

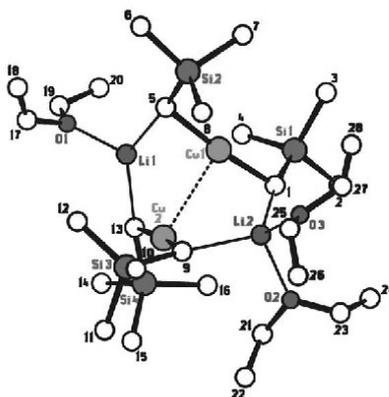


Carsten Auel (Autor)

NMR-spektroskopische Untersuchungen zur Aufklärung der Struktur/Reaktivitäts-Beziehungen bei Lithium-at-Komplexen von Kupfer und Iod

Carsten Auel

NMR-spektroskopische Untersuchungen zur
Aufklärung der Struktur/Reaktivitäts-Beziehungen
bei Lithium-at-Komplexen von Kupfer und Iod



Cuvillier Verlag Göttingen

<https://cuvillier.de/de/shop/publications/3486>

Copyright:

Cuvillier Verlag, Inhaberin Annette Jentzsch-Cuvillier, Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen,
Germany

Telefon: +49 (0)551 54724-0, E-Mail: info@cuvillier.de, Website: <https://cuvillier.de>

1 Einleitung

1.1 Die Geschichte der Organokupfer-Chemie

Reaktionen zur Knüpfung von neuen C-C-Bindungen gehören zu den wichtigsten Umsetzungen in der organischen Synthese. Meistens wird bei solchen Reaktionen eine elektronenarme Verbindung (Elektrophil) mit einem elektronenreichen Teilchen (Nukleophil) umgesetzt.^[1] Metallorganische Reagenzien, wie z. B. Organokupferverbindungen oder Cuprate, besitzen aufgrund der kleineren Elektronegativität des Metalls gegenüber dem Kohlenstoffatom eine negative Partialladung auf dem organischen Rest (*Abb. 1.1*). Sie fungieren daher in solchen Reaktionen als Nukleophil. Als Elektrophile werden hier u. a. α,β -ungesättigte Carbonylverbindungen („Michael-Akzeptoren“) und Halogenverbindungen eingesetzt.

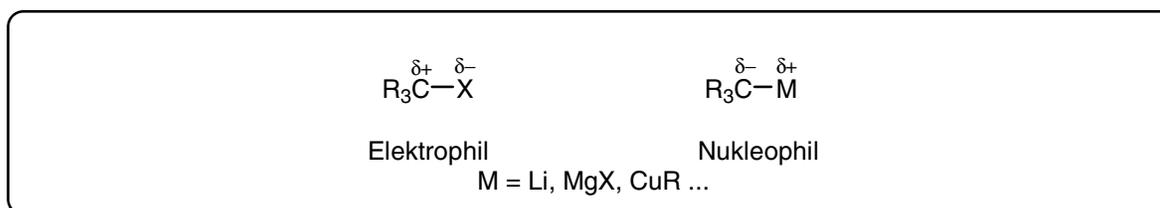


Abbildung 1.1: Polarität von organischen Halogenverbindungen und metallorganischen Reagenzien

Obwohl die Entwicklungsgeschichte der Organokupferreagenzien im Vergleich zu der von Organozink- und Organoquecksilberverbindungen relativ jung ist, nehmen die ersteren heute in der organischen Synthese eine herausragende Stellung ein.

