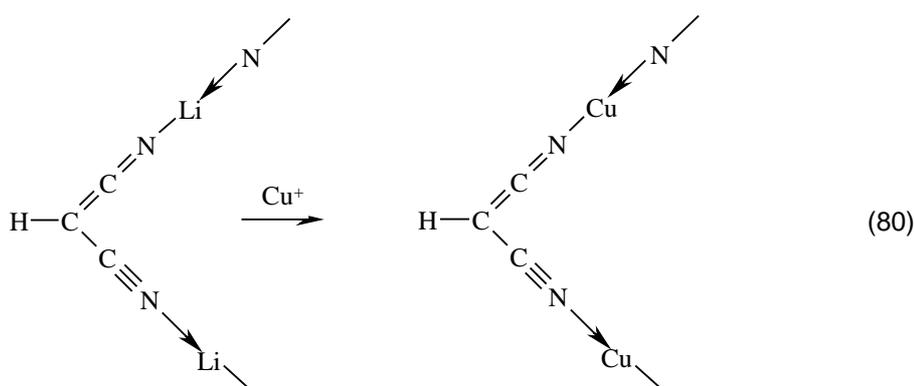


Abb. 21 Cyclovoltammogramme von Malonsäuredinitril mit Bu_4NBF_4 als Leitsalz (Bild oben) und LiBF_4 als Leitsalz (Bild unten) in Acetonitril an einer Kupferelektrode mit Kupferauflösung, $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$

Die folgende Spaltung der C-H-Bindung führt zum neutralen Lithium-Komplex.



Beide mögliche Reaktionen, sowohl die über die elektrochemische Reduktion von Li^+ -Ionen als auch die Reduktion von MSDN, führen zu einem Lithiumdicyanmethanid-Komplex, der in Gegenwart von Kupfer(I)-Ionen durch eine Transmetallierungsreaktion in den Kupfer(I)-Komplex umgewandelt wird.



Damit bestimmt Lithium den Platz des Kupfers in dem Komplex, der nach einer Transmetallierungsreaktion (Schema **80**) aus dem Lithium-Komplex entsteht. Die übliche Synthesemethode für Kupfer(I)-Verbindungen durch Transmetallierung von Lithium-Verbindungen wird im Fall von Organonitrilen wahrscheinlich immer zu Metallkomplexen mit einer Metall-Stickstoff-Bindung führen.

Die Annahme eines radikalischen Mechanismus der elektrochemischen Reaktion in Gegenwart von MSDN und LiBF_4 wurde durch cyclovoltammetrische Untersuchungen der Zeitabhängigkeit des Peakstroms bestätigt. Die Ergebnisse zeigt Abb. **22**. Nach der Zugabe von Malonsäuredinitril zu einer Lösung des Leitelektrolyten in Acetonitril wurden Cyclovoltammogramme alle 2 Minuten aufgenommen. In Gegenwart von Bu_4NBF_4 wurden keine signifikante Zeitabhängigkeit beobachtet. Bei Anwesenheit von LiBF_4 sinkt der Strom dagegen stark mit jedem Zyklus. Nach einer halben Stunde wurde kein Reduktionspeak mehr beobachtet. Die Elektrode war vollständig mit dem aus den Radikalen entstehenden Polymer bedeckt.

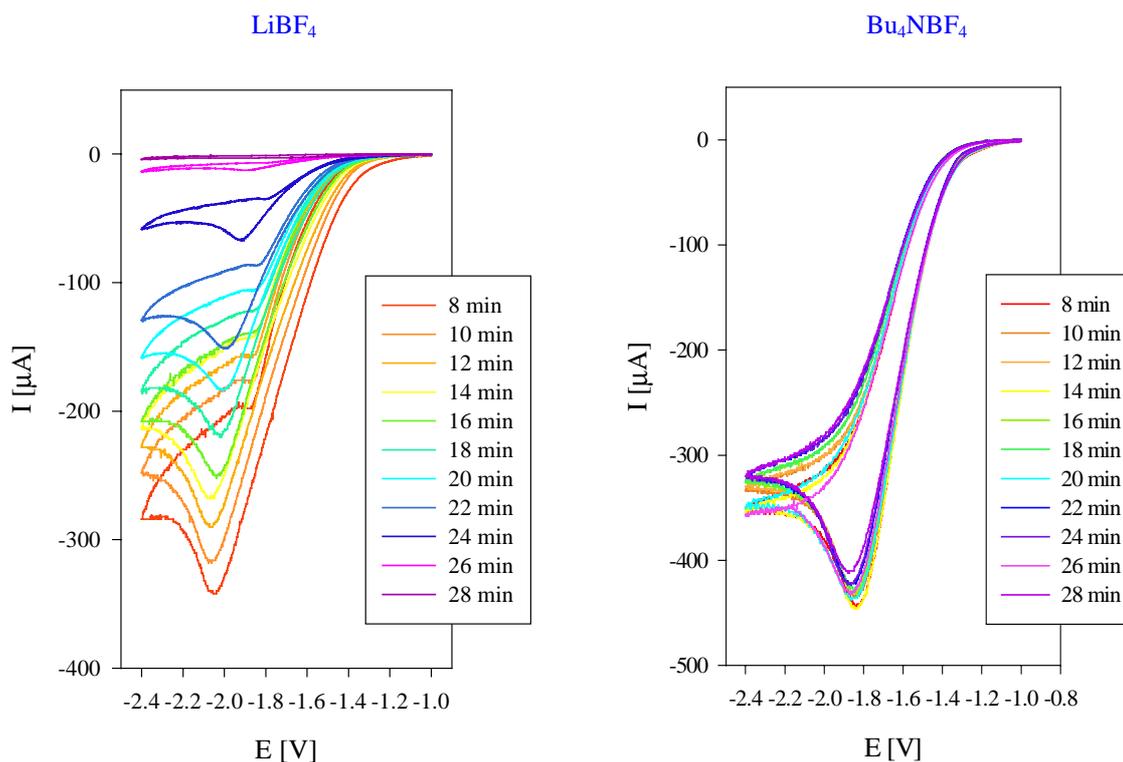


Abb. 22 Leitsalzeinfluss und Zeitabhängigkeit der Cyclovoltammogramme an einer Kupferelektrode in Gegenwart von Malonsäuredinitril in Acetonitril. Leitsalz LiBF₄ (Bild links) und Bu₄NBF₄ (Bild rechts), $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$

3.1.4.3 Elektrosynthese von [Cu(NCCPh₂)(PPh₃)₃] (**33**)

Die elektrochemische Synthese des Kupferkomplexes [Cu(NCCPh₂)(PPh₃)₃] (**33**) in Gegenwart von LiBF₄, Diphenylacetonitril und Triphenylphosphan wurde galvanostatisch bei einer Stromstärke von 50 mA (Stromdichte 1 mA cm^{-2}) durchgeführt. Während der Elektrolyse bildet sich eine hellgelbe Lösung, und nach ca. 1,5 Stunden fällt ein hellgelber Niederschlag aus, der nach seiner Aufarbeitung analytisch charakterisiert wurde. Die Löslichkeit des Komplexes **33** ist mit dem in Gegenwart von Bu₄NBF₄ synthetisierten Komplexes **23** vergleichbar. Die Verbindung [Cu(NCCPh₂)(PPh₃)₃] (**33**) wurde mittels ¹H-, ¹³C-, ³¹P-NMR- und IR-Spektroskopie und durch Elementaranalyse charakterisiert. Die Analysen zeigen keine Unterschiede zwischen beiden analogen Komplexen **23** und **33**. Die Zersetzungspunkte beider Verbindungen sind aber nicht gleich: Komplex **23** zersetzt bei 88 °C und Komplex **33** bei 120 °C. Diese Differenz ist ein Hinweis auf strukturelle Unterschiede zwischen den Komplexen **23** und **33**. Da der Komplex **33** nicht kristallin erhalten werden konnte, war die Röntgenstrukturanalyse der Komplexverbindung nicht möglich. Auch die bei ähnlichen Komplexen geeignete Methode, durch Umsetzung mit

Phenanthrolin eine gut kristallisierende Verbindung zu erhalten, schlug fehl, weil der Phenanthrolin-Komplex sehr gut in verschiedenen Lösemitteln löslich ist. An der Luft zersetzt sich der Phenanthrolin-Komplex unter Bildung einer orangefarbenen schwerlöslichen kristallinen Verbindung, bei der es sich um einen Triphenylphosphan-Phenanthrolin-Komplex von Kupfer(I)-Cyanid handelt.

Wie die RKSA zeigt (Abb. 23), ist die Struktur des Zersetzungsprodukts des Komplexes **33** nicht ähnlich mit der Struktur von Verbindung **25** [Cu(NCO)(phen)(PPh₃)], dem Zersetzungsprodukt des analogen Komplexes **23** (s. Abb. 16).

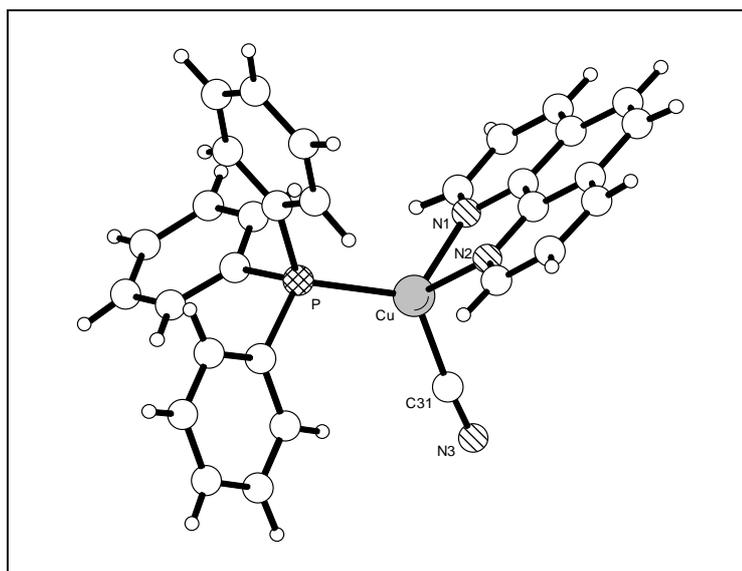


Abb. 23 Molekülstruktur von [Cu(CN)(phen)(PPh₃)]

3.1.4.4 Elektrosynthese von [Cu{NCC(H)C₆H₄(*o*-CN)}(PPh₃)_n]

Die Elektrolyse in Gegenwart von LiBF₄, *o*-Cyano-phenylacetonitril und Triphenylphosphan wurde bei 0 °C und einer Stromstärke von 50 mA (Stromdichte 1 mA cm⁻²) durchgeführt. Im Verlaufe der Elektrolyse bildet sich eine dunkelbraune klare Lösung. Versuche zur Isolierung des Produkts waren nicht erfolgreich. Das Reaktionsprodukt konnte nicht von dem Gemisch der Ausgangsverbindungen LiBF₄, *o*-Cyano-phenylacetonitril und Triphenylphosphan abgetrennt werden. Auch nach der Umsetzung mit Phenanthrolin konnte kein kristallines Produkt isoliert werden.

3.1.4.5 Diskussion des Leitsalzeinflusses

Die elektrochemisch erzeugten Kupfer(I)-Komplexe, bei denen LiBF₄ als Leitsalz verwendet wurde, unterscheiden sich wesentlich von analogen in Gegenwart von Bu₄NBF₄ synthetisierten Komplexen. Es treten bereits während der Elektrolyse sichtbare Unterschiede auf. Bei der Elektrolyse in Gegenwart von Li⁺-Ionen scheiden sich nach 1-1,5 Stunden feste Produkte ab, während im Falle von *o*-Cyano-phenylacetonitril kein Feststoff beobachtet wird. Die analogen Produkte, die in Gegenwart von Bu₄NBF₄ synthetisiert wurden, fallen nach einer Elektrolysezeit von 20-30 Minuten aus. Die Produktausbeuten sind in Gegenwart von Li⁺-Ionen bezüglich des in Lösung gegangenen Kupfers wesentlich niedriger (Tabelle 16). Die Unterschiede in den Zersetzungstemperaturen (Tabelle 16) der Komplexe, die in Gegenwart von LiBF₄ bzw. Bu₄NBF₄ synthetisiert wurden, weisen auf differierende Strukturen der Komplexe hin. Diese strukturellen Unterschiede wurden durch Röntgenstrukturanalyse des Komplexes **32** [Cu(NCC(H)CN)(phen)(PPh₃)] (Abb. 18) bestätigt.

Tabelle 16 Zersetzungstemperaturen und Ausbeuten von in Gegenwart von Bu₄NBF₄ bzw. LiBF₄ synthetisierter Komplexen

Ausgangs-nitril	Bu ₄ NBF ₄		LiBF ₄	
	Ausbeute	T _{zrs.}	Ausbeute	T _{zrs.}
MSDN	88 %	200 °C	66 %	145 °C
DPAN	77 %	88 °C	43 %	120 °C
<i>o</i> -CPAN	35 %	58 °C	- *	- *

*Das Produkt wurde nicht isoliert.

Die Bildung verschiedener Komplexstrukturen kann auf unterschiedliche Reaktionsmechanismen zurückgeführt werden. Während Bu₄N⁺-Ionen nur den Ladungstransport durch die Elektrolytlösung übernehmen, beteiligen sich die Li⁺-Ionen am Reaktionsablauf. Durch die starke Wechselwirkung der Li⁺-Ionen mit elektrochemisch erzeugten Radikalanionen wird die anionische Funktion des Radikalanions abgeschirmt, und die radikalische Funktionen überwiegt. Während der Elektrolyse in Gegenwart der großen Bu₄N⁺-Ionen wandelt sich das Radikalanion nach der C-H-Bindungsspaltung in ein Anion um, das als Nucleophil in einer Folgereaktion fungiert. In Gegenwart der kleinen Li⁺-Ionen tritt das Folgeprodukt als Radikal auf, was zur Bildung der unterschiedlichen Produkte führt.

3.2 Elektrosynthesen von Zink(II)-Verbindungen

Neben der Elektrosynthese kupferorganischer Verbindungen erscheint die elektrochemische Präparation analoger Verbindungen des Zinks aus verschiedenen Gründen interessant. Kupfer hat in wässrigen Lösungen ein positives Standardpotential^[212] von 0,3419 V (H₂), während das Standardpotential von Zn^[213] -0,7618 V beträgt. Trotz des stark negativen Standardpotentials des Zinks ist das Metall in wässrigen Lösungen bemerkenswert stabil. Ursache hierfür ist das Passivverhalten, das durch eine Oxidschicht hervorgerufen wird. In organischen Lösemitteln unterliegen viele Metalle einer starken Korrosion, die in wässrigen Lösungen infolge ihrer Passivität geschützt sind.

Es sollte zunächst untersucht werden, ob die durch Nitrilgruppen hervorgerufene CH-Acidität ausgewählter organischer Verbindungen ausreicht, um Zink unter Wasserstoffabstraktion spontan aufzulösen. Zu diesem Zweck wurde ein Zinkblech mit der Fläche von 3,5 cm² in eine Lösung von 0,1 mol l⁻¹ Malonsäuredinitril in Acetonitril unter Schutzgasatmosphäre getaucht. Im Verlaufe eines Monats konnte gravimetrisch kein Gewichtsverlust der Probe nachgewiesen werden. Offensichtlich kommt es unter diesen Bedingungen nicht zu einer spontanen chemischen Reaktion zwischen Malonsäuredinitril und Zink.

3.2.1 Darstellung von Malonsäuredinitril-Komplexen

Elektrosynthese von Zn[CH(CN)₂]₂ (34)

Bis(dicyanomethanido-*N*)-zink(II) (**34**) wurde durch elektrochemische Reduktion von Malonsäuredinitril und gleichzeitige anodische Auflösung von metallischem Zink präpariert. Die Umsetzung erfolgte entweder galvanostatisch bei einer Stromdichte von 2 mA cm⁻² und einer Zellspannung von 1,2-1,5 V oder potentiostatisch bei dem Reduktionspotential -1,9 V und einer Stromstärke von 100 mA. Für die Synthesen diente Acetonitril als Lösemittel, dem Tetrabutylammonium-tetrafluoroborat als Leitsalz und Malonsäuredinitril als Agens zugesetzt worden waren. Die Variation der Synthesetemperatur zwischen -30 °C und Raumtemperatur hatte keinen Einfluss auf die entstandenen Produkte. Während der Elektrolyse trat an der Kathode Wasserstoffentwicklung auf und es fiel ein weißer amorpher polymerer Feststoff aus, bei dem es sich um einen Zinkat-Komplex der Zusammensetzung Bu₄N[Zn{CH(CN)₂]₂BF₄] handelt. Zinkat-Komplexe werden gewöhnlich durch Umsetzung von Zinkdiorganylen mit Tetrabutylammoniumsalzen erhalten und sind seit langem bekannt^[9].

Die analytische Charakterisierung des Zinkat-Komplexes erfolgte mittels ^1H -, ^{13}C - und ^{19}F -NMR-Spektroskopie. Die Anwesenheit von Bu_4N^+ - und BF_4^- -Ionen konnte in der Substanz eindeutig nachgewiesen werden. Der Zinkat-Komplex ist jedoch nicht sehr stabil. Wurde die Substanz mit 100 ml Acetonitril gewaschen, verschwinden die Signale für Bu_4N^+ - und BF_4^- -, und Bis(dicyanomethanido-*N*)-zink(II) (**34**) bleibt zurück. Diese Verbindung ist unlöslich in zahlreichen gebräuchlichen Lösemitteln, sie kann jedoch in DMSO gelöst werden, was ein Hinweis auf ihre polymere Struktur ist^[9]. DMSO verdrängt (teilweise oder vollständig) am Zink koordinativ gebundene CN-Gruppen. Dabei wird ein Monomer oder ein Komplex mit niedrigerem Polymerisationsgrad gebildet.

Das Komplex **34** wurde durch ^1H - und ^{13}C -Spektroskopie sowie durch IR-Spektroskopie und Elementaranalyse charakterisiert.

NMR-Spektroskopische-Untersuchungen

Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren von $\text{Zn}[\text{CH}(\text{CN})_2]$ zeigen jeweils nur ein Signal für die CH-Gruppe bzw. CN-Gruppe, was deren Äquivalenz in Lösung belegt. Die Signale der CH-Gruppe im ^1H - wie auch in ^{13}C -NMR-Spektrum sind um 1,79 ppm (von 3,75 bis 1,94 ppm) bzw. um 10,56 ppm (von 9,759 bis -0,805 ppm) nach höherem Feld gegenüber den Resonanzen der Ausgangsverbindung Malonsäuredinitril verschoben, was auf eine höhere Elektronendichte an der CH-Gruppe und die Bildung des Carbanions in Komplex $\text{Zn}[\text{CH}(\text{CN})_2]$ (**21**) hindeutet. Die Tieffeld-Verschiebung um 16,907 ppm des CN-Resonanzsignals im ^{13}C -NMR (von 112,064 ppm nach 128,971 ppm) spricht für die Erniedrigung der Elektronendichte am Kohlenstoffatom der Nitrilgruppen im Komplex **34** im Vergleich zur Ausgangsverbindung. Offensichtlich liegt eine koordinativ gebundene CN-Gruppe vor.

