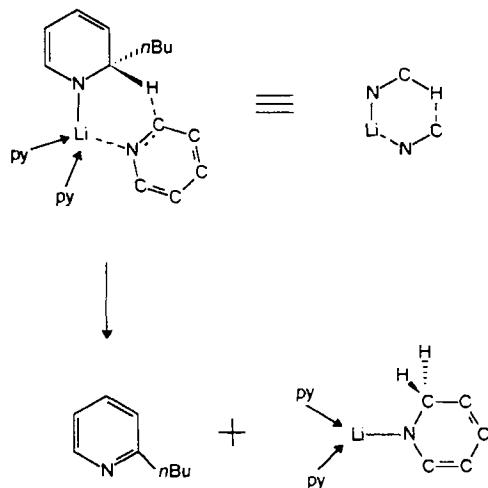


Obwohl die zentralen N-Atome (N1, N2) die Lithiumzentren verbrücken, sind deren Bindungen zu den Lithiumzentren mit 2.069 Å (Mittelwert) etwas kürzer als die Li-N-Bindungen zu den terminalen Pyridinmolekülen (Mittelwert 2.098 Å), was die anionische Natur der zentralen Pyridinliganden widerspiegelt. Ihre Geometrien stimmen mit denen von 1,4-Dihydropyridyl-Anionen überein, wie durch Vergleich mit der Struktur von Bis(1,4-dihydro-1-pyridyl)bis(pyridin)zink(II)<sup>[8]</sup>, das auch neutrale, terminal gebundene Pyridinliganden enthält, deutlich wird. Ebenso wird dies durch die Positionen der Doppelbindungen unterstützt (C24-C25, C21-C22 und C11-C12, C14-C15), die eindeutig anhand der Bindungslängenalternanzen zugeordnet werden können (siehe auch Legende zu Abb. 1). Aus der in Lösung vorliegenden Mischung aus 1,2-Dihydro- und 1,4-Dihydropyridyl-Anionen kristallisiert in **2** letztere bevorzugt aus.

Eine mögliche Erklärung für die Bildung von **2** liefert der intramolekulare Mechanismus, der in Schema 1 illustriert ist.



Schema 1. Postulierter Mechanismus der Synthese von Bis(pyridin)(dihydro-pyridyl- $\kappa$ ,  $\nu$ )lithium. py = Pyridin.

Das sich nähernde, „überschüssige“ Pyridinmolekül koordiniert an das Lithiumzentrum, wobei sich ein sechsgliedriges cyclisches Intermediat aufbaut. Es findet ein Hydridtransfer zu einem der elektronenarmen C-Atome des Pyridinmoleküls statt, der von dem elektronenliefernden 2-Butylsubstituenten in **1** unterstützt wird. Daher wird während der formal ablaufenden Reduktion kein Lithiumhydrid gebildet. **2** könnte einer ähnlichen Eliminierung unterliegen, die Abwesenheit einer elektronenliefernden Gruppe in 2-Position – an der sich zwei H-Atome befinden – macht diese aber ungünstig, weshalb **2** stabiler ist als **1**.

## Experimentelles

**2:** Die Synthese wurde in einem Schlenkrohr und unter Argon durchgeführt.  $n$ BuLi (10 mmol in Hexan) wurde zu gekühltem Pyridin (30 mmol) gegeben. Beim Erwärmen auf Raumtemperatur bildete sich ein orangefarbener Niederschlag, der durch weiteres Erwärmen gelöst werden konnte. Anschließend wurde weiteres Pyridin (40 mmol) gegeben. Beim weiteren Erwärmen der Reaktionslösung im Wasserbad (50 °C) bildeten sich transparente, orangefarbene Kristalle von **2**. Beendigung der Elementaranalyse für C, H, Li und N. Zur röntgenographischen Datensammlung wurden taugliche Einkristalle unter Öl montiert.