Die Darstellung der ersten Organokupferverbindung erfolgte 1923, als es REICH gelang aus einem schon seit 1899 bekannten Grignard-Reagenz, nämlich Phenylmagnesiumbromid, und Kupfer(I)-iodid Phenylkupfer herzustellen (*Abb. 1.2*).^[2]

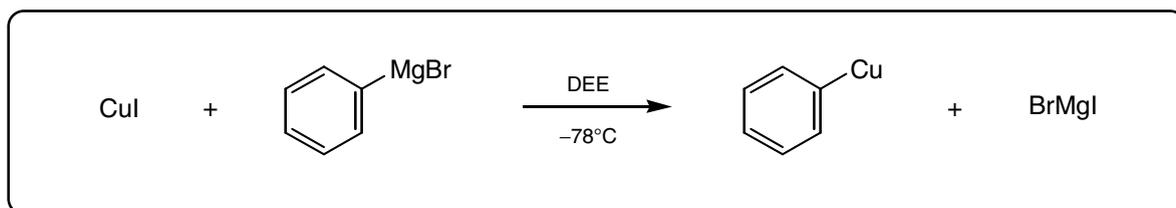


Abbildung 1.2: Darstellung von Phenylkupfer aus Kupfer(I)-iodid und Phenylmagnesiumbromid

Bis zu diesem Zeitpunkt waren alle Versuche, Organokupferverbindungen durch Transmetallierung mit Diethylzink oder Diethylquecksilber herzustellen, gescheitert. In den Jahren darauf war es dann vor allem GILMAN, der die Reaktivität dieser neuen Kupferverbindungen gegenüber funktionellen Gruppen untersucht hat.^[3] Ihm gelang die Darstellung von analogen Silberverbindungen sowie Ethylkupfer, was ihm ermöglichte, erste Vergleiche in Bezug auf Reaktivität und Stabilität dieser Verbindungen anzustellen. Dabei stellte er u. a. fest, daß die Arylverbindungen in isolierter Form in inerter Atmosphäre einige Stunden haltbar waren, die Alkylverbindungen sich jedoch oberhalb -20°C explosiv zersetzten.

1941 wurde von KHARASH entdeckt, daß sich die schlechte Regioselektivität der Addition von Methylmagnesiumbromid an Enone durch Zugabe von katalytischen Mengen Kupfer(I)-chlorid deutlich zugunsten der 1,4-Addition steigern läßt (Abb. 1.3).^[4]

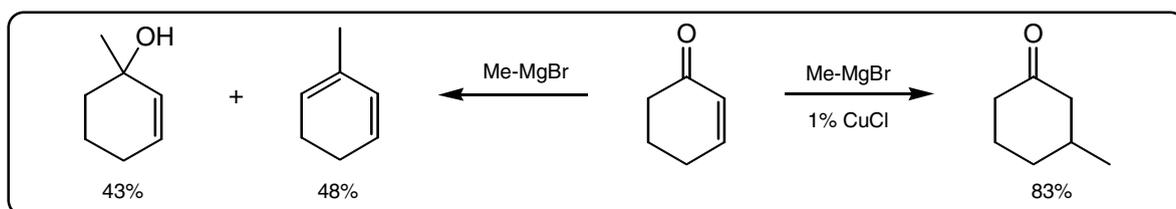


Abbildung 1.3: Änderung der Regioselektivität bei der Addition von Methylmagnesiumbromid an 2-Cyclohexenon durch Zugabe von Kupfer(I)-chlorid

Im Jahre 1952 gelang es wiederum GILMAN, das erste „Cuprat“ zu synthetisieren. Er beobachtete, daß sich das schwerlösliche, gelbe Methylkupfer durch Zugabe eines zweiten Äquivalents Methyllithium wieder auflösen läßt (Abb. 1.4).^[5] Dabei entstand eine klare, farblose Lösung.