IR-Spektrum

Das IR-Spektrum zeigt drei Absorptionsbanden für die CN-Gruppen bei 2240 cm^{-1} (schmal), bei 2129 cm^{-1} (breit) und eine Schulter bei 2182 cm^{-1} . Das IR-Spektrum des $\text{Zn}[\text{CH}(\text{CN})_2]_2$ -Komplexes ist dem des elektrochemisch erzeugten analogen Kupfer(I)-Komplexes des Malonsäuredinitrils ähnlich.

Darstellung von $[\text{Zn}(\text{Phen})_3]^+[\text{CH}(\text{CN})_2]^- \cdot \text{THF}$ (35)

Der Bis(dicyanomethanido)zink(II)-Komplex **34** wurde mit Phenanthrolin umgesetzt. Bei der Reaktion in Acetonitril entsteht ein gelbes amorphes Produkt, welches unlöslich in gebräuchlichen Lösemitteln ist. Zink(II)-Komplexe bilden oft kristalline Produkte in Gegenwart von Sauerstoffliganden. Deswegen wurde die Umsetzung des Komplexes $\text{Zn}[\text{CH}(\text{CN})_2]_2$ **34** mit Phenanthrolin in Dioxan bzw. in THF durchgeführt. Die Reaktion in Dioxan liefert einen amorphen unlöslichen hellgelben Komplex. Bei der Synthese in THF wurde ein feinkristallines orangefarbiges Produkt **35** gebildet, das in Acetonitril löslich ist. Wurde aber Acetonitril zum Komplex **35** zugegeben, so ändert sich die Farbe des Komplexes von orange nach gelb. Die gleiche Farbeänderung wurde beim Trocknen des Komplexes **35** im Vakuum beobachtet. Vermutlich bildet sich ein THF-Komplex, der als kristallines Produkt anfällt. Die Abspaltung des THF aus dem kristallinen Produkt gelingt im Vakuum oder durch Verdrängung mit Acetonitril. Für die Röntgenkristallstrukturanalyse geeignete Kristalle wurden in sehr verdünnten Lösungen gezüchtet. Die Substanz **35** wurde durch ^1H -, ^{13}C -NMR-, IR-Spektroskopie, Elementaranalyse sowie RKSA charakterisiert.

NMR-spektroskopische Charakterisierung.

Im ^1H - sowie im ^{13}C -NMR-Spektrum wurden keine Signale des Dicyanomethanid-Anions beobachtet. Beide Methoden zeigen aber die Anwesenheit von THF und Phenanthrolin im Komplexmolekül. Offensichtlich ist der Dicyanomethanid-Zink(II)-Phenanthrolin-Komplex **35** ionogen gebaut.

Das IR-Spektrum des Komplexes **35** zeigt drei Signale in dem Bereich, der für die $\text{C}\equiv\text{N}$ -Valenzschwingungen charakteristisch ist, ein mittelstarkes Signal bei 2156 cm^{-1} , ein starkes Signal bei 2114 cm^{-1} und eine Schulter bei 2075 cm^{-1} . Das IR-Spektrums ähnelt in diesem Absorptionsbereich dem IR-Spektrum des Kupfer-Komplexes, der mit der gleichen Methode synthetisiert wurde^[26].

Struktur von $[\text{Zn}(\text{Phen})_3][\text{CH}(\text{CN})_2]^- \cdot \text{THF}$ (35)

Die Molekülstruktur von Tris(phenanthrolin)zink(II)-bis(dicyanomethanat) $[\text{Zn}(\text{Phen})_3]^{2+}[\text{CH}(\text{CN})_2]^- \cdot \text{THF}$ **35** ist in Abb. **24** wiedergegeben. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle **17** zusammengestellt. Die Verbindung **35** liegt als THF-Solvat vor.

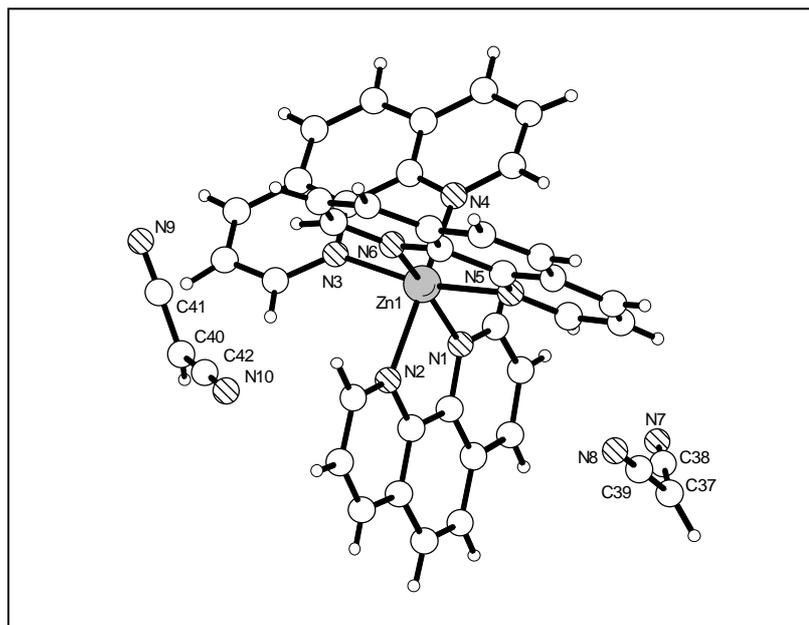


Abb. 24 Molekülstruktur von $[\text{Zn}(\text{Phen})_3]^{2+}[\text{CH}(\text{CN})_2]_2^- \cdot \text{THF}$ (**35**)
(Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde das Solvatmolekül nicht dargestellt.)

Tabelle 17 Ausgewählte Atomabstände (Å) und Bindungswinkel ($^\circ$)
von $[\text{Zn}(\text{Phen})_3]^{2+}[\text{CH}(\text{CN})_2]_2^- \cdot \text{THF}$ (**35**)

Atome	Bindungslänge (Å)	Atome	Bindungswinkel ($^\circ$)
N9-C41	1.149(2)	N9-C41-C40	175.93(1)
C41-C40	1.380(2)	C40-C42-N10	177.00(2)
C40-C42	1.391(11)	C41-C40-C42	121.57(1)
C42-N10	1.155(8)	N8-C39-C37	177.81(1)
N8-C39	1.156(4)	C37-C38-N7	177.34(2)
C39-C37	1.400(4)	C37-C39-N8	177.81(1)
C37-C38	1.379(12)	C39-C37-C38	122.40(1)
C38-N7	1.155(10)		
Zn1-N6	2.160(11)		
Zn1-N4	2.169(1)		
Zn1-N5	2.175(8)		
Zn1-N3	2.173(5)		
Zn1-N2	2.187(6)		
Zn1-N1	2.156(5)		

Die RKSA-Untersuchung zeigt, dass beide Dicyanmethanidanionen separat von dem Zn^{2+} -Kation vorliegen, obwohl alle vier Cyanogruppierungen in Richtung des Zn-Atoms angeordnet sind. Die Cyano-Gruppen der Anionen haben unterschiedliche Abstände zum Zink. Der kürzeste $N_{\text{Anion}}\text{-Zn}$ -Abstand beträgt 5,259(17) Å, was größer als die Summe der van-der-Waals-Radien ist. Die anderen $N_{\text{Anion}}\text{-Zn}$ -Abstände betragen 5,938(57) Å, 5,998(20) Å und 7,559(6) Å. Die gleiche Tendenz zur Abwesenheit des Kontaktes zwischen dem Metallkation und dem Dicyanomethanidanion zeigt auch der ähnliche Kupfer(I)-Komplex^[26], der unter den gleichen Bedingungen synthetisiert wurde. Im Unterschied zur Kupfer(I)-Verbindung, die als zweikerniger Komplex mit einer Cyanogruppe als Brückenligand vorliegt, ist die Zink(II)-Verbindung ein einkerniger Komplex. Es wird bei der Synthese keine $\text{C}\equiv\text{N}$ -Abspaltung beobachtet. Alle Koordinationsstellen des Zinkatoms sind mit drei zweizähligen Phenanthrolinliganden besetzt. Die vier Cyanogruppen sind nicht gleich. Außer verschiedenen Abständen zum Kation zeigen sie auch verschiedene $\text{C}\equiv\text{N}$ -Bindungslängen, die zwischen 1,149(2) Å und 1,156(4) Å liegen. Damit sind die $\text{C}\equiv\text{N}$ -Abstände des Komplexes $[\text{Zn}(\text{Phen})_3]^{2+}[\text{CH}(\text{CN})_2]_2^- \cdot \text{THF}$ **35** länger als vergleichbare des Kupfer(I)-Komplexes, bei denen die $\text{C}\equiv\text{N}$ -Abstände 1,141(1) Å bzw. 1,141(2) Å betragen. Die vier C-C(N)-Abstände des Komplexes $[\text{Zn}(\text{Phen})_3]^{2+}[\text{CH}(\text{CN})_2]^- \cdot \text{THF}$ (**35**) sind auch unterschiedlich, sie liegen zwischen 1,379(12) Å und 1,149(2) Å. Im analogen Kupfer(I)-Komplex sind die Abstände gleich 1,400(1) Å und 1,401(1) Å. Das Dicyanomethanidanion im Kupfer(I)-Komplex zeigt eine höhere Symmetrie als die beiden ähnlichen Anionen des Zink(II)-Komplexes (**35**). Die C-C-C-Winkel der Dicyanomethanidoanionen der Zink(II)-Verbindung liegen bei 121,57(1)° bzw. 122,40(1)°, was einer sp^2 -Hybridisierung des carbanionischen Kohlenstoffatoms entspricht. Der C-C-C-Winkel des Anions der Kupfer(I)-Verbindung liegt mit 119,9(2)° auch in dem Bereich der sp^2 -Hybridisierung.

3.2.2 Elektrochemische Synthese eines Diphenylacetonitril-Zinkkomplexes

Die elektrochemische Reduktion von Diphenylacetonitril unter gleichzeitiger anodischer Auflösung einer Zinkelektrode wurde galvanostatisch bei einer Stromdichte von 1 mA cm^{-2} in Acetonitril durchgeführt. Die Elektrolyselösung enthielt außer Diphenylacetonitril den Leitelektrolyten Tetrabutylammoniumtetrafluorborat. Die Zellspannung wurde im Verlaufe der Elektrolyse von 2,5 V auf 4,5 V erhöht. Während der Reaktion trat eine Gasentwicklung an der Kathode auf (Wasserstoff), und die Bildung gelber Anionen wurde beobachtet. Es fiel ein weißer amorpher Feststoff während der Elektrolyse aus. Nach der üblichen Aufarbeitung wurde ein Diphenylcyanomethanidzink(II)-Komplex (**36**) $[\text{Zn}(\text{NCCPh}_2)_2]$ isoliert. Die Verbindung zersetzt sich bei 60 °C. Sie ist in Acetonitril wenig und in DMSO gut löslich.

Der Komplex wurde mittels ^1H - und ^{13}C -NMR-, IR- und Massenspektroskopie untersucht. Wegen der raschen Zersetzung an der Luft konnten nur durch die NMR-spektroskopische Charakterisierung zuverlässige Ergebnisse erhalten werden.

NMR-Spektren

Das ^1H -NMR-Spektrum lieferte drei Signale für die Protonen des Phenylrings des Diphenylacetonitrilanions. Ein Triplett bei 6,623 ppm ($^3J(\text{H,H})$ 6,84 Hz) entspricht einem *para*-Proton des Phenylrings, das Triplett bei 7,051 ppm ($^3J(\text{H,H})$ 7,62 Hz) kann dem *meta*-Proton und das Dublett bei 7,179 ppm ($^3J(\text{H,H})$ 7,62 Hz) einem *ortho*-Proton zugeordnet werden. Außerdem wurden ein Multiplett bei 7,326-7,559 ppm und ein Singulett bei 5,796 ppm beobachtet. Diese Signale können dem Diphenylacetonitril zugeordnet werden. Diphenylacetonitril bildet sich eventuell während der langsamen Zersetzung des Zink-Komplexes.

Die chemischen Verschiebungen des Diphenylacetonitrilcarbanions des Zink(II)-Komplexes im ^{13}C -NMR-Spektrum stimmen mit denen beim oben beschriebenen analogen Kupfer(I)-Komplex $[\text{Cu}(\text{NCCPh}_2)(\text{PR}_3)_3]$ überein. Die Resonanzen der Kohlenstoffatome des Phenylrings liegen bei 118,69 ppm (C_{para}), 122,43 ppm (C_{ortho}), 128,15 ppm (C_{meta}) und 141,61 (C_{ipso}), die chemische Verschiebung des Kohlenstoffatoms der Cyanogruppe kann bei 136,80 ppm beobachtet werden. Ein Signal für ein carbanionisches Kohlenstoffatom wurde aber nicht gefunden. Im ^{13}C -NMR-Spektrum wurden auch die Signale des Diphenylacetonitrils beobachtet.

Die Hochfeldverschiebung der NMR-Signale der Protonen sowie der Kohlenstoffatome des Diphenylcyanomethanidanions entsprechen der Erhöhung der Elektronendichte im Phenylring des Anions im Vergleich zur Ausgangsverbindung.

Im *Massenspektrum* von $[\text{Zn}(\text{NCCPh}_2)_2]$ (20) tritt der Molekülionenpeak nicht auf. Den Basispeak stellt das Diphenylacetonitril $[\text{Ph}_2\text{C}(\text{H})\text{CN}]^+$ (193 m/e) dar.

IR-Spektrum

Die Schwächung der $\text{C}\equiv\text{N}$ -Bindung beim Übergang vom neutralen Diphenylacetonitril zum Diphenylcyanomethanidozink(II)-Komplex spiegelt sich in der Verschiebung ihrer Valenzschwingung zu niedrigeren Wellenzahlen um 53 cm^{-1} (von 2242 cm^{-1} nach 2189 cm^{-1}) wider.

Umsetzung des [Zn(NCCPh₂)₂] (36) mit Phenanthrolin

Der Bis(diphenylacetonitril)zink(II)-Komplex wurde mit Phenanthrolin in Acetonitril umgesetzt. Bei den gezüchteten weißen Kristallen handelt es sich um einen Zinkisocyanidophenanthrolin-Komplex. Die Qualität der Kristalle erlaubte keine vollständige RKSA, die vorläufigen Ergebnisse sind aber in Abb. 25 wiedergegeben.

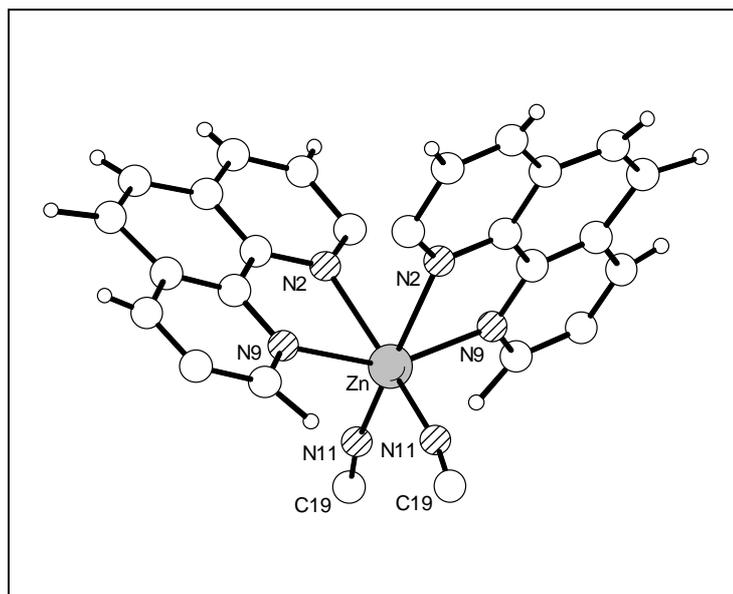


Abb. 25 Molekülstruktur von [Zn(NC)₂(phen)₂]

3.3 Diskussion der IR-Spektren

Die Cyano- bzw. Nitrilgruppe ist seit langem IR-spektroskopisch umfangreich untersucht worden. Die Ursache hierfür liegt in erster Linie in der Absorptionsintensität dieser Valenzschwingung, die häufig zu den intensivsten Banden des IR-Spektrums gehört.

IR-Spektren von Metallkomplexen mit Cyanocarbanionen^[104, 118, 214, 215], Metallcyaniden^[216] sowie Cyanocupraten^[217] wurden mitgeteilt.

Der charakteristische Bereich der Valenzschwingung der C≡N-Gruppe liegt zwischen 2200 und 2260 cm⁻¹^[218]. Nitrilcarbanionen zeigen sehr starke Absorptionsbanden der Nitrilgruppe bei 2070-2150 cm⁻¹^[104]. Eine beträchtliche Erniedrigung der ν(CN)-Valenzschwingung wird durch die

Umwandlung von Neutramolekülen in Carbanionen verursacht und steht im Einklang mit dem mesomeren Charakter der Cyanocarbanionen.