Eingegangen am 12. Oktober,

veränderte Fassung am 27. Dezember 1995 [Z 8467]

**Stichworte:** Dihydropyridine · Heterocyclen · Hydridtransfer · Lithiumverbindungen · Strukturaufklärung

- [1] K. Ziegler, H. Zeiser, *Chem. Ber.* **1930**, *63*, 1847; B. J. Wakefield, „Organolithium Methods“, Academic Press, London, **1988**, S. 58–62.
- [2] a) D. Barr, R. Snaith, R. E. Mulvey, D. Reed, *Polyhedron* **1988**, *7*, 665; b) D. R. Armstrong, R. E. Mulvey, D. Barr, R. Snaith, D. Reed, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *350*, 191.
- [3] Ausbeute der ersten isolierten Fraktion (ohne vorheriges Abkühlen unter Raumtemperatur, bezogen auf eingesetztes  $n$ BuLi) 85%; ab 90 °C Zersetzung. Die Elementaranalyse für C, H, Li, N ergab die Summenformel  $C_{30}H_{32}Li_2N_6$ .
- [4]  $^1$ H-NMR-Spektrum (400 MHz,  $[D_6]$ Benzol, 300 K, TMS) 1,2-Dihydro-Ligand:  $\delta = 4.28$  (*HH*, *HH*, 2 H, d), 4.77 (*HZ*, 1 H, m), 6.76 (*HZ*, 1 H, m), 5.56 (*HZ*, 1 H, td), 7.36 (*HH*, 1 H, dm); 1,4-Dihydro-Ligand:  $\delta = 6.68$  (*H1*, *H5*, 2 H, dm), 4.61 (*H2*, *H4*, 2 H, m), 4.16 (*H3*, *H7*, 2 H, m); neutrale Pyridinliganden:  $\delta = 6.63$   $\beta$ H, 8 H, m), 6.89 ( $\gamma$ H, 4 H, m), 8.77 ( $\alpha$ H, 8 H, m).
- [5] P. T. Lansbury, J. O. Peterson, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 2236.
- [6] Strukturanalyse von **2**:  $C_{30}H_{32}Li_2N_6$ ,  $M_r = 490.5$ , orthorhombisch,  $Pna2_1$ ,  $a = 17.808(4)$ ,  $b = 10.849(2)$ ,  $c = 14.579(3)$  Å,  $V = 2816.6(10)$  Å $^3$ ,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{rel.}} = 1.157$  g cm $^{-3}$ ,  $\lambda(Cu_{K\alpha}) = 1.54184$  Å,  $\mu = 0.535$  mm $^{-1}$ ,  $F(000) = 1040$ . Die Datensammlung wurde auf einem Stoe-Siemens-Diffraktometer mit einem Oxford-Cryostream-cooler bei 160 K an einem Kristall der Größe  $0.8 \times 0.6 \times 0.5$  mm $^3$  durchgeführt. Strukturlösung mit Direkten Methoden. Full-matrix-least-squares-Verfeinerung gegen  $F^2$ , 2693 Reflexe, davon 2611 unabhängige ( $R_{\text{int.}} = 0.0147$ ), 435 verfeinerte Parameter,  $wR2 = [\sum (w(F^2 - F_c^2)^2) / \sum (w(F_c^2)^2)]^{0.5} = 0.1958$ , konventionelles  $R = 0.0598$  für  $F$ -Werte von 2030 Reflexen mit  $F^2 > 2\sigma(F^2)$ ,  $GOF = 1.052$  für  $F^2$ , Restelektronendichte max/min 0.229/–0.168 e Å $^{-3}$ . Zweifache Orientierungsfehlordnung konnte aufgelöst und für zwei terminale Pyridinliganden mit Besetzungszahlen von 0.771/0.229(8) und 0.52/0.48(2) verfeinert werden. Relativ hohe Auslenkungsparameter für viele der Kohlenstoffatome weisen auf mögliche weitere Fehlordnungen der Liganden hin. Einschränkungen für ähnliche Geometrien und für Auslenkungsparameter wurden auf die terminalen Liganden angewendet, um die Verfeinerung der fehlgeordneten Liganden zu unterstützen. Die Brückenzentren wurden frei verfeinert. H-Atome wurden positioniert und als „riding“ behandelt. Alle anderen Atome wurden anisotrop verfeinert. Die absolute Struktur konnte nicht verlässlich bestimmt werden. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no. CCDC-170-4“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, CB2 1EZ (Telefax: Int. + 1223/336 033; E-mail: teched@chemcrys.cam.ac.uk).
- [7] W. Clegg, L. Horsburgh, F. M. Mackenzie, R. E. Mulvey, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 2011.
- [8] A. L. Spek, *Cryst. Struct. Comm.* **1982**, *11*, 1621. Eine verwandte Struktur eines Lithiobenzochinolinderivats ist beschrieben worden: W. N. Setzer, P. von R. Schleyer, W. Mahdi, H. Dietrich, *Tetrahedron* **1988**, *44*, 3339.