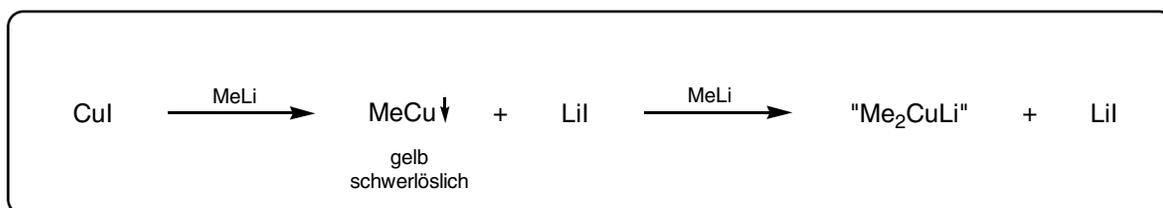


Abbildung 1.4: Darstellung von Methylkupfer und des ersten „Gilman-Cuprats“

Daraufhin entwickelte sich in den sechziger Jahren eine Chemie verschiedenster Alkyl- und Arylkupfer-Komplexe.^[6] Es wurde vor allem versucht eine einfache Zugangsmöglichkeit zu reineren Kupferorganyle zu finden, denn die nach der Darstellungsmethode von GILMAN hergestellten Reagenzien enthielten stets einige Prozent an Lithium- bzw. Magnesiumhalogenid. Das Arbeiten auf diesem Gebiet erforderte jedoch höchsten experimentellen Aufwand, weil die meisten Organokupferverbindungen den Ansprüchen an Stabilität und Reaktivität nicht genügten. Das breite Interesse wandte sich daher mehr den von Gilman entdeckten Cupratlösungen zu, weil diese leicht herzustellen waren und eine beachtliche Stabilität bei gleichzeitig hoher Reaktivität aufwiesen.

1.2 Die Welt der Organocuprate

Mittlerweile haben sich viele verschiedene Synthesewege für Organocuprate etabliert. Bei einigen davon finden Grignard- und Organozinkverbindungen Verwendung, vor allem in der organischen Synthesechemie, wenn die Cupratreagenzien nur „in situ“ erzeugt werden. An dieser Stelle soll nur die Synthese aus Organolithiumverbindungen diskutiert werden, da dies heute auch die gängigste Methode zur Darstellung von Organocupraten ist.

1.2.1 Homo-Cuprate („GILMAN-Cuprate“)

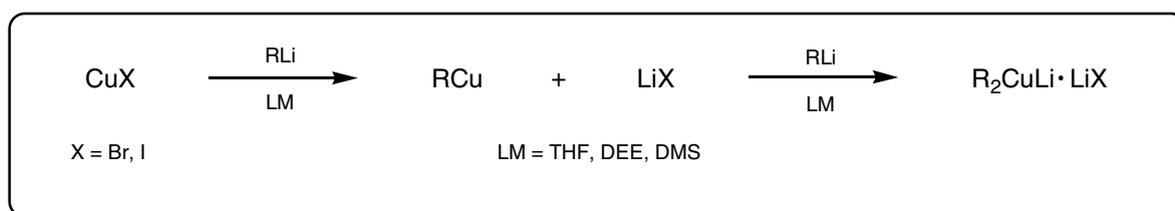


Abbildung 1.5: Darstellung von Homo- oder GILMAN-Cupraten

Homo-Cuprate stellen die einfachste Art von Organocupraten dar. Nach ihrem Entdecker werden sie auch als GILMAN-Cuprate bezeichnet. Sie kennzeichnen sich dadurch, daß zwei identische Reste R mit einem Kohlenstoffatom an das Kupferzentrum gebunden sind. Bei der Umsetzung von Kupfer(I)-bromid oder Kupfer(I)-iodid mit zwei Äquivalenten einer Organolithiumverbindung RLi entsteht zunächst RCu, welches mit dem zweiten Äquivalent RLi wieder in Lösung geht und das Homo-Cuprat R₂CuLi bildet (Abb. 1.5). Dieses enthält, bedingt durch den Reaktionsweg, immer eine Formeleinheit Lithiumsalz, was allgemein durch die Schreibweise R₂CuLi · LiX gekennzeichnet wird. Will man sog. salzfreie Homo-Cuprate erhalten, so kann man nach der ersten Stufe das gelöste Lithiumsalz von dem meist schwerlöslichen RCu abtrennen und so salzfreies RCu erhalten, welches dann in das salzfreie GILMAN-Cuprat überführt wird.^[5]