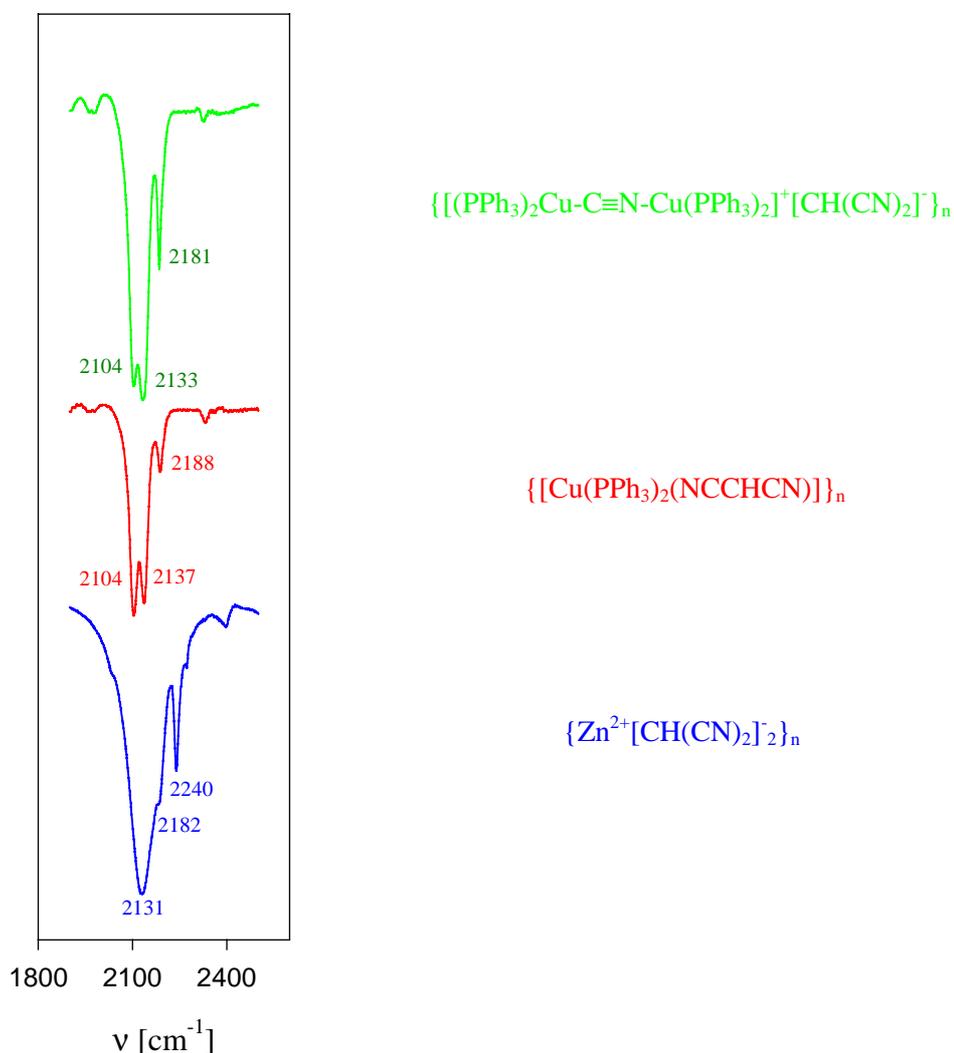


Abb. 26 IR-Spektren von elektrochemisch erzeugten Metallkomplexen des Malonsäredinitrils

Die Kupferkomplexverbindungen (Komplexe **23**, **33**), die in Gegenwart von Diphenylacetonitril elektrochemisch erzeugt wurden, zeigen Absorptionsbanden der Cyanogruppe bei 2103-2104 cm^{-1} . Das ist eine bathochrome Verschiebung von 138-139 cm^{-1} im Vergleich zur Ausgangsverbindung Diphenylacetonitril. Diese starke Verschiebung kann auf den mesomeren Charakter des DPAN-Carbanions zurückgeführt werden. Wie die Röntgenstrukturanalyse des Diphenylacetonitril-kupfer(I)-komplexes (**23**) zeigt, liegt in dieser Verbindung eine Keteniminstruktur vor. Organische Ketenimine absorbieren aber bei $\approx 2000 \text{ cm}^{-1}$ [218]. Die Bindung des schweren Kupferatoms an das Ketenimin über das Stickstoffatom geht mit einer Erhöhung der reduzierten Masse einher. Hierdurch wird im Vergleich zu organischen Ketenimininen die Verschiebung der Absorptionsbande

nach niedrigeren Wellenzahlen verursacht. Andererseits fungiert die Cyanogruppe als Elektronendonator zum Metall. Diese σ -Donorwirkung sollte zu einer Erhöhung der Absorptionsfrequenzen führen. Die gleichzeitige π -backdonation der Elektronen vom Metall verursacht eine Erniedrigung der Absorptionsfrequenzen^[217]. Die Cyanogruppe ist ein schwacher π -Akzeptor und ein starker σ -Donor^[217]. Dementsprechend kann eine Erhöhung der Wellenzahlen der CN-Absorptionsfrequenz in Metallkomplexen erwarten werden im Vergleich zu analogen organischen Verbindungen. Auf diese Weise wird die Keteniminstruktur des Komplexes **23** auch IR-spektroskopisch bestätigt.

Die Kupfer(I)-Komplexe von *o*-Cyano-phenylacetonitril (**29**, **30**) zeigen zwei verschiedene Valenzschwingungen für verschiedene Cyanogruppen, eine starke Absorptionsbande bei 2107 cm^{-1} (Triphenylphosphankomplex) bzw. 2102 cm^{-1} (Phenanthrolinkomplex) und eine schwächere Absorptionsbande bei 2192 (Triphenylphosphankomplex) bzw. 2196 cm^{-1} (Phenanthrolinkomplex). Die Banden bei höheren Frequenzen sollen der an ein aromatisches System gebundenen Cyanogruppe zugeschrieben werden.

Es wurde erwartet, dass die Valenzschwingungen der Cyanogruppe sehr stark von der Struktur des Komplexes abhängig sind. Die IR-Spektren der verschiedenen Metallkomplexe des Malonsäuredinitrils, die in Abb. **26** wiedergegeben wurden, sehen sehr ähnlich aus. Die Phenanthrolin-Komplexe, die durch eine Folgereaktion aus elektrochemisch erzeugten Komplexen mit Phenanthrolin dargestellt wurden und deren Aufbau durch Röntgenkristallstrukturanalyse gesichert ist, zeigen noch mehr Ähnlichkeit in dem Bereich des IR-Spektrum, der für CN-Valenzschwingungen charakteristisch ist (Abb. **27**). Die drei CN-Absorptionsbanden von Kupfer(I)-Komplexen weisen sowohl gleiche Wellenzahlen als auch ähnliche Intensitäten auf. Obwohl die Absorptionsbanden des Zink-Komplexes zu niedrigeren Frequenzen verschoben sind, stimmt die relative Intensität der Banden mit denen ähnlicher Kupfer-Komplexe überein.

Es ist interessant, dass in Abwesenheit von Phenanthrolin die Absorptionsbanden der Cyanogruppen des Malonsäuredinitril-Zink-Komplexes (**34**) im Vergleich zum ähnlichen Kupfer(I)-Komplexe in Richtung höherer Frequenzen verschoben wurden. In Gegenwart von Phenanthrolin (**35**) wurde eine Frequerniedrigung beobachtet. Die Strukturen der Komplexe **34** und **35** unterscheiden sich sehr stark voneinander. Im Komplex **34** liegt eine Polymerstruktur vor, wobei verschiedene Zinkatome über Dicyanomethanid-Anion miteinander verknüpft sind. Dagegen zeigt der Komplex **35** keinen Kontakt zwischen Anionen und Kationen.

Ähnliche Absorptionsbanden liefert auch ein Malonsäuredinitril-Lithium-Komplex^[218] $\text{Li}_3(12\text{-Krone-4})_2[\text{HC}(\text{CN})_2]_3$. Der Lithiumkomplex absorbiert bei 2119, 2143 und 2191 cm^{-1} . Die drei verschiedenen Banden des IR-Spektrums des Lithium-Komplexes wurden auf drei verschiedene Cyanogruppen mit ungleicher Umgebung zurückgeführt.

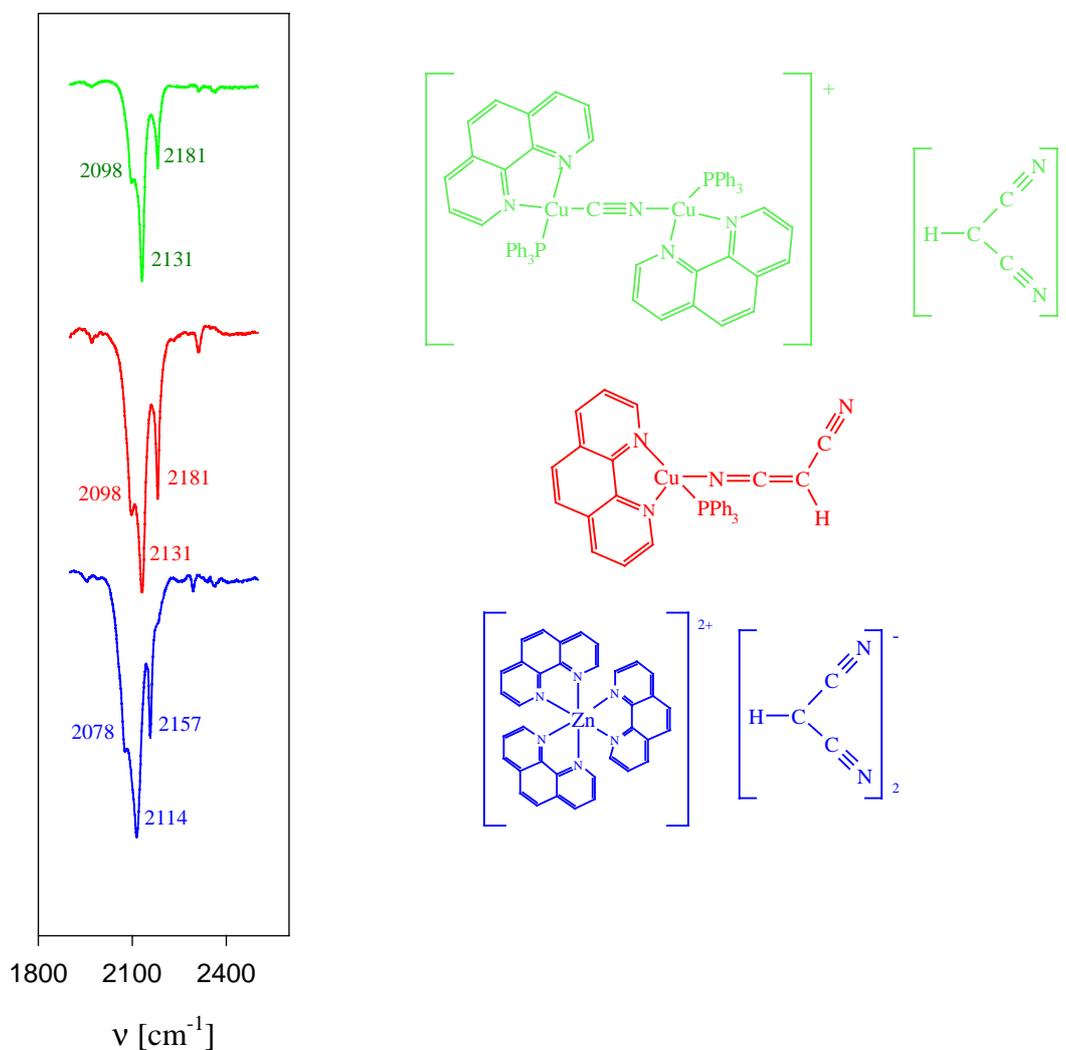
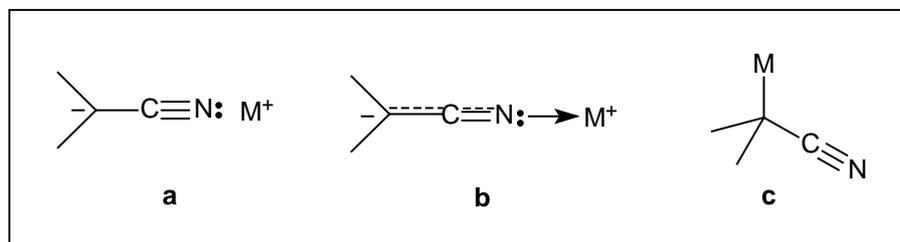


Abb. 27 IR-Spektren von Phenanthrolinmetallokomplexen des Malonsäredinitrils

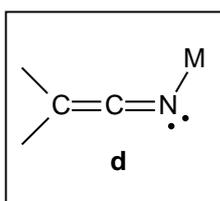
Das Auftreten von drei Absorptionsbanden (ν (CN)) in den IR-Spektren von Kupfer(I)- und Zink-Dicyanmethanid und eine Übereinstimmung mit den IR-Spektrum des Lithiumanaloges bedeutet, dass die drei Banden charakteristisch für Dicyanmethanidanionen zu sein scheinen.

3.4 Diskussion der Strukturen

Drei Typen von Strukturen wurden für die Metallkomplexe der Nitrile beschrieben.



Typ **a** ist ionogen aufgebaut und charakteristisch für stark acide Nitrile, wie $\text{CH}(\text{CN})_3$, während nitriliumsalzartige Komplexe vom Typ **b** von den meisten Nitrilen mit den Kationen Li^+ , MgX^+ und Cu^+ gebildet werden. Beim Typ **c** handelt es sich um metallorganische Verbindungen mit σ -M-C-Bindung, wie sie für die Nitrilkomplexe der Übergangsmetalle Rh, Pt, Pd, Cr usw. charakteristisch sind. Bisher wurde nur ein Lithiumnitril mit σ -Li-C-Bindung beschrieben (s. Teil 2.3.1 der vorliegende Arbeit) – 1-Cyano-cyclopropyllithium^[105]. Die Bildung der σ -Li-C-Bindung wird durch die Struktur des Ausgangsnitrils begründet. Der Cyclopropyrling erlaubt keine planare Struktur des Carbanions, was die notwendige Bedingung für die Überlappung von p-Orbitalen wäre, so dass die negative Ladung nicht zum elektronegativeren Stickstoffatom übertragen werden kann. Die Ladung verbleibt offensichtlich am Carbanionenzentrum, und in Gegenwart von Li-Kationen entsteht die metallorganische Verbindung.



Die Bildung keteniminartiger Verbindungen vom Typ **d** könnte infolge der Mesomerie-Stabilisierung der Nitrilcarbanionen erwartet werden, wobei die Ladung vom Carbanionenzentrum zum elektronegativeren Stickstoffatom übergehen kann. Verbindungen mit der Struktur **d** wurden aber bisher nicht beobachtet.

Alle drei bekannte Typen von Organonitrilmetallkomplexen (**a**, **b**, **c**) wurden elektrochemisch mit Kupfer oder Zink als Zentralion in der vorliegenden Arbeit synthetisiert. Die Strukturdaten dieser Verbindungen sind in Tabelle **18** aufgeführt.

Das stark acide Malonsäuredinitril wandelt sich nach der elektrochemischen Reduktion und Bildung eines Radikalanions sehr schnell in ein Anion um, wobei eine starke Gasentwicklung an der Kathode beobachtet werden kann. Das Anion ist stabil genug, um einen ionogen gebauten Komplex zu bilden. So entsteht bei der Reduktion von MSDN und gleichzeitiger Zink Auflösung

Zn[CH(CN)₂]₂ (**34**). Dieser Komplex bildet nach der Reaktion mit Phenanthrolin einen ionogen gebauten Komplex [Zn(phen)₃]²⁺[CH(CN)₂]₂ (**35**). Dieser Malonsäuredinitril-Komplex wurde auch in Gegenwart von Kupfer(I)-ionen erhalten^[26, 27].

Tabelle 18 Strukturparameter elektrochemisch erzeugter Kupfer(I)- bzw. Zink(II) Nitrile

Verb.	N≡C	C-C(N)	Cu-N	Cu-C	C-C-C(N)	C-C≡N	C≡N-Cu
22 ^[26]	1,159(4) Å		1,945(2) Å	1,945(2) Å	119,9(2)°	172,0(7)°	174,1(2)°
	1,142(1) Å	1,401(1) Å				174,8(8)°	
	1,141(1) Å	1,400(1) Å					
24	1,167(6) Å	1,391(7) Å	1,976(4) Å	-	116,4(4)° 117,0(4)°	177,0(5)°	166,8(4)°
30	1,130(5) Å	1,421(4) Å	-	2,122(18) Å	115,51(4)°	177,50(3)°	-
	1,152(5) Å						
32	1,148(7) Å	1,372(10) Å	1,986(5) Å		123,0(6)°	179,5(6)°	173,6(5)°
	1,119(8) Å	1,376(8) Å				179,8(8)°	
35	1,149(2) Å	1,379(12) Å	-	-	122,40(1)°	177,34(2)°	-
	1,155(8) Å	1,400(4) Å			121,57(1)°	177,81(1)°	
	1,155(10) Å	1,380(2) Å				175,93(1)°	
	1,156(4) Å	1,391(11) Å				177,00(2)°	
25	1,151(3) Å	-	1,953(2) Å	-	-	-	173,3(2)°

Bei der elektrochemischen Reduktion des schwach aciden Diphenylacetonitrils wurde auch Gasentwicklung beobachtet. Das spricht für eine schnelle Umwandlung von elektrochemisch gebildenden Radikalanionen in Anionen. Das Anion ist aber nicht stabil genug, um einen ionischen Komplex zu bilden. In diesem Fall wurde die Bildung eines nitriliumsalzartigen Komplexes [Cu(Ph₂CCN)(phen)(PPh₃)] (**24**) beobachtet. Trotz der scheinbaren Ähnlichkeit zwischen dem Ketenimin **d** und der nitriliumsalzartigen Struktur **c**, wurde die Struktur der Nitriliumsalze dem Komplex [Cu(Ph₂CCN)(phen)(PPh₃)] (**24**) zugeschrieben. Der C-C-Bindungsabstand liegt in dieser Verbindung mit 1,391(7) Å zwischen dem üblichen Abstand für eine Csp³-Csp-Einfachbindung (1,46 Å)^[119] und dem einer Csp²-Csp²-Doppelbindung (1,31 Å)^[119]. Die C-N Bindungslänge beträgt 1,167(6) Å und bewegt sich zwischen dem üblichen Abstand für Csp²-N-Doppelbindungen

(1,28 Å) und Csp-N Dreifachbindungen (1,16 Å)^[119], was für eine Delokalisierung der Ladung spricht.

Für die keteniminartige Struktur ist eine Ladungslokalisierung am Stickstoffatom notwendig. Bei Ketenimininen wurde außerdem ein C≡N-R-Winkel von 121-125°^[120, 219] beobachtet. Es bleibt damit Platz für ein freies Elektronenpaar am Stickstoffatom übrig. Der gemessene Winkel C≡N-Cu in der Verbindung [Cu(Ph₂CCN)(phen)(PPh₃)] (**24**) beträgt 166,8(4)° und weicht nicht stark genug von einer linearen Struktur ab. Offensichtlich beschreibt die nitriliumsalzartige Struktur den Komplex **24** besser als eine keteniminartige Anordnung.

Bei dem schwach aciden *o*-Cyano-phenylacetonitril tritt keine Gasentwicklung während der elektrochemischen Reduktion auf. Sein Radikalanion ist stabiler als die Radikalanionen des MSDNs und DPANs. Dieses Nitril bildet die metallorganische Verbindung [Cu{C(H)CN(*o*-CN-C₆H₄)}(phen)(PPh₃)] (**30**). Der Komplex [Cu{C(H)CN(*o*-CN-C₆H₄)}(phen)(PPh₃)] ist das erste Kupfer(I)-Nitril mit einer σ-Cu-C-Bindung, dessen Struktur durch RKSA gesichert wurde. Er ist ebenfalls die erste durch Elektrosynthese erzeugte kupferorganische Verbindung mit gesicherter Struktur.

Die Struktur des Malonsäuredinitril-Kupfer(I)-Komplexes wird stark von dem Kation des Leitsalzes beeinflusst. So bildet sich bei der Reaktion in Gegenwart von Li⁺-Ionen ein nitriliumsalzartiger Komplex (**32**). Ähnliche Strukturen wurden für Lithium- bzw. Natrium-Komplexe des MSDNs beschrieben. Da die traditionelle Synthese kupferorganischer Verbindungen über eine Transmetallierungsreaktion der Lithium-Derivate mit Kupfer(I)-salzen verläuft, ist zu vermuten, dass der Platz des Lithiumions im Komplex den Platz des Kupfer(I)-Ions in dem folgenden Komplex bestimmt. Offensichtlich ist die Elektrosynthese eine günstige Möglichkeit, kupferorganische Verbindungen mit σ-Cu-C von Nitrilen zu erzeugen.