## Chlortetraoxid\*\*

Hinrich Grothe und Helge Willner\*

Bisher blieben für das  $\text{ClO}_4$ -Radikal – eins der einfachsten Chloroxide  $\text{ClO}_x$  ( $x = 1$ –4) – eindeutige Existenznachweise aus, obwohl es in mehreren Reaktionen als reaktive Zwischenstufe postuliert wird und als binäre Verbindung von fundamentaler Bedeutung ist. So ist  $\text{ClO}_4$  wahrscheinlich Zwischenprodukt sowohl bei der photochemischen Bildung von  $\text{Cl}_2\text{O}_7$  aus  $\text{Cl}_2$  und  $\text{O}_3$ <sup>[1]</sup> als auch beim thermischen Zerfall von  $\text{Cl}_2\text{O}_8$ <sup>[2]</sup> bzw.  $\text{Cl}_2\text{O}_7$ <sup>[3]</sup> und bei der anodischen Oxidation von  $\text{ClO}_4^-$ -Ionen<sup>[4]</sup>. Ein Hinweis auf die Existenz von  $\text{ClO}_4$  ergab sich aus ESR-Messungen an  $\text{KClO}_4$ -Kristallen, die Röntgenstrahlung ausgesetzt wurden<sup>[5]</sup>, wobei bis heute die Zuordnung und Analyse der ESR-Signale strittig ist<sup>[6, 7]</sup>. Die Bildungsenthalpie für das endotherme  $\text{ClO}_4$ , abgeleitet aus massenspektrometrischen und kinetischen Messungen an  $\text{Cl}_2\text{O}_7^-$ , beträgt 200–270 kJ mol $^{-1}$ <sup>[8, 9]</sup>.

[\*] Prof. Dr. H. Willner, Dipl.-Chem. H. Grothe  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Callinstraße 9, D-30167 Hannover  
Telefax: Int. + 511/762-3006

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie mit Sachmitteln gefördert.

Die erfolgreiche Synthese und der spektroskopische Nachweis von  $\text{ClO}_3$  durch die Vakuum-Thermolyse von  $\text{ClOClO}_3$  mit nachfolgender Matrixisolation<sup>[10]</sup> haben uns veranlaßt, auf dieselbe Weise  $\text{ClO}_4$  zu erzeugen. Dazu wurden  $\text{Cl}_2\text{O}_6$  oder  $\text{Cl}_2\text{O}_7$  in einem U-Rohr so temperiert ( $-35$  bzw.  $-105^\circ\text{C}$ ), daß sich ein Partialdruck von  $10^{-3}$  mbar einstellte und nach Überleiten von Neon oder Argon eine Mischung aus Edukt und Edelgas im Verhältnis von ca. 1:500 vorlag. Die Thermolyse dieses Gasstroms erfolgte bei  $230$  bzw.  $410^\circ\text{C}$  an der Öffnung der Aufdampfdüse. Unter diesen Bedingungen zerfallen innerhalb von wenigen Millisekunden 95% der Moleküle. Der Aufbau der Vakuum-Thermolyse und der Matrixisolationsapparatur ist an anderer Stelle beschrieben<sup>[11]</sup>. Von den matrixisierten Thermolyseprodukten wurden IR- und UV/Vis-Spektren aufgenommen und der Anteil an zerfallenem Edukt durch Vergleich mit Referenzspektren der matrixisierten Ausgangsverbindungen ermittelt. Bei insgesamt 25 Experimenten fanden sich im IR-Spektrum der Thermolyseprodukte von  $\text{Cl}_2\text{O}_6$  bzw.  $\text{Cl}_2\text{O}_7$  reproduzierbar fünf neue Banden eines unbekannten Chloroxids, die in Tabelle 1 aufgelistet und in Abbildung 1 wiedergegeben sind. Bemerkenswert an diesen Banden sind die teilweise großen Halbwertsbreiten von bis zu  $10 \text{ cm}^{-1}$ , die das  $^{35/37}\text{Cl}$ -Isotopenmuster, typisch für eine Verbindung mit nur einem Cl-Atom, nur schwer erkennen lassen. Da die relativen Intensitäten der Banden bei allen Experimenten gleich waren und nach Photolyse der Matrix (Wolfram-Halogen-Lampe mit Kantenfilter,  $\lambda > 495 \text{ nm}$ ) gleichmäßig abnahmen, lassen sie sich nur einer Verbindung zuordnen. Als einziges Photolyseprodukt konnte