Die nitriliumsalzartigen Komplexe [Cu(Ph₂CCN)(phen)(PPh₃)] (**24**) und [Cu(NCC(H)CN)(phen)(PPh₃)] (**32**) bestätigen die früheren theoretischen^[112-115], NMR-spektroskopischen^[102] und durch RKSA erhaltenen^[103, 104, 106-111] Befunde über die nicht wesentliche Ladungsübergang vom Carbanionenzentrum zum elektronegativeren Stickstoffatom bei der Deprotonierung von Nitrilen. Der Struktur der metallorganischen Verbindung [Cu{C(H)CN(*o*-CN-C₆H₄)}(phen)(PPh₃)] (**30**) zeigt ferner, dass bei einigen Nitrilen die Ladungsübertragung so gering ist, dass das Nitrilcarbanion seine tetraedrische Struktur beibehalten und eine Metall-Kohlenstoff-Bindung bilden kann, ohne Ausbildung zusätzlicher Metall-Stickstoff-Bindungen.

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 Bu_4NBF_4 bzw. LiBF_4 in Acetonitril, wurden in eine Meßzelle überführt. Die Konzentration des Nitrils wurde durch stufenweise Zugabe von jeweils 20 μl 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 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 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 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 Na_2CO_3 und KNO_3 (1:1) unterzogen, mit HNO_3 aufgenommen und anschließend mit NH_3 versetzt. Der Kupfertetraminkomplex wurde bei $\lambda = 610$ nm photometrisch vermessen.

Die für die Zinkbestimmung durch eine Oxidationsschmelze vorbereitete Probe wurde mit wässrigem 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 ^1H -NMR-Spektroskopie die Restprotonensignale (CHD_2CN , $\delta = 1,94$ ppm; THF-d_7 , $\delta = 1,72; 3,57$ ppm; DMSO-d_5 , $\delta = 2,50$) und bei der ^{13}C -NMR-Spektroskopie die Lösemittelsignale (CD_3CN , $\delta = 1,24; 118,1$ ppm; THF-d_8 , $25,3; 67,4$ ppm; DMSO-d_6 $39,43$ ppm). Bei den ^{31}P -NMR-Spektren wurde 85 %ige H_3PO_4 in D_2O ($\delta = 0,0$ 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 MoK_α -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^[220], SHELXL-97^[221] und XP/PC^[222]. 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 Al_2O_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 Bu_4NBF_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 CH_3CN 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 CH_3CN 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 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: C₆₈H₅₅CuNP₃ (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⁻¹]: ν(C≡N) 2103s.

¹H-NMR (200 MHz, THF-d₈, [ppm]): δ = 6,43 (t, H_{para}, 2H, ³J(H,H) 7,23 Hz); 6,80 (t', H_{meta}, 4H, ³J(H,H) 7,42, 8,01 Hz); 7,08-7,32 (m, 49H).

¹³C-NMR (50 MHz, THF-d₈, [ppm]): δ = 56,58 (s, C_α), 117,76 (s, C_{para}-Ph₂CCN), 123,34 (s, C_{ortho}-Ph₂CCN), 128,43 (s, C_{meta}-Ph₂CCN), 129,29 (d, C_{meta}-PPh₃, ³J(P,C) 8,48 Hz), 130,20 (s, C_{para}-PPh₃), 134,82 (d, C_{ortho}-PPh₃, ²J(P,C) 15,41 Hz), 135,25 (d, C_{ipso}-PPh₃, ¹J(P,C) 17,72 Hz), 135,43 (s, CN), 144,38 (s, C_{ipso}-Ph₂CCN).

³¹P-NMR (81 MHz, THF-d₈, [ppm]): δ = 3,08 (s, Cu-PPh₃).

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

Umsetzung von [Cu(NCCPh₂)(PPh₃)₃] (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 (Ph₂C(H)CN), 223 (H₂C=CHCH₂C(CN)Ph₂ oder H₂C=CHCH₂N=C=CPh₂), 262 (PPh₃).

**Umsetzung von [Cu(NCCPh₂)(PPh₃)₃] (23) mit Phenanthrolin -
Darstellung des Acetonitriladdukts bzw. Tetrahydrofuranaddukts von
(Diphenylcyanomethanido-N)-(phenanthrolin)(triphenylphosphan)-kupfer(I)
[Cu(NCCPh₂)(phen)(PPh₃)]·0,5 L (L = CH₃CN 24a, L = THF 24b)**

Eine Suspension von 0,104 g (0,10 mmol) [Cu(NCCPh₂)(PPh₃)₃] (**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 = CH₃CN): *Eigenschaften*: dunkelrote, luftempfindliche Kristalle, die ca. 2 min an der Luft handhabbar sind; löslich in THF, schwerlöslich in Acetonitril.

C₄₅H_{34,5}CuN_{3,5}P (718,82).

¹H-NMR (400 MHz, THF-d₈, [ppm]): δ = 1,95 (s, CH₃CN, 1,5H), 6,32 (t, H_{para}, 2H, ³J(H,H) 7,03 Hz); 6,70 (t', H_{meta}, 4H, ³J(H,H) 7,23, 8,21 Hz); 6,98 (d, H_{ortho}, 4H, ³J(H,H) 7,81 Hz); 7,25-7,47 (m, 30H); [7,75 (dd, 2H, ³J(H,H) 4,5 Hz, 7,91 Hz); 7,95 (s, 2H); 8,45 (d, ³J(H,H) 8,01 Hz); 9,01 (dd, 2H, ³J(H,H) 1,56 Hz, 4,5 Hz)]-Phenanthrolin.

¹³C-NMR (100 MHz, THF-d₈, [ppm]): δ = 55,79 (s, C_α), 116,09 (s, CH₃CN), 116,84 (s, C_{para} - Ph₂CCN), 122,58 (s, C_{ortho} - Ph₂CCN), 128,27 (s, C_{meta} - Ph₂CCN), 129,50 (d, C_{meta} - PPh₃, ³J(P,C) 8,71 Hz), 130,34 (s, C_{para} - PPh₃), 134,69 (d, C_{ortho} - PPh₃, ²J(P,C) 16,57 Hz), 144,78 (s, C_{ipso} - Ph₂CCN); [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_i von PPh₃ und ein Signal von Phenanthrolin wurden nicht beobachtet.

³¹P-NMR (81 MHz, THF-d₈, [ppm]): δ = 3,77 (s, br, Cu-PPh₃).

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

C₄₆H₃₇CuN₃O_{0,5}P (734,34).

Zersetzung von Komplex 24a und Bildung von**(Isocyanato)-(phenanthrolin)(triphenylphosphan)-kupfer(I) [Cu(NCO)(phen)(PPh₃)] (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: C₃₁H₂₃CuN₃OP (548,06). C 67,60 (ber. 67,94); H 4,28 (ber. 4,23); N 7,69 (ber. 7,67) %.

IR [cm⁻¹]: 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(NCCPh₂)(PPh₂Me)₃] (26)**

1,81 g (5,5 mmol) (C₄H₉)₄NBF₄, 3,01 ml (16,0 mmol) MePh₂P und 1,45 g (7,5 mmol) Ph₂C(H)CN werden in 110 ml entlüftetem CH₃CN 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⁻²) 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.

C₅₃H₄₉CuNP₃ (856,45).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, THF- d_8 , [ppm]): δ = 1,51 (s, CH_3 , 9H), 6,50 (t, H_{para} , 2H, $^3J(\text{H,H})$ 7,22 Hz); 6,96 (t', 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]): δ = 13,25 (d, CH_3 , $^1J(\text{P,C})$ 13,08 Hz), 56,34 (s, C_α), 117,73 (s, C_{para} – Ph_2CCN), 123,34 (s, C_{ortho} – Ph_2CCN), 128,67 (s, C_{meta} – Ph_2CCN), 129,42 (d, C_{meta} – PPh_3 , $^3J(\text{P,C})$ 8,05 Hz), 130,10 (s, C_{para} – PPh_3), 133,12 (d, C_{ortho} – PPh_3 , $^2J(\text{P,C})$ 13,08 Hz), 137,73 (d, C_{ipso} – PPh_3 , $^1J(\text{P,C})$ 22,13 Hz), 138,61 (s, CN), 144,90 (s, C_{ipso} – Ph_2CCN).

$^{31}\text{P-NMR}$ (81 MHz, THF- d_8 , [ppm]): δ = -13,35 (s, br, Cu- PPh_2Me).

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]): δ = 60,11 (s, C_α); 121,91 (s, CN); 128,98 (s, C_{para}), 131,21 (s, C_{meta}), 138,18 (s, C_{ipso}).

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

[Cu(NCCPh₂)(PBu₃)₃] (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 CH_3CN 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⁻², 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 eine 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]): δ = 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, H_{para} , 2H, $^3J(\text{H,H})$ 7,03 Hz) 6,90 (t', H_{meta}) 4H, $^3J(\text{H,H})$ 7,81 Hz; 7,62 Hz);

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, THF- d_8 , [ppm]): δ = 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, C_o), 116,97 (s, C_{para} – Ph_2CCN), 122,78 (s, C_{ortho} – Ph_2CCN), 128,35 (s, C_{meta} – Ph_2CCN), 138,20 (s, CN), 145,31 (s, C_{ipso} – Ph_2CCN).

$^{31}\text{P-NMR}$ (81 MHz, THF- d_8 , [ppm]): δ = -21,594 (s, Cu- PBU_3).

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

Die Darstellung des Komplexes erfolgt analog zu der von **27**. Anstelle von PBU_3 werden 1,89 ml (16,0 mmol) $\text{P}(\text{OCH}_3)_3$ verwendet. Alle Ausgangsverbindungen werden in 110 ml CH_3CN 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 CH_3CN wird galvanostatisch bei 0 °C mit einer Stromstärke von 50 mA (Stromdichte 1 mA/cm², 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]): δ = 3,46 (s, CH, 1H), 5,98 (td, H⁴, 1H, $^3J(\text{H,H})$ 7,812 Hz; $^4J(\text{H,H})$ 1,172 Hz); 6,50 (d, H⁷, 1H, $^3J(\text{H,H})$ 8,202), 6,61 (td, H⁵, 1H, $^3J(\text{H,H})$; 8,202 Hz; $^4J(\text{H,H})$ 1,172 Hz), 6,88 (dd, H⁶, 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]): δ = 39,798 (s, C _{α}), 96,577 (s, C¹), 112,439 (s, C⁴), 120,73 (s, C⁶), 121,665 (s, C⁷), 129,29 (d, C_{meta} - PPh₃, $^3J(\text{P,C})$ 8,48 Hz), 130,28 (s, C_{para} - PPh₃), 131,580 (s, C⁵), 132,806 (s, C³), 134,73 (d, C_{ortho} - PPh₃, $^2J(\text{P,C})$ 16,19 Hz), 135,07 (d, C_{ipso} - PPh₃, $^1J(\text{P,C})$ 17,72 Hz), 141,894 (s, C²), 153,051 (s, C⁹).

$^{31}\text{P-NMR}$ (81 MHz, THF- d_8 , [ppm]): δ = 3,79 (s, Cu-PPh₃).

IR [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-C₆H₄)}(phen)(PPh₃)] (30)

Eine Lösung von 0,120 g (0,12 mmol) [Cu{C(H)CN(*o*-CN-C₆H₄)}(PPh₃)₂] (**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.

C₃₉H₂₈CuN₄P (647,13).

IR [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 CH₃CN werden 1,81 g (5,5 mmol) (C₄H₉)₄NBF₄, 4,20 g (16,0 mmol) (C₆H₅)₃P 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⁻¹]: $\nu(C\equiv N)$ 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 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, H_{para} , 2H, $^3J(\text{H,H})$ 7,03 Hz); 6,89 (t, H_{meta} , 4H, $^3J(\text{H,H})$ 7,81 Hz); 7,28 (d, H_{ortho} , 4H, $^3J(\text{H,H})$ 7,42).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, THF- d_8 , [ppm]): $\delta = 55,09$ (s, C_α), 116,08 (s, C_{para}), 122,06 (s, C_{ortho} – Ph_2CCN), 126,82 (s, C_{meta}), 138,44 (s, CN), 145,72 (s, C_{ipso} – Ph_2CCN).

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

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, THF- d_8 , [ppm]): $\delta = 6,42$ (t', H_{para} , 2H, $^3J(\text{H,H})$ 6,84 Hz, 7,22 Hz); 6,79 (t', 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, C_α), 117,60 (s, C_{para} – Ph_2CCN), 123,24 (s, C_{ortho} – Ph_2CCN), 128,38 (s, C_{meta} – Ph_2CCN), 129,23 (d, C_{meta} – PPh_3 , $^3J(\text{P,C})$ 8,48 Hz), 130,20 (s, C_{para} – PPh_3), 134,78 (d, C_{ortho} – PPh_3 , $^2J(\text{P,C})$ 15,41 Hz), 135,40 (d, C_{ipso} – PPh_3 , $^1J(\text{P,C})$ 16,96 Hz), 135,57 (s, CN), 144,32 (s, C_{ipso} – Ph_2CCN).

$^{31}\text{P-NMR}$ (81 MHz, THF- d_8 , [ppm]): $\delta = 3,42$ (s, Cu- PPh_3).

4.3.3 Elektrosynthesen von Kupfer(I)-verbindungen in Gegenwart von 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 CH_3CN werden 1,03 g (11,0 mmol) 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 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: C₃₉H₃₁CuN₂P₂ (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⁻¹]: 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)(PPh₃)] (32)

Eine Suspension von 0,366 g (0,40 mmol) [Cu(NCC(H)CN)(PPh₃)₂]_n **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: C₃₃H₂₄CuN₄P (571,10). C 68,22 (ber. 69,40); H 4,22 (ber. 4,64); N 9,78 (ber. 9,81) %.

IR [cm⁻¹]: 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(NCCPh₂)(PPh₃)₃] (33)

Eine Lösung von 1,03 g (11,0 mmol) LiBF₄, 4,20 g (16,0 mmol) (C₆H₅)₃P und 1,93 g (10,0 mmol) Ph₂C(H)CN in 110 ml CH₃CN wird bei 0 °C unter galvanostatischen Bedingungen bei einer Stromstärke von 50 mA (Stromdichte 1 mA cm⁻², 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: C₆₈H₅₅CuNP₃ (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⁻¹]: ν(C≡N) 2104(s).

¹H-NMR (400 MHz, THF-d₈, [ppm]): δ = 6,43 (t, H_{para}, 2H, ³J(H,H) 7,22 Hz); 6,80 (t, H_{meta}, 4H, ³J(H,H) 7,62) 7,09(d, H_{ortho}, 4H, ³J(H,H) 7,62); 7,13-7,31 (m, 45H).

¹³C-NMR (100 MHz, THF-d₈, [ppm]): δ = 57,80 (s, C_α), 117,95 (s, C_{para} – Ph₂CCN), 123,54 (s, C_{ortho} – Ph₂CCN), 128,74 (s, C_{meta} – Ph₂CCN), 129,51 (d, C_{meta} – PPh₃, ³J(P,C) 8,29 Hz), 130,36 (s, C_{para} – PPh₃), 134,93 (d, C_{ortho} – PPh₃, ²J(P,C) 15,75 Hz), 135,80 (d, C_{ipso} – PPh₃, ¹J(P,C) 17,72 Hz), 138,20 (s, CN), 144,54 (s, C_{ipso} – Ph₂CCN).

³¹P-NMR (81 MHz, THF-d₈, [ppm]): δ = 3,077 (s, Cu-PPh₃).

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 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, DMSO-d_6 , [ppm]): $\delta = 1.96$ (s, 2H, CH).

$^{13}\text{C NMR}$ (50 MHz, DMSO-d_6 , [ppm]): $\delta = -0.805$ (s, CH); 128,62 (s, CN).

IR [cm^{-1}]: ν (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 Et_2O 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: C₄₆H₃₄N₁₀O (807,4 g/mol); C 67,32 (ber. 68,36); H 3,78 (4,2); N 18,34 (17,34) %.

¹H NMR (400 MHz, CD₃CN, [ppm]): [7,80 (dd, ³J(H,H) 4,88 Hz, 8,11 Hz), 8,19 (s), 8,31 (s), 8,74 (d, ³J(H,H) 5,01 Hz)]-Phenanthrolin

¹³C NMR (100 MHz, CD₃CN, [ppm]): [126,947; 128,834; 131,199; 141,561; 150,391]-Phenanthrolin

IR [cm⁻¹]: ν (CN) = 2078(sh), 2114(s), 2157(m).

4.3.4.2 Elektrosynthese von Zn[Ph₂CCN]₂ (36)

1,93 g (10 mmol) Diphenylacetonitril Ph₂C(H)CN und 3,62 g (11 mmol) (C₄H₉)₄NBF₄ werden in 110 ml Acetonitril gelöst, in eine Elektrolysezelle überführt und bei einer Stromstärke von 50 mA (Stromdichte von 1 mA cm⁻², 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 CH₃CN 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.

C₂₈H₂₀N₂Zn (449,87).

IR [cm⁻¹]: ν (C≡N) = 2182(m).

¹H NMR (400 MHz, DMSO-d₆, [ppm]): δ = 6,623 (t, H_{para}, 2H, ³J(H,H) 6,84 Hz), 7,051 (t, H_{meta}, 4H, ³J(H,H) 7,62 Hz), 7,179 (d, H_{ortho}, 4H, ³J(H,H) 7,62 Hz).

¹³C NMR (100 MHz, DMSO-d₆, [ppm]): 118,69 (s, C_{para}), 122,43 (s, C_{ortho}), 128,15 (s, C_{meta}), 136,80 (s, CN); 141,61 (s, C_{ipso}).

5 Zusammenfassung

Das Ziel der vorliegenden Arbeit bestand in der elektrochemischen Direktsynthese von Kupfer(I)- und Zn(II)-Verbindungen aus metallischem Kupfer oder Zink und CH-aktivierten Nitrilen. Die Synthesen wurden in einer ungeteilten Elektrolysezelle durchgeführt. Durch anodische Metallauflösung wurden die entsprechenden Metallionen erhalten, während an der Kathode die Reduktion der Nitrile stattfand. Als organische Ausgangsverbindungen wurden Malonsäuredinitril (MSDN), Diphenylacetonitril (DPAN) und *o*-Cyano-phenylacetonitril (*o*-CPAN) – Verbindungen mit unterschiedlichen pKa-Werten - ausgewählt. Tetrabutylammoniumtetrafluoroborat und Lithiumtetrafluoroborat dienten als Leitelektrolyte. Die Reduktionspotentiale der verwendeten Nitrile wurden cyclovoltammetrisch ermittelt. Die Cyclovoltammetrie an einer Kupferelektrode in Gegenwart von Bu₄NBF₄ oder LiBF₄ zeigte signifikante elektrochemische Unterschiede zwischen beiden Systemen.

Für Diphenylacetonitril Ph₂C(H)CN beträgt das Reduktionspotential an einer Kupferelektrode –2,5 V (gegen SCE). Die Elektrosynthese zur Bildung einer Kupferkomplexverbindung mit Diphenylacetonitril in THF verlief zunächst nicht erfolgreich, da dieses Solvens die entstehende Komplexverbindung nicht ausreichend stabilisieren kann. Auch in Acetonitril wurden ohne zusätzliche Liganden nur Zersetzungsprodukte beobachtet. Die Verwendung von Phosphanen zur Stabilisierung von Kupfer(I)-Ionen in Acetonitril in Gegenwart von Bu₄NBF₄ als Leitelektrolyt lieferte Kupfer(I)-Komplexe des Typs [Ph₂C⁻≡C[≡]N—Cu(PR₃)₃]. In Gegenwart von flüssigen Phosphorliganden PMePh₂, PBu₃ und P(OMe)₃ wurde die Bildung eines Nebenprodukts beobachtet, dem Dimer von Diphenylacetonitril 2,2,3,3-Tetraphenylbernsteinsäuredinitril. Der Komplex [Cu(NCCPh₂)(PBu₃)₃] (**27**) (R = Bu) konnte ¹H-, ¹³C- und ³¹P-NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden. Im Falle der Phosphane PPh₃ und PMePh₂ wurden die entsprechenden Komplexe [Cu(NCCPh₂)(PPh₃)₃] (**23**) und [Cu(NCCPh₂)(PPh₂Me)₃] (**26**) isoliert. Die Verbindungen **23** und **26** wurden durch ¹H-, ¹³C- und ³¹P-NMR-Spektroskopie charakterisiert und die Substanz **23** außerdem durch Elementaranalyse und IR-Spektroskopie. Die Umsetzung des Komplexes [Cu(NCCPh₂)(PPh₃)₃] (**23**) mit Phenanthrolin in Acetonitril bzw. THF führte zur Bildung kristalliner Produkte **24a** (Solv = CH₃CN) und **24b** (Solv = THF) folgender Zusammensetzung [Cu(NCCPh₂)(phen)(PPh₃)₃]·0,5 Solv. Die Stabilität und Farbe der Komplexe **24** hängt von dem verwendeten Lösemittel ab. Der rote Komplex **24a** ist thermisch stabil, der grüne Komplex **24b** ist empfindlicher. Die Strukturen beider Phenanthrolin-Komplexe **24a** und **24b**

konnten durch Röntgenkristallstrukturanalyse ermittelt werden. An der Luft zersetzen sich die Komplexe $[\text{Cu}(\text{NCCPh}_2)(\text{phen})(\text{PPh}_3)] \cdot 0,5 \text{ Solv}$ (**24**) unter Bildung eines Isocyanatokupfer(I)-Komplexes $[\text{Cu}(\text{NCO})(\text{phen})(\text{PPh}_3)]$ (**25**) und Benzophenon $\text{Ph}_2\text{C}=\text{O}$.

Die analoge Elektrolyse in Gegenwart von LiBF_4 als Leitelektrolyt und PPh_3 als zusätzlichen Liganden in Acetonitril liefert die Verbindung **33**, die spektroskopisch dem Komplex $[\text{Cu}(\text{NCCPh}_2)(\text{PPh}_3)_3]$ **23** ähnlich ist. Das Produkt **33** besitzt aber im Vergleich zur analogen Verbindung **23** einen höheren Zersetzungspunkt und eine bessere Löslichkeit in Acetonitril, was für eine ionogene Struktur spricht.

Die Elektrosynthese an Zinkelektroden mit Diphenylacetonitril und Bu_4NBF_4 als Leitelektrolyt ergibt in Acetonitril einen sehr luftempfindlichen Zink(II)-Komplex $[\text{Zn}(\text{NCCPh}_2)_2]$ **36**, der NMR- und IR-spektroskopische charakterisiert werden konnte.

o-Cyano-phenylacetonitril $(o\text{-CN})\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CN}$ kann bei $-2,26 \text{ V}$ an einer Kupferelektrode reduziert werden.

Die Elektrosynthese mit *o*-Cyano-phenylacetonitril an Kupferelektroden in Gegenwart von Bu_4NBF_4 und Triphenylphosphan liefert eine sehr luftempfindliche kupferorganische Verbindung $[(o\text{-Cyano-phenyl})\text{cyanomethanido-C}]\text{-bis}(\text{triphenylphosphan})\text{-kupfer(I)}$ $[\text{Cu}\{\text{C}(\text{H})\text{CN}(o\text{-CN-C}_6\text{H}_4)\}(\text{PPh}_3)_2]$ (**29**). Der Komplex **29** wurde isoliert und durch ^1H -, ^{13}C -, ^{31}P - sowie IR-Spektroskopie und Elementaranalyse charakterisiert. Die Umsetzung des Komplexes **29** mit 1,10-Phenanthrolin lieferte das kristalline Produkt $[\text{Cu}\{\text{C}(\text{H})\text{CN}(o\text{-CN-C}_6\text{H}_4)\}(\text{phen})(\text{PPh}_2)]$ (**30**). Komplex **30** ist die erste kupferorganische Nitrilverbindung, deren struktureller Aufbau durch eine Röntgenkristallstrukturanalyse bestätigt werden konnte. Die Strukturanalyse zeigt, dass eine $\sigma\text{-Cu-C}$ -Bindung vorliegt und dass keine direkten Wechselwirkungen zwischen den Stickstoffatomen des organischen Nitrils und dem Kupferzentration existieren.

Die elektrochemische Reduktion von *o*-Cyano-phenylacetonitril in Gegenwart von LiBF_4 und PPh_3 in Acetonitril liefert ein sehr gut lösliches Produkt, das jedoch nicht isoliert werden konnte.

Die analoge Elektrosynthese an Kupferelektroden in Gegenwart von Malonsäuredinitril und Bu_4NBF_4 ist schon aus einer früheren Arbeit bekannt^[26].

In Gegenwart von LiBF_4 und PPh_3 entsteht ein unlöslicher Komplex $[\text{Cu}(\text{NCC}(\text{H})\text{CN})(\text{PPh}_3)_2]$ (**31**), der elementaranalytisch und IR-spektroskopisch untersucht wurde. Der Komplex **31** weist

ähnliche CN-Absorptionsbanden im IR-Spektrum auf wie der analoge Kupfer(I)-Komplex, der in Gegenwart von Bu_4NBF_4 synthetisiert wurde. Der Zersetzungspunkt des Kupfer(I)-Komplexes **31** ist aber um $60\text{ }^\circ\text{C}$ niedriger. Bei der Umsetzung des Komplexes **31** mit 1,10-Phenanthrolin in Acetonitril entsteht die lösliche Verbindung $[\text{NC}(\text{H})\text{C}^{\ominus}\text{C}^{\equiv}\text{N}-\text{Cu}(\text{phen})(\text{PPh}_3)]$ (**32**).

Die Struktur des Komplexes **32** wurde durch Röntgenkristallstrukturanalyse ermittelt. Die Verbindung **32** weist eine Stickstoff-Kupfer-Bindung auf, es liegt somit eine Nitrilium-Struktur vor. In diesem Fall kann der Einfluss des Kations des Leitelektrolyten auf die Struktur der entstehenden Komplexe und auf den Mechanismus der elektrochemischen Reaktion nachgewiesen werden.

Bei der kathodischen Reduktion von Malonsäuredinitril in Gegenwart einer Zink-Anode und Bu_4NBF_4 als Leitelektrolyt in Acetonitril entsteht ein Zinkat-Komplex der Zusammensetzung $\text{Bu}_4\text{N}[\text{Zn}(\text{NCCHCN})_2\text{BF}_4]$. Wurde der Zinkat-Komplex mehrmals mit Acetonitril gewaschen, konnte ein Zink(II)-Komplex $\text{Zn}[\text{NCCHCN}]_2$ (**34**) isoliert werden. Der Komplex **35** ist ein polymerer Feststoff, der in DMSO löslich ist. Der Komplex **35** wurde mittels ^1H -, ^{13}C -NMR- und IR-Spektroskopie, sowie elementaranalytisch charakterisiert.

Die Folgereaktion des Komplexes $\text{Zn}[\text{NCCHCN}]_2$ (**34**) mit Phenanthrolin liefert ein kristallines Produkt $[\text{Zn}(\text{Phen})_3]^{2+}[\text{CH}(\text{CN})_2]_2^-$ (**35**), dessen Struktur ebenfalls durch RKSA bestimmt wurde. Der Komplex **35** ist ionogen aufgebaut, wobei das Zinkion durch drei Phenanthrolinliganden 6-fach koordiniert ist. Das Dicyanomethylanion befindet sich nicht in der ersten Koordinationssphäre des Zinks.

Die in der vorliegenden Arbeit elektrochemisch erzeugten Verbindungen können zwei verschiedenen Typen zugeordnet werden: Verbindungen mit Stickstoff-Metall-Bindung [Komplexe $[\text{Cu}(\text{NCCPh}_2)(\text{PPh}_3)_3]$ (**23**), $[\text{Cu}(\text{NCC}(\text{H})\text{CN})(\text{PPh}_3)_2]$ (**31**), $\text{Zn}[\text{NCCHCN}]_2$ (**34**)] und mit Kohlenstoff-Metall-Bindung $[\text{Cu}\{\text{C}(\text{H})\text{CN}(2\text{-CN-C}_6\text{H}_4)\}(\text{PPh}_3)_2]$ (**29**). Die Komplexe des ersten Typs lassen sich wie folgt unterteilen: Komplexe mit einer starken Stickstoff-Metall-Bindung (Komplexe **23** und **31**), deren Liganden sich nicht durch Phenanthrolin verdrängen lassen (Nitrilium-Komplexe), und Verbindungen mit einer schwächeren Stickstoff-Metall-Bindung (Komplex **34**), die durch Phenanthrolin substituiert werden können (salzartige Komplexe).

Malonsäuredinitril mit dem niedrigsten pKa-Wert der hier verwendeten Nitrile (pKa = 11,1) liefert salzartige Produkte $[\text{Zn}(\text{Phen})_3]^{2+}[\text{CH}(\text{CN})_2]_2^-$ (**35**),. Diphenylacetonitril (pKa = 17,5) führt zur Bildung von Produkten des Ketenimin-Typs $[\text{Cu}(\text{NCCPh}_2)(\text{phen})(\text{PPh}_3)]\cdot 0,5\text{ Solv}$ (**24**). Die Elektrolyse in Gegenwart von *o*-Cyano-phenylacetonitril mit einem pKa-Wert von 20,4 lieferte eine echte kupferorganische Verbindung $[\text{Cu}\{\text{C}(\text{H})\text{CN}(2\text{-CN-C}_6\text{H}_4)\}(\text{phen})(\text{PPh}_2)]$ (**30**) mit einer

Kupfer-Kohlenstoff- σ -Bindung. Die Ursache für diese Unterschiede in der Struktur der entstandenen Komplexe liegt offensichtlich in unterschiedlichen Typen der organischen Spezies, die nach der elektrochemischen Reduktion entstehen. Die Verbindungen mit höherer Acidität bilden stabile Carbanionen. Mit der Aciditätserniedrigung sinkt auch die Tendenz zur Bildung von stabilen Carbanionen, gleichzeitig steigt aber die Neigung zur Radikalbildung. Durch Mesomerie können Carbanionen wie auch Radikale stabilisiert werden, was eine wichtige Bedingung für die erfolgreiche Elektrosynthese von Metallkomplexen nach dem hier verwendeten Syntheseprinzip ist.

Das Kation des verwendeten Leitelektrolyten übt einen wesentlichen Einfluss auf die Bildung der Komplexverbindungen aus. Malonsäuredinitril liefert in Gegenwart von Bu_4N^+ -Kationen ionogen aufgebaute Produkte. Li^+ -Ionen beeinflussen die Eigenschaften der Teilchen, die nach der kathodischen Reduktion von Nitrilen entstehen. Durch eine Überlappung der Orbitale der Radikal-Anion-Intermediate mit den kleinen Li^+ -Ionen entstehen Spezies, bei denen der Radikalcharakter überwiegt, was zur Bildung eines Nitrilium-Komplexes $[\text{NC}(\text{H})\text{C}^{\cdot-}\text{C}^{\cdot-}\text{N}-\text{Cu}(\text{phen})(\text{PPh}_3)]$ (32) führt.

6 LITERATURVERZEICHNIS

1. *Organocopper Reagents, A Practical Approach*, edited by R. J. K. Taylor, Oxford University Press, Oxford **1994**.
2. B. H. Lipshutz, S. Sengupta, *Org. Reacts.* **1992**, *41*, 135.
3. B. E. Rossiter, N. M. Swingle, *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 771.
4. M. J. Chapdelaine, M. Hulce, *Org. Reacts.* **1990**, *38*, 225.
5. T. Ibuka, Y. Yamamoto, *Synlett* **1992**, *7*, 769.
6. *Organozinc Reagents, A Practical Approach*, edited by P. Knochel, Ph. Jones, Oxford University Press, Oxford **1999**.
7. P. Knochel, R. D. Singer, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 2117.
8. E. Frankland, *Liebigs Ann. Chem.* **1849**, *71*, 171.
9. K. Nützel in *Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl)*, Thieme Verlag, Stuttgart **1973**, Vol.13/2a, 553.
10. R. Böttger, *Ann. Chemie und Pharmacie* **1859**, *109*, 351.
11. B. H. Lipshutz, *Synthesis* **1987**, 325.
12. N. Krause, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 83.
13. G. Boche, F. Bosold, M. Marsch, K. Harms, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1779.
14. R. M. Gschwind, P. R. Rajamohanan, M. John, G. Boche, *Organometallics* **2000**, *19*, 2868.
15. H. Lehmkuhl, *Synthesis* **1973**, 377.
16. D. G. Tuck, *Pure & Appl. Chem.* **1979**, *51*, 2005.
17. F. Battaglini, E. J. Calvo, F. Doctorovich, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *547*, 1.
18. J. Perichon, C. Gosmini, Y. Rollin in *Organozinc Reagents, A Practical Approach*, edited by P. Knochel, Ph. Jones, Oxford University Press, Oxford **1999**, 139.
19. J. A. Garcia-Vazquez, J. Romero, A. Sousa, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *193-195*, 691.
20. T. Kametani, H. Matsumoto, H. Nemoto, K. Fukumoto, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 6218.
21. T. Kametani, Y. Kato, T. Honda, K. Fukumoto, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 8185.
22. T. Kametani, H. Matsumoto, T. Honda, K. Fukumoto, *Tetrahedron Lett.* **1980**, 4847.
23. D. R. White, *Tetrahedron Lett.* **1976**, 4847.
24. G. C. Barrett, T. J. Grattan, *Tetrahedron Lett.* **1979**, 4237.
25. L. Kistenbrügger, P. Mischke, J. Voß, G. Wiegand, *Liebigs Ann. Chem.* **1980**, 461.
26. M. Günther, *Dissertation*, Halle, **1999**.
27. M. Günther, W. Schäfer, A. Stettler, H. Hartung, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, *626*, 655.
28. S. Arseniyadis, K. S. Kyler, D. S. Watt, *Org. React.* **1984**, *31*, 1.
29. B. M. Trost (Ed.) *Comprehensive Organic Synthesis*, Vol. 3, Carbon-Carbon σ -Bond Formation, Pergamon Press, Oxford, **1991**.

30. E. von Meyer, *J. Prakt. Chem.* **1888**, 37, 411.
31. E. von Meyer, *J. Prakt. Chem.* **1888**, 38, 336.
32. R. Holtzwardt, *J. Prakt. Chem.* **1888**, 38, 343.
33. K. Ziegler, H. Ohlinger, *Lieb. Ann.* **1932**, 495, 84.
34. D. Ivanov, I. Paounoff, *C. R. Hebd. Seances Acad. Sci.* **1933**, 197, 923.
35. N. Krause, *J. Org. Chem.* **1992**, 57, 3509.
36. A. Haubrich, M. van Klaveren, G. van Koten, G. Handke, N. Krause, *J. Org. Chem.* **1993**, 58, 5849.
37. N. Krause A. Gerold, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 194.
38. C. L. Kingsbury, R. A. J. Smith, *J. Org. Chem.* **1997**, 62, 7637.
39. J. Canisius, A. Gerold, N. Krause, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 1727.
40. G. Cardillo, L. Gentilucci, A. Tolomelli, C. Tomasini, *Tetrahedron* **1999**, 55, 6231.
41. C. L. Kingsbury, K. S. Sharp, R. A. J. Smith, *Tetrahedron* **1999**, 55, 14693.
42. G. H. Posner, *Org. React.* **1975**, 22, 253.
43. B. F. Bonini, A. Capperuci, M. Comes-Francini, A. Degl'Innocenti, G. Mazzanti, A. Ricci, P. Zani, *Synlett* **1993**, 937.
44. J. M. Klunder, G. H. Posner, in *Comprehensive Organic Synthesis*, edited by B. M. Trost, I. Fleming, Pergamon Press: Oxford, **1991**, Vol.3, Chapter 1.5.
45. D. C. Billington in *Comprehensive Organic Synthesis*, edited by B. M. Trost, I. Fleming, Pergamon Press: Oxford, **1991**, Vol. 3, Chapter 2.1.
46. K. Tamas in *Comprehensive Organic Synthesis*, edited by B. M. Trost, I. Fleming, Pergamon Press: Oxford, **1991**, Vol. 3, Chapter 2.2.
47. D. Knight in *Comprehensive Organic Synthesis*, edited by B. M. Trost, I. Fleming, Pergamon Press: Oxford, **1991**, Vol. 3, Chapters 1.6; 2.3.
48. K. Sonogashira in *Comprehensive Organic Synthesis*, edited by B. M. Trost, I. Fleming, Pergamon Press: Oxford, **1991**, Vol. 3, Chapters 2.4; 2.5.
49. J. A. Kozlowski in *Comprehensive Organic Synthesis*, edited by B. M. Trost, I. Fleming, Pergamon Press: Oxford, **1991**, Vol. 4, Chapters 1.4.
50. P. W. Collins, S. W. Djuric, *Chem.Rev.* **1993**, 93, 1533.
51. V. Farina, J. Kant, *Synlett* **1994**, 565.
52. J. M. Concellon, P. L. Bernad, J. A. Perez-Andres, *J. Org. Chem.* **1997**, 62, 8902.
53. J. L. Bowman, F. E. McDonald, *J. Org. Chem.* **1998**, 63, 3680.
54. K. Yamamoto, H. Ogura, J. Jukuta, H. Inoue, K. Hamada, Y. Sugiyama, S. Yamada, *J. Org. Chem.* **1998**, 63, 4449.
55. A. M. Deshpande, A. A. Natu, N. P. Argade, *J. Org. Chem.* **1998**, 63, 9557.
56. A. Fürstner, *Synthesis* **1989**, 571.