Tabelle 1. Wellenzahlen  $\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}]$ , in Klammern Intensitäten der Grundschwingungen von  $\text{ClO}_4$ ,  $\text{ClO}_3\text{F}$  und dem  $\text{SO}_3\text{F}$ -Radikal.

$^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}_4$ [b]	$^{35}\text{Cl}^{18}\text{O}_4$ [b]	$\text{ClO}_3\text{F}$ [c]	$\text{SO}_3\text{F}$ [d]	Zuordnung [a] $\text{XO}_3\text{Y}$
1234 (s)	1196 (s)	1315.6 (vs)	1177.4 (m)	$v_4(e) = v_{as}(\text{XO})$
1161 (vs)	1118 (vs)	1062.3 (m)	1053.0 (s)	$v_1(a_1) = v_s(\text{XO})$
874 (w)	832 (w)	712.4 (s)	832.8 (s)	$v_2(a_1) = v(\text{XY})$
646 (m)	609 (m)	588.3 (m)	601 (w)	$v_5(e) = \delta_{as}$
576 (m)	548 (m)	547.5 (w)	531.2 (m)	$v_3(a_1) = \delta_s$
—	—	405.9 (w)	366 (vw)	$v_6(e) = \rho$

[a] Zuordnung zur Punktgruppe  $C_{3v}$ . [b] In Ne-Matrix. [c] In Ne-Matrix [14].  
[d] In Ar-Matrix [15].

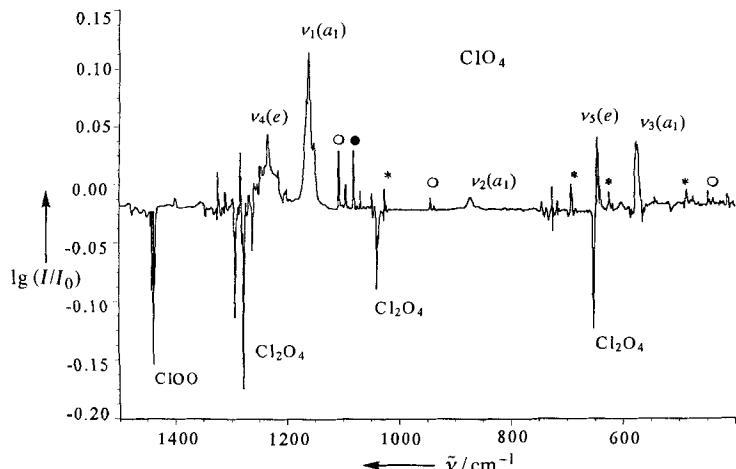


Abb. 1. Differenzspektrum vor und nach der Photolyse ( $\lambda > 495 \text{ nm}$ ) aus den IR-Spektren der Thermolyseprodukte von  $\text{Cl}_2\text{O}_6$ , die in einer Ne-Matrix isoliert wurden. Die Banden des  $\text{ClO}_4$ -Radikals weisen nach oben und die der Photolyseprodukte nach unten. Das Spektrum ist durch nicht vollständig kompensierte Banden leicht gestört. Die Nebenprodukte  $\text{OCIO}$  (○),  $\text{ClO}_3$  (●) und das Edukt  $\text{Cl}_2\text{O}_6$  (\*) sind gekennzeichnet.  $\text{Cl}_2\text{O}_4$  entsteht bei der Photolyse von  $\text{Cl}_2\text{O}_6$  [2].