57. K. Miyaji, Y. Ohara, Y. Miyauchi, T. Tsuruda, K. Arai, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 5597.
58. T. Yoshino, S. Okamoto, F. Sato, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 3205.
59. T. Tanaka, K. Bannai, A. Hazato, M. Koga, S. Kurozumi, Y. Kato, *Tetrahedron* **1991**, *47*, 1861.
60. M. Koga, T. Fujii, T. Tanaka, *Tetrahedron* **1995**, *51*, 5529.
61. P. Knochel, M. C. P. Yeh, S. C. Berk, J. Talbert, *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 2390.
62. H. P. Knoess, M. T. Furlong, M. J. Rozema, P. Knochel, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 5974.
63. M. J. Dunn, R. F. W. Jackson, J. Pietruszka, D. Turner, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 2210.
64. P. Knochel, C. Janakiram Rao, *Tetrahedron* **1993**, *49*, 29.
65. T. Stevenson, A. S. Bhanu Prasad, J. R. Citineni, P. Knochel, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 8375.
66. P. Knochel, *Synlett* **1995**, 393.
67. F. Langer, L. Schwink, A. Devasagayaraj, P.-Y. Chavant, P. Knochel, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 8229.
68. L. Micouin, M. Oestreich, P. Knochel, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 274.
69. C. Darcel, F. Flachsmann, P. Knochel, *Chem. Commun.* **1998**, 205.
70. M. J. Rozema, S. Achyutha Rao, P. Knochel, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 1956.
71. L. Schwink, P. Knochel, *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 9007.
72. A. Devasagayaraj, L. Schwink, P. Knochel, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 3311.
73. A. Longeau, F. Langer, P. Knochel, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 2209.
74. W. Tückmantel, K. Oshima, H. Nozaki, *Chem. Ber.* **1986**, *119*, 1581.
75. R. A. Kjonaas, E. J. Vawter, *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 3993.
76. R. A. Kjonaas, R. K. Hoffer, *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 4133.
77. Y. Kondo, N. Takazawa, C. Yamazaki, T. Sakamoto, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 4717.
78. M. Uchiyama, M. Koike, M. Kameda, Y. Kondo, T. Sakamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 8733.
79. T. Harada, H. Wada, A. Oku, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 5370.
80. T. Harada, T. Katsuhira, K. Hattori, A. Oku, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 2958.
81. E. Negishi, L. F. Valente, M. Kobayashi, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 3298.
82. M. Kobayashi, E. Negishi, *J. Org. Chem.* **1980**, *45*, 5223.
83. E. Negishi, V. Bagheri, S. Chatterjee, F.-T. Luo, J. A. Miller, A. T. Stoll, *Tetrahedron Lett.* **1983**, *24*, 5181.
84. R. A. Grey, *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 2288.
85. E. Nakamura, I. Kuwajima, *Tetrahedron Lett.* **1986**, *27*, 83.
86. T. Sato, K. Naruse, M. Enokiya, T. Fujisawa, *Chem. Lett.* **1981**, 1135.
87. Y. Tamaru, H. Ochiai, Z. Yoshida, *Tetrahedron Lett.* **1984**, *25*, 3861.

88. Y. Tamaru, H. Ochiai, T. Nakamura, K. Tsubaki, Z. Yoshida, *Tetrahedron Lett.* **1985**, 26, 5559.
89. Y. Tamaru, H. Ochiai, F. Sanda, Z. Yoshida, *Tetrahedron Lett.* **1985**, 26, 5529.
90. Y. Tamaru, H. Ochiai, T. Nakamura, Z. Yoshida, *Tetrahedron Lett.* **1986**, 27, 955.
91. Y. Tamaru, H. Ochiai, T. Nakamura, Z. Yoshida, *Angew. Chem.* **1987**, 99, 1193.
92. M. J. Rozema, D. Rajagopal, C. E. Tucker, P. Knochel, *J. Organomet. Chem.* **1992**, 438, 11.
93. M. C. P. Yeh, P. Knochel, L. E. Santa, *Tetrahedron Lett.* **1988**, 29, 3887.
94. C. Retherford, M. C. P. Yeh, I. Schipor, H. G. Chen, P. Knochel, *J. Org. Chem.* **1989**, 54, 5200.
95. C. Retherford, P. Knochel, *Tetrahedron Lett.* **1991**, 32, 441.
96. C. Jubert, P. Knochel, *J. Org. Chem.* **1992**, 57, 5431.
97. S. C. Berk, M. C. P. Yeh, N. Jeong, P. Knochel, *Organometallics* **1990**, 9, 3053.
98. M. C. P. Yeh, P. Knochel, *Tetrahedron Lett.* **1989**, 30, 4799.
99. H. Sørensen, A. E. Greene, *Tetrahedron Lett.* **1990**, 31, 7597.
100. J. R. Waas, A. Sidduri, P. Knochel, *Tetrahedron Lett.* **1992**, 33, 3717.
101. F. G. Bordwell, W. S. Matthews, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 96, 1216.
102. A. Abbotto, S. Bradamante, G. A. Pagani, *J. Org. Chem.* **1993**, 58, 449.
103. K. Jens, J. Kopf, N. P. Lorenzen, E. Weiss, *Chem. Ber.* **1988**, 121, 1201.
104. G. Boche, M. Marsch, K. Harms, *Angew. Chem.* **1986**, 98, 373.
105. G. Boche, K. Harms, M. Marsch, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 6925.
106. W. Zagres, M. Marsch, K. Harms, G. Boche, *Angew. Chem.* **1989**, 101, 1424.
107. G. Boche, *Angew. Chem.* **1989**, 101, 286.
108. K. Brodersen, J. Hofmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1992**, 610, 46.
109. W. Zagres, M. Marsch, K. Harms, G. Boche, *Chem. Ber.* **1989**, 122, 1307.
110. I. Langlotz, M. Marsch, K. Harms, G. Boche, *Z. Kristallogr.* **1999**, 214, 509.
111. B. Ledig, M. Marsch, K. Harms, G. Boche, *Z. Kristallogr.* **1999**, 214, 511.
112. K. B. Wiberg, H. Castejon, *J. Org. Chem.* **1995**, 60, 6327.
113. J. Kaneti, P. v. R. Schleyer, T. Clark, A. J. Kos, G. W. Spitznagel, J. G. Andrade, J. B. Moffat, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 1481.
114. J. P. Richard, G. Williams, J. Gao, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 715.
115. H. E. Zimmerman, A. Ignatchenko, *J. Org. Chem.* **1999**, 64, 6635.
116. F. G. Bordwell, *Pure & Appl. Chem.* **1977**, 49, 963.
117. O. A. Reutov, I. P. Beletskaya, K. P. Butin, *CH-Kisloty*, „Nauka“, Moskwa, **1980**.
118. W. Hiller, S. Frey, J. Strähle, G. Boche, W. Zarges, K. Harms, M. Marsch, R. Wollert, K. Dehnicke, *Chem. Ber.* **1992**, 125, 87.

119. J. March, *Advanced Organic Chemistry: Reactions, Mechanisms and Structure*, John Wiley & Sons: N.-Y., Chichester, Brisbane, Toronto, Singapore, **1992**, s. 21.
120. J. Lambrecht, B. Gambke, J. von Seyerl, G. Huttner, G. Kollmannsberger-von Nell, S. Herzberger, J. C. Jochims, *Chem. Ber.* **1981**, *114*, 3751.
121. A. V. Buchtiarov, V. V. Miheev, J. G. Kudrjavitzev, A. V. Lebedev, I. S. Nikischina, O. V. Kuzmin, *Dokl. Akad. Nauk. SSSR* **1989**, *304*, 620.
122. K. Yoshida, *Electrochemistry of the Cyano Group*, in *The Chemistry of Functional Groups, Supplement C: The Chemistry of Triple-bonded Functional Groups*, Eds.: S. Patai, Z. Rappoport, Part 1, John Wiley & Sons, Chichester-N.-Y.-Brisbane-Toronto-Singapore, **1983**, s. 221.
123. H. Viertler, V. L. Pardini, R. R. Vargas, *The Electrochemistry of the Triple Bond*, in *The Chemistry of Functional Groups, Supplement C2: The Chemistry of Triple-bonded Functional Groups*, Ed.: S. Patai, John Wiley & Sons, Chichester-N.-Y.-Brisbane-Toronto-Singapore, **1994**, s. 583.
124. S. E. Treimer, D. H. Evans, *J. Electroanalyt. Chem.* **1998**, *455*, 19.
125. C. Schade, P. v. R. Schleyer, *Adv. Organomet. Chem.* **1987**, *27*, 169.
126. T. Linker, M. Schmittl, *Radikale und Radikationen in der Organischen Synthese*, Wiley-VCH, Weinheim, **1998**.
127. H. J. Schäfer, *Angew. Chem.* **1981**, *93*, 978.
128. N. Kornblum, *Angew. Chem.* **1975**, *87*, 797.
129. N. Connelly, W. E. Geiger, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 877.
130. P. Kebarle, S. Chowdhury, *Chem. Rev.* **1987**, *87*, 513.
131. J. H. P. Utley, *Top. Curr. Chem.* **1987**, *142*, 133.
132. D. E. Danly, in *Organic Elektrochemie: an Introduction and a Guide*, Ed. M. M. Baizer, H. Lund, Marcel Dekker, N.-Y., **1983**, s. 981.
133. Y. Zhao, F. G. Bordwell, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 6623.
134. Y. Zhao, F. G. Bordwell, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 2530.
135. S. H. Bertz, M. Eriksson, G. Miao, J. P. Snyder, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 10906.
136. K.-H. Thiele, J. Köhler, *J. Organomet. Chem.* **1968**, *12*, 225.
137. B. J. Hathaway in *Comprehensive Coordinate Chemistry: The Synthesis, Reactions, Properties & Applications of Coordination Compounds*, Vol. 5 Late Transition Elements, Ed.-in-Chief: G. Wilkinson, **1987**, Copper, s. 533.
138. M. T. Miller, P. K. Gantzel, T. B. Karpishin, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1659.
139. M. D. Janssen, K. Köhler, M. Herres, A. Dedieu, W. J. J. Smeets, A. L. Spek, D. M. Grove, H. Lang, G. van Koten, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 4817.

140. H. Lang, K. Köhler, G. Rheinwald, L. Zsolnai, M. Büchner, A. Driess, G. Huttner, J. Strähle, *Organometallics* **1999**, *18*, 598.
141. M. D. Janssen, M. Herres, L. Zsolnai, A. L. Spek, D. M. Grove, H. Lang, G. van Koten, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 2476.
142. S. Back, H. Lang, *Organometallics* **2000**, *19*, 749.
143. W. Frosch, S. Back, G. Rheinwald, K. Köhler, H. Pritzkow, H. Lang, *Organometallics* **2000**, *19*, 4016.
144. R. D. Rieke, D. E. Stack, B. T. Dawson, T.-C. Wu, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 2483.
145. R. D. Rieke, W. R. Klein, T.-C. Wu, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 2492.
146. D. E. Stack, W. R. Klein, R. D. Rieke, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 3063.
147. Y. Yamamoto, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 945.
148. E. Nakamura, *Synlett* **1991**, 539.
149. H. Gilman, R. G. Jones, L. A. Woods, *J. Org. Chem.* **1952**, *17*, 1630.
150. G. H. Posner, *Org. React.* **1972**, *19*, 1.
151. B. H. Lipshutz, R. S. Wilhelm, D. M. Floyd, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 7672.
152. S. H. Bertz, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 5470.
153. T. Stemmler, J. E. Penner-Hahn, P. Knochel, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 348.
154. T. M. Barnhart, H. Huang, J. E. Penner-Hahn, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 4310.
155. T. Stemmler, T. M. Barnhart, J. E. Penner-Hahn, C. E. Tucker, P. Knochel, M. Böhme, G. Frenking, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 12489.
156. C.-S. Hwang, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 6409.
157. B. H. Lipshutz, *Synlett* **1990**, 119.
158. B. H. Lipshutz, J. A. Kozlowski, R. S. Wilhelm, *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 3943.
159. S. H. Bertz, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 4031.
160. S. H. Bertz, K. Nilsson, Ö. Davidsson, J. P. Snyder, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 327.
161. B. H. Lipshutz, B. James, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 7585.
162. R. D. Singer, A. C. Oehlschlager, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 2192.
163. J. P. Snyder, D. P. Spangler, J. R. Behling, B. E. Rossiter, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 2665.
164. J. P. Snyder, S. H. Bertz, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 4312.
165. S. H. Bertz, G. Miao, M. Eriksson, *Chem. Commun.* **1996**, 815.
166. C. M. P. Kronenburg, J. T. B. H. Jastrzebski, A. L. Spek, G. van Koten, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 9688.
167. R. Kumar, D. G. Tuck, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 1444.
168. Garcia-Vazquez, J. Romero, R. Castro, A. Sousa, D. J. Rose, J. Zubieta, *Inorg. Chim. Acta* **1997**, *260*, 221.

169. M. A. Mendez-Rojas, F. Cordova-Lozano, G. Gojon-Zorrilla, E. Gonzalez-Vergara, M. A. Quiroz, *Polyhedron* **1999**, *18*, 2651.
170. E. H. de Oliveira, G. E. A. Medeiros, C. Peppe, M. A. Brown, D. G. Tuck, *Can. J. Chem.* **1997**, *75*, 499.
171. R. C. Bott, P. C. Healy, D. S. Sagatys, *Chem. Commun.* **1998**, 2403.
172. J. Perichon, C. Gosmini, Y. Rollin in *Organozinc Reagents: A Practical Approach*, Eds.: P. Knochel, P. Jones, Oxford University Press, **1999**, Ch. 8, s. 139.
173. J. Chaussard, J. C. Folest, J. Y. Nedelec, J. Perichon, S. Sibille, M. Troupel, *Synthesis* **1990**, *5*, 369.
174. D. G. Tuck, *Pure & Appl. Chem.* **1979**, *51*, 2005.
175. J. J. Habeeb, A. Osman, D. G. Tuck, *J. Organomet. Chem.* **1980**, *185*, 117.
176. F. F. Said, D. G. Tuck, *J. Organomet. Chem.* **1982**, *224*, 121.
177. M. Tokuda, N. Mimura, T. Karasawa, H. Fujita, H. Suginome, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 7607.
178. C. Gosmini, Y. Rollin, C. Gebehenne, E. Lojou, V. Ratovelomanana, J. Perichon, *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 5637.
179. J. M. Paratian, E. Labbe, S. Sibille, J. Y. Nedelec, J. Perichon, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *487*, 61.
180. S. Sibille, S. Mcharek, J. Perichon, *Tetrahedron* **1989**, *45*, 1423.
181. K. H. Schwarz, K. Kleiner, R. Ludwig, H. Schick, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 4013.
182. J. S. Banait, B. Singh, *J. Electrochem. Soc. India* **1997**, *46*, 215.
183. S. Sibille, V. Ratovelomanana, J. Perichon, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, 283.
184. C. Gosmini, Y. Rollin, J. Y. Nedelec, J. Perichon, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 6024.
185. N. Kurono, K. Sugita, S. Takasugi, M. Tokuda, *Tetrahedron* **1999**, *55*, 6097.
186. M. Durandetti, J. Y. Nedelec, J. Perichon, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 1748.
187. S. Sibille, V. Ratovelomanana, J. Y. Nedelec, J. Perichon, *Synlett* **1993**, 425.
188. C. Gosmini, J. Y. Nedelec, J. Perichon, *Tetrahedron. Lett.* **1997**, *38*, 1941.
189. F. G. Bordwell, J. E. Bares, J. E. Bartmess, G. J. McCollum, M. Van Der Puy, N. R. Vanier, W. S. Matthews, *J. Org. Chem.* **1977**, *42*, 321.
190. M. R. Crampton, J. A. Stevens, *J. Chem. Soc., Perkin Trans 2* **1991**, 1715.
191. A. V. Bukhtiarov, V. N. Golyshin, A. P. Tomilov, O. V. Kuzmin, *Zh. Obsch. Khim.* **1988**, *58*, 157.
192. A. V. Bukhtiarov, E. A. Chernyshev, O. V. Kuzmin, B. K. Kabanov, V. N. Golyshin, A. P. Tomilov, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **1984**, *278*, 1127.
193. T. Linker, M. Schmittel, *Radikale und Radikationen in der Organischen Synthese*, Wiley-VCH, Weinheim, **1998**, s. 13.

194. F. Beck, *Elektroorganische Chemie: Grundlagen und Anwendungen*, Akademie-Verlag Berlin, **1974**, s. 104-110.
195. G. Boche, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 742.
196. E. W. Ainscough, A. M. Brodie, S. L. Ingham, J. M. Waters, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1994**, 215.
197. J. E. Huheey, *Anorganische Chemie: Prinzipien von Struktur und Reaktivität*, Berlin, N.-Y., **1988**.
198. D. Darensbourg, E. M. Longridge, E. V. Atnip, J. H. Reibenspies, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 357.
199. P. S. Coan, K. Folting, J. C. Huffman, K. G. Caulton, *Organometallics* **1989**, *8*, 2724.
200. J. Pickardt, B. Staub, K. O. Schäfer, *Anorg. Allg. Chem.* **625** (1999), 1217.
201. W. Fitzgerald, B. Hathaway, Ch. J. Simmons, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1985**, 141.
202. J. Foley, D. Kennefick, D. Phelan, B. Hathaway, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1983**, 2333.
203. L. M. Engelhardt, Ch. Pakawatchai, A. H. White, P. C. Healy, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1985**, 125.
204. L. Walz, H. Paulus, W. Haase, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1985**, 913.
205. A. Escuer, M. Font-Bardia, E. Penalba, X. Solans, R. Vicente, *Inorg. Chim. Acta* **1999**, *286*, 189.
206. H. O. House, W. F. Fischer, *J. Org. Chem.* **1968**, *33*, 949.
207. H. Lang, M. Weinmann, *Synlett* **1995**, 1.
208. R. Gross-Lannert, W. Kaim, B. Olbrich-Deussner, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 5046.
209. I. N. Juchnovski, I. G. Binev, in *The Chemistry of Functional Groups, Supplement C: The chemistry of triple-bonded functional Groups*, Part 1, Eds: S. Patai, Z. Rappoport, John Wiley & Sons, **1983**, s. 123.
210. R. Engels, H. J. Schäfer, *Angew. Chem.* **1978**, *90*, 483.
211. F. Beck, *Elektroorganische Chemie: Grundlagen und Anwendungen*, Akademie-Verlag, Berlin, **1974**, s. 28.
212. P. Vanysek in D. R. Lide, H. P. R. Frederikse (Eds.), *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 75th Edition, **1995** CRC Press, Boca Raton, Ann Arbor, London, Tokyo, 8-22.
213. P. Vanysek in D. R. Lide, H. P. R. Frederikse (Eds.), *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 75th Edition, **1995** CRC Press, Boca Raton, Ann Arbor, London, Tokyo, 8-26.
214. I. N. Juchnovski, I. G. Binev, *J. Organomet. Chem.* **1975**, *99*, 1.
215. I. N. Juchnovski, V. B. Radomirska, I. G. Binev, E. A. Grekova, *J. Organomet. Chem.* **1977**, *128*, 139.
216. K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, N.-Y –Chichester-Brisbane-Toronto-Singapore, **1986**, s. 272.