IR-spektroskopisch  $\text{ClO}_4$  identifiziert werden, das sich wahrscheinlich durch den primären Zerfall von  $\text{ClO}_4$  in  $\text{OCIO}$  und  $\text{O}_2$  und anschließender Photoisomerisierung von  $\text{OCIO}$  bildet<sup>[12]</sup>. Im UV/Vis-Spektrum weist  $\text{ClO}_4$  eine breite Absorption im Bereich von 380 bis 510 nm (Maximum bei 425 nm) mit Schwingungsfeinstruktur auf. Die Intensität dieser Bande nimmt bei der Photolyse ebenfalls ab. Unterhalb von 380 nm ist das UV-Spektrum von  $\text{ClO}_4$  durch die Banden von  $\text{ClO}_3$ ,  $\text{ClO}_2$  und den Ausgangsverbindungen gestört.

Da bei der Thermolyse von  $\text{Cl}_2\text{O}_6$  als wichtigstes Nebenprodukt  $\text{ClO}_2$  und bei der von  $\text{Cl}_2\text{O}_7$  das Trioxid  $\text{ClO}_3$  entsteht, kann man deren primären thermischen Zerfall gemäß Gleichung (a) bzw. (b) formulieren und die neuen Banden dem



$\text{ClO}_4$ -Radikal zuschreiben. Experimente mit  $\text{Cl}^{18}\text{O}_6$  und die Berechnung der Schwingungsfrequenzen mit dem Programm NORCOR<sup>[13]</sup> bestätigen die Existenz von  $\text{ClO}_4$  (s.u.). Für die Verknüpfung der Atome im  $\text{ClO}_4$ -Molekül und dessen Symmetrie gibt es viele Möglichkeiten. Aus der Bildungsweise kann man schließen, daß  $\text{ClO}_4$  tetraedrisch oder verzerrt tetraedrisch mit  $T_{d}$ -,  $C_{3v}$ -,  $C_{2v}$ - oder  $C_s$ -Symmetrie vorliegt. Im IR-Spektrum sind demgemäß zwei, sechs, acht oder neun Banden im Bereich der Grundschwingungen zu erwarten. Ein Vergleich der fünf beobachteten Banden mit denen des ähnlich gebauten  $\text{FCIO}_3$ -Moleküls und des isosteren  $\text{FSO}_3$ -Radikals deutet zweifelsfrei auf  $\text{ClO}_4$  mit  $C_{3v}$ -Symmetrie hin (Tabelle 1). Die fehlende Bande  $v_6(e)$ , die mit geringer Intensität um  $400 \text{ cm}^{-1}$  zu erwarten ist, konnten wir bisher noch nicht beobachten. Die getroffene Zuordnung der Banden zu den Schwingungsrassen wird durch die Produktregel der Rasse  $a_1$  gestützt. Zur Berechnung des Quotienten der Wellenzahlenprodukte wurden die Wellenzahlen der drei  $a_1$ -Schwingungen von  $^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}_4$  und  $^{35}\text{Cl}^{18}\text{O}_4$  eingesetzt (beobachtet: 1.311; berechnet: 1.308). Außerdem wurde mit den Schwingungsdaten eine Normalkoordinatenanalyse unter Verwendung der unten angegebenen Bindungslängen und einem  $\text{OCIO}$ -Winkel (zwischen den kurzen Bindungen) von  $116^\circ$  durchgeführt, aus der sich drei starke ( $8.7 \cdot 10^2 \text{ N m}^{-1}$ ) und eine schwache  $\text{ClO}$ -Bindung ( $5.3 \cdot 10^2 \text{ N m}^{-1}$ ) ergaben. Aus der Beziehung zwischen  $\text{ClO}$ -Kraftkonstante und -Bindungslänge (Abb. 2) leitet sich für das  $\text{ClO}_4$ -Radikal die in Abbildung 3 gezeigte Struktur ab.

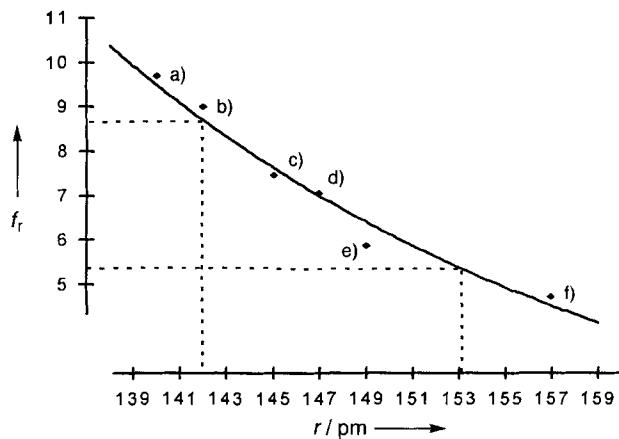


Abb. 2. Auftragung der  $\text{ClO}$ -Bindungslängen gegen die  $\text{ClO}$ -Kraftkonstanten in  $10^2 \text{ N m}^{-1}$  für a)  $\text{FCIO}_3$ , b)  $\text{ClO}_2$ , c)  $\text{ClO}_4$ , d)  $\text{OCIO}$ , e)  $\text{ClO}_3$ , f)  $\text{ClO}$ . Der Graph wurde durch eine Exponentialfunktion angepaßt. An den gestrichelten Linien lassen sich für die Kraftkonstanten des  $\text{ClO}_4$ -Radikals die zugehörigen Bindungslängen ablesen.

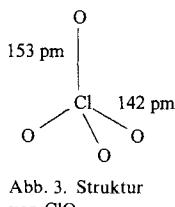


Abb. 3. Struktur von  $\text{ClO}_4^-$ .

Die Verzerrung des  $\text{ClO}_4^-$ -Radikals in Richtung auf  $C_{3v}$ -Symmetrie ist dynamisch (Jahn-Teller-Effekt), wobei ein Wechsel des freien Elektrons von dem antibindenden  $\sigma^*$ -Orbital der einen  $\text{ClO}$ -Bindung in das der nächsten erfolgt, so daß es zu einer Linienvorbreiterung der IR-Banden kommt.

Mit  $\text{ClO}_4^-$  sind nun alle einkernigen binären Chloroxide bekannt, aus denen sich formal die bekannten zweikernigen Chloroxide  $\text{Cl}_2\text{O}_2$ ,  $\text{Cl}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Cl}_2\text{O}_6$ ,  $\text{Cl}_2\text{O}_7$  aufbauen lassen. Deren primärer thermischer Zerfall erfolgt, wie hier exemplarisch gezeigt, in die entsprechenden einkernigen Radikale, wobei die Bildung von  $\text{OCIO}$  besonders bevorzugt ist. Analog sind die Verhältnisse in der  $\text{NO}_x$ -Chemie, in der bei Bildung und Zerfall von  $\text{N}_2\text{O}_3$ ,  $\text{N}_2\text{O}_4$  und  $\text{N}_2\text{O}_5$  die Radikale  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$  und  $\text{NO}_3^-$  beteiligt sind.

Eingegangen am 26. Oktober 1995 [Z 8499]

**Stichworte:** Chlorverbindungen · IR-Spektroskopie · Matrixisierung

- [1] R. Simonaitis, J. Heicklen, *Planet. Space Sci.* **1975**, *23*, 1567–1567.
- [2] M. Jansen, G. Schatte, K. M. Tobias, H. Willner, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 1703–1706.
- [3] R. V. Figini, E. Coloccia, H. J. Schumacher, *Z. Physik. Chem.* **1958**, *14*, 32–58.
- [4] H. Schmidt, J. Noack, *Z. Anorg. Allgem. Chem.* **1958**, *296*, 262–272.
- [5] J. R. Morton, *J. Chem. Phys.* **1966**, *45*, 1800–1802.
- [6] J. R. Byberg, J. K. Jensen, *J. Chem. Phys.* **1970**, *52*, 5902–5910.
- [7] J. R. Byberg, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 13392–13396.
- [8] A. J. Colussi, M. A. Grela, *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 3775–3779.
- [9] V. I. Alekseev, T. S. Zyubina, A. S. Zyubin, A. V. Baluev, *Bull. Acad. Sci. USSR. Div. Chem. Sci. Engl. Transl.* **1989**, *38*, *10*, 2092–2096.
- [10] H. Grothe, H. Willner, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1581–1582; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1482–1484.
- [11] G. A. Argiello, H. Grothe, M. Kronenberg, H. Willner, H.-G. Mack, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 17525–17531.
- [12] H. S. P. Müller, H. Willner, *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 10589–10598.
- [13] D. Christen, *J. Mol. Struct.* **1978**, *48*, 101.
- [14] K. O. Christe, E. C. Curtis, W. Sawodny, H. Härtner, G. Fogarasi, *Spectrochim. Acta, Part A* **1981**, *37*, 549–556.
- [15] E. M. Suzuki, J. W. Nibler, *J. Molec. Spectrosc.* **1975**, *58*, 201–215.