-
217. H. Huang, K. Alvarez, Q. Lui, T. M. Barnhart, J. P. Snyder, J. E. Penner-Hahn, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 8808.
218. M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, Stuttgart, N.-Y.:Thieme, **1995**.
219. R. R. Naqvi, P. J. Wheatley, *J.Chem.Soc. A* **1970**, 2053.
220. G. M. Sheldrick, SHELXS-93, *Programm for refinement of crystal structures*, Universität Göttingen, **1993**.
221. G. M. Sheldrick, SHELXL-97, *Programm for refinement of crystal structures*, Universität Göttingen, **1997**.
222. XP/PC, *Molecular graphics program package for display and analysis of stereochemical data*, Version 4.2 for MS-DOS, Siemens Analytical X-ray Instruments, Inc., Madison, Wisconsin, USA, 1990.

Anhang

Daten der Röntgeneinkristallstrukturanalysen

Anhang A Daten zur Strukturbestimmung des Acetonitriladdukts des (Diphenylcyanomethanido-*N*)-(phenanthrolin)(triphenylphosphan)-kupfer(I) $[\text{Cu}(\text{NCCPh}_2)(\text{phen})(\text{PPh}_3)] \cdot 1/2\text{L}$ (L = CH₃CN)

24a

Kristalldaten: Summenformel: C₄₅H_{34,50}CuN_{3,50}P; Molmasse: 718,82 g/mol; Meßtemperatur 220(2) K; Kristallgröße: 0,418×0,260×0,095 mm³; Kristallsystem: triklin; Raumgruppe $P\bar{1}$; Z = 2; a = 8,8228(10) Å; b = 13,2181(15) Å; c = 17,0153(16) Å; α = 72,95(1)°; β = 85,44(1)°; γ = 72,78(1)°; V = 1812,06(30) Å³; ρ_{ber} = 1,317 g/cm³; μ(Mo-Kα) = 0,684 mm⁻¹; Bestimmung der Gitterparameter: Meßbereich (Θ) 1,25-25,98°; Reflexe: 7090 gemessen, 7090 unabhängig, 4749 beobachtet; Verfeinerung: wR₂ = 0,1551; wR₁ = 0,1240; S (alle Daten) 1,168; Zahl der verfeinerten Parameter: 452; Restelektronendichte: max. 0,772/min. -0,533 e Å⁻³.

Tabelle A Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter für $[\text{Cu}(\text{NCCPh}_2)(\text{phen})(\text{PPh}_3)] \cdot 1/2\text{L}$ (L = CH₃CN)

Atom	x	y	z	U(eq)
Cu1	0.81847(7)	0.38711(5)	0.22744(3)	0,03274(17)
P1	0.69289(13)	0.42570(9)	0.33644(7)	0,0273(3)
C1	0.6561(7)	0.2613(4)	0.1492(3)	0,0514(14)
C2	0.6038(7)	0.2369(5)	0.0836(4)	0,0591(16)
C3	0.6100(7)	0.3020(5)	0.0057(4)	0,0550(15)
C4	0.6678(6)	0.3941(5)	-0.0080(3)	0,0439(13)
C5	0.6759(6)	0.4702(5)	-0.0876(3)	0,0540(15)
C6	0.7322(6)	0.5569(5)	-0.0959(3)	0,0522(15)
C7	0.7864(6)	0.5767(4)	-0.0270(3)	0,0424(15)
C8	0.8446(7)	0.6671(5)	-0.0327(3)	0,0524(12)
C9	0.8985(6)	0.6785(5)	0.0361(3)	0,0500(14)
C10	0.8938(6)	0.6004(4)	0.1119(3)	0,0383(11)
C11	0.7814(5)	0.5040(4)	0.0526(3)	0,0332(10)
C12	0.7195(5)	0.4123(4)	0.0618(3)	0,0351(11)
C13	0.4762(5)	0.4653(4)	0.3307(3)	0,0322(10)
C14	0.4068(6)	0.3916(5)	0.3152(3)	0,0410(12)
C15	0.2438(7)	0.4166(6)	0.3092(3)	0,0528(15)
C16	0.1481(6)	0.5175(6)	0.3170(3)	0,0605(18)
C17	0.2156(6)	0.5922(5)	0.3310(4)	0,0585(16)
C18	0.3789(5)	0.5655(4)	0.3392(3)	0,0424(12)
C19	0.7312(5)	0.5406(4)	0.3627(3)	0,0280(9)
C20	0.7140(5)	0.6396(4)	0.2998(3)	0,0362(14)
C21	0.7458(6)	0.7284(4)	0.3151(3)	0,0474(12)
C22	0.7952(6)	0.7205(5)	0.3917(4)	0,0533(14)

C23	0.8127(6)	0.6234(4)	0.4546(3)	0,0473(13)
C24	0.7801(5)	0.5342(4)	0.4402(3)	0,0382(11)
C25	0.7410(5)	0.3109(4)	0.4305(3)	0,0297(10)
C26	0.6313(6)	0.2906(4)	0.4921(3)	0,0400(12)
C27	0.6744(7)	0.2004(5)	0.5607(3)	0,0511(14)
C28	0.8269(7)	0.1321(4)	0.5697(3)	0,0521(14)
C29	0.9370(7)	0.1518(5)	0.5097(3)	0,0557(15)
C30	0.8931(6)	0.2411(4)	0.4398(3)	0,0426(12)
C31	1.1206(6)	0.1859(4)	0.2426(3)	0,0360(11)
C32	1.2421(6)	0.0910(4)	0.2418(3)	0,0392(12)
C33	1.3873(7)	0.0716(4)	0.2874(3)	0,0471(13)
C34	1.3781(9)	0.1066(5)	0.3587(4)	0,0691(19)
C35	1.5158(13)	0.0967(6)	0.3988(6)	0,112(4)
C36	1.6609(12)	0.0512(6)	0.3719(7)	0,118(4)
C37	1.6756(9)	0.0139(5)	0.3032(6)	0,097(3)
C38	1.5391(7)	0.0239(4)	0.2610(4)	0,0610(17)
C39	1.2102(6)	0.0185(4)	0.1992(3)	0,0393(12)
C40	1.3071(7)	-0.0905(4)	0.2079(3)	0,0444(13)
C41	1.2706(8)	-0.1585(5)	0.1700(4)	0,0643(17)
C42	1.1374(10)	-0.1239(6)	0.1215(5)	0,087(2)
C43	1.0394(9)	-0.0172(6)	0.1122(4)	0,081(2)
C44	1.0743(7)	0.0519(5)	0.1499(4)	0,0557(15)
C45	0.5940(14)	-0.0599(11)	0.0449(7)	0.104(5)
C46	0.703(2)	-0.1282(16)	0.1075(10)	0.168(10)
N1	0.7119(4)	0.3465(3)	0.1395(2)	0,0360(9)
N2	0.8363(4)	0.5157(3)	0.1211(2)	0,0338(9)
N3	1.0197(5)	0.2673(3)	0.2397(2)	0,0403(10)
N4	0	0	0.222(8)	0,222(8)

Anhang B Daten zur Strukturbestimmung des Tetrahydrofuranaddukts des (Diphenylcyano-methanido-*N*)-(phenanthrolin)(triphenylphosphan)-kupfer(I) $[\text{Cu}(\text{NCCPh}_2)(\text{phen})(\text{PPh}_3)] \cdot 1/2\text{L}$ (L = THF) **24b**

Kristalldaten: Summenformel: $\text{C}_{46}\text{H}_{37}\text{CuN}_3\text{O}_{0,50}\text{P}$; Molmasse: 734,34 g/mol; Meßtemperatur 220(2) K; Kristallsystem: triklin; Raumgruppe $\text{P}\bar{1}$; $Z = 2$; $a = 8,934(2)$ Å; $b = 13,353(3)$ Å; $c = 17,151(5)$ Å; $\alpha = 71,74(3)^\circ$; $\beta = 86,23(3)^\circ$; $\gamma = 71,84(3)^\circ$; $V = 1845,0(8)$ Å³; $\rho_{\text{ber}} = 1,329$ g/cm³; $\mu(\text{Mo-K}\alpha) = 0,675$ mm⁻¹; Bestimmung der Gitterparameter: Meßbereich (Θ) 2,40-25,00°; Reflexe: 10776 gemessen, 6131 unabhängig ($R_{\text{int}} 0,1182$); Verfeinerung: $wR_2 = 0,1068$; $R_1 = 0,1550$; GooF 0,804; Zahl der verfeinerten Parameter: 597; Restelektronendichte: max. 0,462/min. -0,451 e Å⁻³.

Tabelle B Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter für $[\text{Cu}(\text{NCCPh}_2)(\text{phen})(\text{PPh}_3)] \cdot 1/2\text{L}$ (L = THF)

Atom	x	y	z	U(eq)
C(1)	8433(7)	7241(6)	8494(5)	39(2)
C(2)	8881(8)	7530(7)	9158(5)	47(2)
C(3)	8786(6)	6866(6)	9937(4)	40(2)
C(4)	8254(6)	5961(5)	10072(3)	31(2)
C(5)	8138(7)	5201(7)	10879(4)	42(2)
C(6)	7583(7)	4362(7)	10971(4)	43(2)
C(7)	7055(6)	4146(5)	10277(3)	29(2)
C(8)	6412(7)	3301(6)	10334(4)	39(2)
C(9)	5913(7)	3195(6)	9652(4)	37(2)
C(10)	6018(6)	3928(5)	8882(4)	33(2)
C(11)	7160(5)	4869(5)	9474(3)	23(1)
C(12)	7788(5)	5761(5)	9372(3)	24(1)
C(13)	10255(6)	5279(5)	6701(3)	24(1)
C(14)	10932(7)	6006(6)	6861(3)	37(2)
C(15)	12560(8)	5770(8)	6902(4)	49(2)
C(16)	13494(8)	4804(8)	6810(4)	57(3)
C(17)	12885(7)	4055(7)	6677(4)	50(2)
C(18)	11242(7)	4310(6)	6621(4)	40(2)
C(19)	7583(6)	6835(5)	5693(3)	26(1)
C(20)	8642(7)	7079(6)	5080(4)	38(2)
C(21)	8160(9)	7988(6)	4408(4)	49(2)
C(22)	6663(9)	8681(7)	4304(4)	55(2)
C(23)	5600(8)	8453(6)	4897(4)	50(2)
C(24)	6051(7)	7543(5)	5583(4)	40(2)
C(25)	7746(5)	4522(5)	6394(3)	25(1)
C(26)	7920(6)	3533(6)	7036(4)	33(2)
C(27)	7628(7)	2665(7)	6886(5)	42(2)
C(28)	7135(8)	2747(7)	6114(5)	47(2)
C(29)	6928(7)	3709(6)	5493(4)	44(2)
C(30)	7246(6)	4604(6)	5617(4)	32(2)
C(31)	3912(7)	8055(5)	7529(3)	28(1)
C(32)	2716(6)	9005(5)	7540(3)	34(2)
C(33)	1206(7)	9204(5)	7113(3)	35(2)
C(34)	1222(10)	8898(6)	6403(4)	61(2)
C(35)	-137(12)	8999(7)	6029(5)	87(3)
C(36)	-1604(14)	9420(8)	6310(7)	91(4)

C(37)	-1653(9)	9764(7)	6987(7)	78(3)
C(38)	-279(8)	9682(6)	7403(5)	51(2)
C(39)	3062(6)	9719(5)	7951(3)	35(2)
C(40)	2089(8)	10809(6)	7860(4)	45(2)
C(41)	2515(10)	11479(7)	8231(4)	63(2)
C(42)	3888(10)	11115(8)	8704(5)	72(2)
C(43)	4837(10)	10042(9)	8801(5)	73(3)
C(44)	4476(8)	9374(7)	8425(4)	50(2)
O(46)	10617(13)	9082(9)	10001(7)	214(5)
C(46)	9124(14)	9718(13)	9508(10)	147(5)
N(1)	7898(5)	6405(4)	8595(3)	30(1)
N(2)	6642(4)	4745(4)	8787(2)	24(1)
N(3)	4865(5)	7252(4)	7563(3)	32(1)
P(2)	8104(2)	5667(1)	6640(1)	24(1)
Cu	6871(1)	6024(1)	7714(1)	28(1)
C(47)	8500(20)	10500(20)	9610(14)	235(11)

Anhang C Daten zur Strukturbestimmung von (Isocyanato-*N*)-(phenanthrolin)-(triphenylphosphan)-kupfer(I) [Cu(NCO)(phen)(PPh₃)] **25**

Kristalldaten: Summenformel: C₃₁H₂₃CuN₃OP; Molmasse: 548,03 g/mol; Meßtemperatur 293(2) K; Kristallgröße: 0,456 × 0,367 × 0,266 mm³; Kristallsystem: monoklin; Raumgruppe A2/n; Z = 8; *a* = 19,459(2) Å; *b* = 10,8001(15) Å; *c* = 24,649(3) Å; α = 90,0°; β = 104,509(16)°; γ = 90°; *V* = 5015,1(11) Å³; ρ_{ber} = 1,452 mg/m³; μ(Mo-Kα) = 0,965 mm⁻¹; Bestimmung der Gitterparameter: Meßbereich (Θ) 1,71-25,95°; Reflexe: 9816 gemessen, 4908 unabhängig (R_{int} 0,0212), 3976 beobachtet; Verfeinerung: wR₂ = 0,0863; R₁ = 0,0451; GooF 1,082; Zahl der verfeinerten Parameter: 426; Restelektronendichte: max. 0,304/min. -0,243 e Å⁻³.

Tabelle C Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter für [Cu(NCO)(phen)(PPh₃)]·

Atom	x	y	z	U(eq)
Cu(1)	185(1)	1470(1)	1057(1)	39(1)
P(1)	-915(1)	1286(1)	1134(1)	33(1)
C(1)	-1(1)	1927(2)	-244(1)	47(1)
C(2)	91(2)	2589(3)	-707(1)	57(1)
C(3)	453(2)	3682(3)	-624(1)	57(1)
C(4)	728(1)	4125(2)	-77(1)	47(1)
C(5)	1100(2)	5280(3)	53(1)	58(1)
C(6)	1358(1)	5655(2)	582(1)	58(1)
C(7)	1287(1)	4907(2)	1046(1)	47(1)
C(8)	1566(1)	5227(3)	1615(1)	55(1)
C(9)	1493(1)	4443(3)	2024(1)	54(1)
C(10)	1108(1)	3349(2)	1880(1)	46(1)
C(11)	916(1)	3779(2)	937(1)	38(1)
C(12)	624(1)	3384(2)	367(1)	38(1)
C(13)	-1291(1)	2505(2)	1489(1)	33(1)
C(14)	-898(1)	3574(2)	1661(1)	42(1)
C(15)	-1168(1)	4526(2)	1925(1)	48(1)
C(16)	-1836(1)	4431(2)	2017(1)	48(1)
C(17)	-2237(2)	3381(2)	1845(1)	49(1)
C(18)	-1966(1)	2417(2)	1591(1)	42(1)
C(19)	-1573(1)	1121(2)	463(1)	35(1)
C(20)	-2118(1)	1960(2)	261(1)	44(1)
C(21)	-2573(2)	1800(3)	-269(1)	58(1)
C(22)	-2488(2)	815(3)	-595(1)	62(1)
C(23)	-1947(2)	-22(3)	-404(1)	58(1)
C(24)	-1491(1)	133(3)	121(1)	50(1)
C(25)	-1057(1)	-91(2)	1528(1)	35(1)
C(26)	-1666(1)	-823(2)	1398(1)	44(1)
C(27)	-1740(2)	-1810(2)	1739(1)	52(1)
C(28)	-1214(2)	-2061(2)	2218(1)	53(1)
C(29)	-611(2)	-1342(2)	2348(1)	54(1)
C(30)	-524(1)	-375(2)	2003(1)	45(1)
C(31)	1239(1)	-670(2)	1495(1)	48(1)
N(1)	262(1)	2292(2)	283(1)	38(1)
N(2)	814(1)	3024(2)	1352(1)	39(1)

N(3)	838(1)	91(2)	1300(1)	54(1)
O(1)	1660(1)	-1460(2)	1689(1)	91(1)

Anhang D Daten zur Strukturbestimmung von [(*o*-Cyano-phenyl)cyanomethanido-C)](phenanthrolin)(triphenylphosphan)-kupfer(I) [Cu{C(H)CN(2-CN-C₆H₄)}(phen)(PPh₃)] **30**

Kristalldaten: Summenformel: C₃₉H₂₈CuN₄P; Molmasse: 647,16 g/mol; Meßtemperatur 220(2) K; Kristallsystem: monoklin; Raumgruppe C 1 c 1; Z = 4; *a* = 17,291(3) Å; *b* = 9,2401(13) Å; *c* = 22,501(3) Å; $\alpha = 90,0^\circ$; $\beta = 116,02(1)^\circ$; $\gamma = 90^\circ$; *V* = 3230,56(80) Å³; $\rho_{\text{ber}} = 1,331 \text{ mg/m}^3$.

Tabelle D Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter für [(*o*-Cyano)phenylcyanomethanido-C]-(phenanthrolin)(triphenylphosphan)-kupfer(I) [Cu{C(H)CN(2-CN-C₆H₄)}(phen)(PPh₃)]

Atom	x	y	z	Ueq
Cu1	0.00000	0.11697	0.00000	0.03989
P1	0.02816	0.02903	0.09796	0.03755
N1	0.07189	0.30558	0.00639	0.04676
N2	0.06373	0.05161	-0.05581	0.04522
N3	-0.14763	-0.07256	-0.14865	0.07909
N4	-0.18869	0.41319	0.00695	0.12443
C1	-0.05407	-0.06935	0.11202	0.04494
C2	-0.06880	-0.04906	0.16752	0.06606
C3	-0.13297	-0.12694	0.17487	0.08440
C4	-0.18065	-0.22611	0.12845	0.09117
C5	-0.16697	-0.24810	0.07364	0.08414
C6	-0.10387	-0.16868	0.06498	0.06515
C7	0.05553	0.17876	0.15711	0.04113
C8	-0.00830	0.28097	0.14627	0.05653
C9	0.00800	0.40054	0.18715	0.06999
C10	0.08823	0.42007	0.23854	0.07601
C11	0.15151	0.32076	0.24910	0.07388
C12	0.13634	0.19910	0.20871	0.05454
C13	0.12243	-0.08893	0.13313	0.04164
C14	0.18451	-0.07248	0.11014	0.05070
C15	0.25988	-0.15433	0.13714	0.06391
C16	0.27184	-0.25318	0.18552	0.06844
C17	0.21064	-0.27329	0.20778	0.07006
C18	0.13565	-0.19202	0.18175	0.05793
C19	0.07723	0.42901	0.03824	0.06123
C20	0.11867	0.55261	0.03036	0.07600
C21	0.15511	0.54706	-0.01174	0.07850
C22	0.15083	0.42121	-0.04703	0.06186
C23	0.18673	0.40440	-0.09349	0.07724
C24	0.18125	0.28010	-0.12501	0.07892
C25	0.13969	0.15546	-0.11475	0.06183
C26	0.13116	0.02311	-0.14700	0.07942
C27	0.09057	-0.09030	-0.13418	0.07767
C28	0.05765	-0.07112	-0.08763	0.05988
C29	0.10353	0.16574	-0.06930	0.04659
C30	0.10883	0.29949	-0.03587	0.04669
C31	-0.12525	0.15413	-0.07660	0.04541
C32	-0.13934	0.02895	-0.11673	0.05281
C33	-0.12043	0.29153	-0.10751	0.04632

C34	-0.13686	0.42468	-0.08435	0.06510
C35	-0.12697	0.55551	-0.10978	0.08567
C36	-0.10268	0.55981	-0.15914	0.10058
C37	-0.08829	0.43241	-0.18489	0.08865
C38	-0.09625	0.29797	-0.15898	0.06100
C39	-0.16624	0.41991	-0.03308	0.08341

Anhang E Daten zur Strukturbestimmung von (Dicyanomethanido-*N*)-(phenanthrolin)(triphenylphosphan)-kupfer(I) [Cu(NCC(H)CN)(phen)(PPh₃)] **32**

Kristalldaten: Summenformel: C₃₃H₂₄CuN₄P; Molmasse: 571,07 g/mol; Meßtemperatur 220(2) K; Kristallgröße: 0,30 × 0,19 × 0,11 mm³; Kristallsystem: monoklin; Raumgruppe P2₁/c; Z = 4; a = 16,635(2) Å; b = 9,139(2) Å; c = 18,417(3) Å; α = 90,0°; β = 97,923(16)°; γ = 90°; V = 2773,1(9) Å³; ρ_{ber} = 1,368 mg/m³; μ(Mo-Kα) = 0,875 mm⁻¹; Bestimmung der Gitterparameter: Meßbereich (Θ) 1,24-25,98°; Reflexe: 5635 gemessen, 5446 unabhängig (R_{int} 0,0932), 3203 beobachtet; Verfeinerung: wR₂ = 0,1220; R₁ = 0,1567; GooF 1,183; Zahl der verfeinerten Parameter: 356; Restelektronendichte: max. 0,532/min. -0,370 e Å⁻³.

Tabelle E Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter für (Dicyanomethanido-*N*)-(phenanthrolin)(triphenylphosphan)-kupfer(I) [Cu(NCC(H)CN)(phen)(PPh₃)]

Atom	x	y	z	U(eq)
Cu1	2118(1)	7696(1)	861(1)	41(1)
P1	3216(1)	6639(2)	566(1)	35(1)
N1	1080(3)	6554(5)	1053(2)	42(1)
N2	1272(2)	8530(5)	-4(2)	41(1)
N3	2185(3)	9110(5)	1685(3)	48(1)
N4	1877(6)	13332(8)	2772(4)	141(4)
C1	4166(3)	6893(6)	1190(3)	35(1)
C2	4256(3)	8172(6)	1599(3)	46(2)
C3	4998(4)	8434(8)	2036(3)	62(2)
C4	5614(3)	7443(8)	2088(3)	59(2)
C5	5520(3)	6153(8)	1697(3)	54(2)
C6	4790(3)	5889(7)	1246(3)	45(2)
C7	3204(3)	4646(6)	453(3)	35(1)
C8	3374(3)	3942(6)	-167(3)	47(2)
C9	3382(3)	2418(7)	-204(3)	56(2)
C10	3235(3)	1615(7)	386(4)	55(2)
C11	3065(3)	2288(7)	1016(3)	50(2)
C12	3040(3)	3806(6)	1049(3)	44(2)
C13	3478(3)	7311(6)	-307(3)	39(1)
C14	4246(3)	7788(7)	-410(3)	56(2)
C15	4390(4)	8309(8)	-1083(4)	70(2)
C16	3766(4)	8401(8)	-1661(3)	67(2)
C17	3011(4)	7928(6)	-1568(3)	54(2)
C18	2856(3)	7395(6)	-904(3)	42(1)
C19	982(4)	5645(7)	1585(3)	57(2)
C20	233(4)	5013(8)	1677(4)	70(2)
C21	-429(4)	5338(8)	1176(4)	67(2)
C22	-354(4)	6302(7)	592(4)	54(2)
C23	-1018(4)	6678(8)	44(4)	71(2)
C24	-903(3)	7617(9)	-496(4)	72(2)
C25	-140(3)	8282(7)	-543(3)	53(2)
C26	-2(4)	9285(8)	-1086(4)	70(2)
C27	747(4)	9880(7)	-1085(4)	62(2)
C28	1368(3)	9486(7)	-526(3)	49(2)

C29	525(3)	7923(6)	-5(3)	41(1)
C30	417(3)	6893(6)	561(3)	43(2)
C31	2198(3)	9824(6)	2199(3)	40(1)
C32	2221(4)	10678(8)	2817(3)	54(2)
C33	2032(4)	12139(9)	2792(4)	68(2)

Anhang F Daten zur Strukturbestimmung des Tetrahydrofuranaddukts des Tris(phenanthrolin)-zink(II)-bis(dicyanomethanat) $[\text{Zn}(\text{phen})_3]^{2+}[\text{NCCHCN}]_2 \cdot \text{L}$ (L = THF) **34**

Kristalldaten: Summenformel: $\text{C}_{46}\text{H}_{34}\text{N}_{10}\text{OZn}$; Molmasse: 808,24 g/mol; Meßtemperatur 220(2) K; Kristallgröße: $0,19 \times 0,15 \times 0,50 \text{ mm}^3$ Kristallsystem: monoklin; Raumgruppe $\text{P2}_1/\text{n}$; $Z = 4$; $a = 11,1486(19) \text{ \AA}$; $b = 14,709(2) \text{ \AA}$; $c = 23,985(5) \text{ \AA}$; $\alpha = 90,0^\circ$; $\beta = 98,51(2)^\circ$; $\gamma = 90^\circ$; $V = 3890,0(11) \text{ \AA}^3$; $\rho_{\text{ber}} = 1,366 \text{ g/cm}^3$; $\mu(\text{Mo-K}\alpha) = 0,682 \text{ mm}^{-1}$; Bestimmung der Gitterparameter: Meßbereich (Θ) $1,92\text{-}26,07^\circ$; Reflexe: 27112 gemessen, 7601 unabhängig ($R_{\text{int}} 0,0865$); Verfeinerung: $wR_2 = 0,1117$; $R_1 = 0,1011$; GooF 0,932; Zahl der verfeinerten Parameter: 653; Restelektronendichte: max. $0,504/\text{min. } -0,307 \text{ e \AA}^{-3}$.

Tabelle F Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter für das Tetrahydrofuranaddukt des Tris(phenanthrolin)zink(II)-bis(dicyanomethanat) $[\text{Zn}(\text{phen})_3]^{2+}[\text{NCCHCN}]_2 \cdot \text{L}$ (L = THF)

Atom	x	y	z	U(eq)
C(1)	3562(3)	1145(3)	9152(2)	34(1)
C(2)	2987(3)	343(3)	9262(2)	38(1)
C(3)	3639(3)	-437(3)	9342(1)	36(1)
C(4)	4893(3)	-422(2)	9318(1)	30(1)
C(5)	5646(4)	-1208(3)	9394(1)	37(1)
C(6)	6849(4)	-1159(3)	9372(2)	39(1)
C(7)	7403(3)	-314(2)	9263(1)	34(1)
C(8)	8643(4)	-220(3)	9229(2)	49(1)
C(9)	9093(4)	605(3)	9124(2)	56(1)
C(10)	8326(3)	1353(3)	9061(2)	44(1)
C(11)	6688(3)	472(2)	9185(1)	28(1)
C(12)	5407(3)	415(2)	9209(1)	27(1)
C(13)	6934(3)	2837(3)	10175(2)	36(1)
C(14)	6930(4)	3197(3)	10713(2)	41(1)
C(15)	5946(4)	3668(3)	10826(2)	42(1)
C(16)	4963(3)	3814(2)	10398(1)	33(1)
C(17)	3887(4)	4310(3)	10475(2)	45(1)
C(18)	2987(4)	4458(3)	10043(2)	42(1)
C(19)	3073(3)	4125(2)	9487(2)	32(1)
C(20)	2185(4)	4296(3)	9018(2)	42(1)
C(21)	2328(4)	3954(3)	8500(2)	45(1)
C(22)	3346(3)	3438(3)	8450(2)	40(1)
C(23)	4082(3)	3610(2)	9399(1)	28(1)
C(24)	5043(3)	3449(2)	9864(1)	28(1)
C(25)	4667(4)	1471(3)	7746(2)	37(1)
C(26)	4577(4)	1309(3)	7169(2)	44(1)
C(27)	5317(4)	1768(3)	6868(2)	47(1)
C(28)	6149(3)	2397(3)	7136(1)	39(1)
C(29)	6970(4)	2906(3)	6853(2)	55(1)
C(30)	7765(4)	3484(3)	7131(2)	59(1)
C(31)	7820(4)	3637(3)	7727(2)	44(1)
C(32)	8633(4)	4236(3)	8040(2)	56(1)
C(33)	8627(4)	4345(3)	8606(2)	53(1)
C(34)	7810(4)	3837(2)	8871(2)	42(1)

C(35)	7018(3)	3155(2)	8021(1)	32(1)
C(36)	6180(3)	2527(2)	7719(1)	31(1)
C(37)	2516(4)	-1726(3)	8112(2)	52(1)
C(38)	1673(4)	-1481(3)	8453(2)	45(1)
C(39)	3427(4)	-1130(3)	7994(2)	47(1)
C(40)	10180(4)	2611(3)	10170(2)	50(1)
C(41)	9918(3)	3483(3)	10326(2)	43(1)
C(42)	10744(3)	2438(3)	9703(2)	51(1)
O	1036(10)	499(8)	7568(6)	233(5)
C(44)	1171(8)	1289(6)	7332(4)	116(3)
C(45)	54(12)	1736(7)	7478(8)	168(5)
C(46)	-895(10)	1074(8)	7318(9)	188(8)
C(43A)	-610(40)	1380(20)	7684(12)	70(10)
C(44A)	620(30)	1130(20)	7850(13)	83(8)
C(45A)	-220(30)	430(30)	7728(14)	86(10)
C(46A)	110(20)	125(15)	7452(8)	26(4)
OA	15(16)	572(11)	6964(7)	55(4)
C(43)	-382(15)	226(13)	7219(13)	260(12)
N(1)	4744(2)	1196(2)	9126(1)	29(1)
N(2)	7146(2)	1304(2)	9084(1)	32(1)
N(3)	6012(2)	2951(2)	9757(1)	30(1)
N(4)	4215(3)	3261(2)	8884(1)	31(1)
N(5)	5433(2)	2061(2)	8019(1)	30(1)
N(6)	7020(2)	3259(2)	8587(1)	33(1)
N(7)	977(3)	-1312(3)	8750(2)	64(1)
N(8)	4183(4)	-658(3)	7883(2)	58(1)
N(9)	9660(4)	4188(3)	10477(2)	61(1)
N(10)	11202(3)	2257(3)	9315(2)	72(1)
Zn(1)	5763(1)	2361(1)	8917(1)	29(1)

Anhang G Daten zur Strukturbestimmung von (Cyano)(phenanthrolin)(triphenylphosphan)-kupfer(I) [Cu(CN)(phen)(PPh₃)]

Kristalldaten: Summenformel: C₃₁H₂₃CuN₃P; Molmasse: 532,06 g/mol; Meßtemperatur 293(2) K; Kristallsystem: triklin; Raumgruppe P-1, Z = 2; $a = 8,461(5) \text{ \AA}$; $b = 9,322(4) \text{ \AA}$; $c = 17,853(5) \text{ \AA}$; $\alpha = 78,50(3)^\circ$; $\beta = 77,87(4)^\circ$; $\gamma = 69,75(4)^\circ$; $V = 1279,2(10) \text{ \AA}^3$; $\rho_{\text{ber}} = 1,381 \text{ g/cm}^3$; $\mu(\text{Mo-K}\alpha) = 0,941 \text{ mm}^{-1}$; Bestimmung der Gitterparameter: Meßbereich (Θ) 2,35-25,00°; Reflexe: 6565 gemessen, 4490 unabhängig ($R_{\text{int}} 0,0495$); Verfeinerung: $wR_2 = 0,1021$; $R_1 = 0,1057$; GooF 1,093; Zahl der verfeinerten Parameter: 418; Restelektronendichte: max. 0,369/min. -0,282 e \AA^{-3} .

Tabelle G Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter für (Cyano)(phenanthrolin)(triphenylphosphan)-kupfer(I) [Cu(CN)(phen)(PPh₃)]

Atom	x	y	z	U(eq)
C(1)	-476(7)	3997(6)	4370(3)	59(2)
C(2)	-1536(8)	3947(7)	5073(3)	69(2)
C(3)	-1117(7)	2693(6)	5617(3)	56(1)
C(4)	367(5)	1455(5)	5452(2)	42(1)
C(5)	888(7)	93(6)	5983(3)	52(1)
C(6)	2301(7)	-1068(6)	5794(3)	54(1)
C(7)	3352(6)	-958(5)	5052(3)	44(1)
C(8)	4824(7)	-2140(6)	4824(3)	62(2)
C(9)	5740(7)	-1950(6)	4114(3)	61(2)
C(10)	5224(6)	-572(6)	3625(3)	52(1)
C(11)	2873(5)	372(5)	4516(2)	35(1)
C(12)	1355(5)	1604(5)	4715(2)	33(1)
C(13)	1579(6)	1018(5)	1983(2)	39(1)
C(14)	2688(7)	-440(6)	2183(3)	49(1)
C(15)	2286(8)	-1745(6)	2159(3)	58(1)
C(16)	789(9)	-1619(7)	1951(3)	70(2)
C(17)	-337(9)	-187(8)	1751(4)	76(2)
C(18)	61(8)	1135(7)	1768(3)	64(2)
C(19)	432(5)	4326(5)	1727(2)	37(1)
C(20)	509(6)	5152(5)	997(3)	45(1)
C(21)	-829(7)	6423(6)	783(3)	56(1)
C(22)	-2291(7)	6869(7)	1300(3)	60(2)
C(23)	-2423(7)	6058(7)	2025(3)	61(2)
C(24)	-1075(7)	4798(6)	2243(3)	53(1)
C(25)	3950(6)	2638(5)	1277(2)	39(1)
C(26)	4256(7)	1853(6)	659(3)	56(1)
C(27)	5611(8)	1876(7)	75(3)	69(2)
C(28)	6679(7)	2667(7)	100(3)	62(2)
C(29)	6399(7)	3458(7)	711(3)	61(2)
C(30)	5038(7)	3435(6)	1298(3)	50(1)
C(31)	4074(6)	4110(5)	3281(2)	42(1)
N(1)	928(5)	2868(4)	4175(2)	41(1)
N(2)	3817(4)	572(4)	3813(2)	39(1)
N(3)	4805(6)	4865(5)	3387(2)	64(1)
P	2178(2)	2679(1)	2069(1)	38(1)
Cu	2819(1)	2787(1)	3198(1)	45(1)

EIDESSTATTLICHE ERKLÄRUNG

Ich erkläre hiermit, die vorliegende Dissertationsschrift selbständig und nur unter Verwendung der angegebenen Quellen und Hilfsmittel angefertigt zu haben.

Die Arbeit wurde bisher an keiner weiteren Hochschule oder Universität zur Promotion eingereicht.

Halle, den 29.05.2001

Lebenslauf

Name: Rjabova
Vorname: Viktorija
Geburtstag: 09. Mai 1969
Geburtsort: Riga (Lettland)
Familienzustand: verheiratet

Schulbildung: IX/1976 bis VI/1986 Besuch der Oberschule in Riga

Praktikum: VII/1986 bis VIII/1987 Lettisches Institut für Organische Chemie, Riga

Studium: IX/1987 bis VI/1993 Chemiestudium an der Lettischen Universität Riga
Abschluß: Diplom-Chemikerin

Berufstätigkeit: VII/1993 bis X/1997 Wissenschaftliche Mitarbeiterin im Lettischen Institut für Organische Chemie, Riga

Promotion: ab XI/1997 Promotionsstudium an der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg
Anfertigung der Dissertation zum Thema:
„Einfluss der Struktur CH-acider Nitrile auf die elektrochemische Synthese von Organometallkomplexen des Kupfers und Zinks“

Danksagung

Meinem sehr verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. W. Schäfer, danke ich an dieser Stelle für die Überlassung des interessanten Themas, für die in jeder Hinsicht gewährte Unterstützung und vielen anregenden Diskussionen bei der Anfertigung der Arbeit.

Zu tiefstem Dank bin ich Frau B. Martin, Herrn Dr. T. Schelenz, Herrn Dr. M. Günther und Herrn Dr. J. Klunker für die stets gewährte Hilfe, Diskussionsbereitschaft und das sehr angenehme Arbeitsklima in der Arbeitsgruppe verpflichtet.

Für die Röntgenstrukturuntersuchungen der Substanzen 24a, 25, 30 und 32 danke ich Herrn Prof. Dr. H. Hartung, Frau Dr. U. Baumeister und Frau Dr. A. Stettler. Die Röntgenstrukturuntersuchungen der Substanzen 24b, 35, $[\text{Cu}(\text{CN})(\text{phen})(\text{PPh}_3)]$ und $[\text{Zn}(\text{NC})_2(\text{phen})_2]$ wurden von Herrn Dr. Ch. Wagner ausgeführt, dem ich ebenfalls dafür danke.

Dank gebührt auch Herrn Doz. Dr. H. Bögel, Herrn Dr. K. Nordhoff und Herrn Dr. E. Russanow für die Quantenchemischen Berechnungen.

Frau Dr. M. Plass und Frau I. Schaller danke ich für die schwingungsspektroskopischen Untersuchungen. Für die Aufnahme der NMR-Spektren danke ich Frau Dipl.-Ing. R. Mühlpfordt, Frau Dipl.-Ing. A. Peters und Frau Dipl.-Ing. R. Flächsenhaar. Für die Anfertigung der Elementaranalysen danke ich Frau Hoffmann. Für die MS- und GC-MS-Untersuchungen danke ich Frau E. Leißring.

Besonderer Dank gilt an dieser Stelle meiner Mutter, meinem Ehemann und meinem Bruder, die durch ihre Unterstützung großen Anteil an der vorliegenden Arbeit haben und mir stets ein Rückhalt waren.