## Selektive Metallierung von Halogenarenen mit Cupraten

Yoshinori Kondo, Tetsuji Matsudaira, Junko Sato, Naoko Murata und Takao Sakamoto\*

At-Komplexe wie Cupraten sind nützliche Reagentien zur selektiven Bildung von C-C-Bindungen; an Halogen-Metall-Austauschreaktionen mit At-Komplexen bestand dagegen bislang wenig Interesse<sup>[1]</sup>. Um eine neue, einfache Methode zur Herstellung von Arylcupraten zu entwickeln, haben wir die Halogen-Kupfer-Austauschreaktion von Halogenarenen mit Cupraten untersucht. Dabei stellte sich heraus, daß  $[\text{Li}_2\text{Cu}(\text{CN})\text{Me}_2]$  ein ausgezeichnetes Metallierungsreagens ist. Die Methode wurde

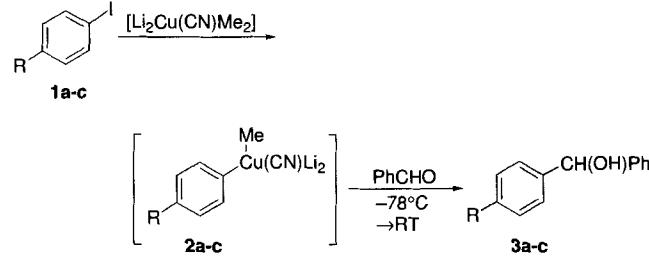
erfolgreich zur asymmetrischen Synthese von Vorstufen des CC-1065/Duocarmycin-Pharmacophors mit hoher Enantiomerenreinheit angewendet.

Organokupfer-Komplexe sind die am häufigsten in organischen Synthesen als weiche Nucleophile verwendeten übergangsmetallorganischen Reagentien<sup>[2]</sup>. Organokupfer- und Organocupratreagentien sind wegen ihrer charakteristischen Reaktivitäten bei konjugierten Additionen an  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Carbonylverbindungen, bei Substitutionen und bei Carbometallierungen von C-C-Dreifachbindungen vielfach zur C-C-Verknüpfung verwendet worden. Obwohl diese Reagentien in Gegenwart vieler unterschiedlicher elektrophiler funktioneller Gruppen stabil sind, ist die Bildung von funktionalisierten Organokupferreagentien durch diese Reaktionen nicht immer günstig, da dies immer eine Transmetallierung von Organolithium- oder Grignard-Reagentien beinhaltet. Funktionalisierte Organokupferreagentien wurden durch Transmetallierung von funktionalisierten Organozinkverbindungen<sup>[3]</sup> oder durch direkte oxidative Addition von reaktivem Kupfer an organische Halogenverbindungen<sup>[4]</sup> hergestellt.

Seit der ersten Herstellung von  $[\text{LiCuMe}_2]$ <sup>[5]</sup> wurde eine Vielzahl von Gilman-Reagentien  $[\text{LiCuR}_2]$  in organischen Synthesen verwendet. So weisen gemischte Cuprate höherer Ordnung,  $[\text{Li}_2\text{Cu}(\text{CN})\text{R}_2]$ , eine hohe Reaktivität gegenüber vielen organischen Verbindungen auf<sup>[6]</sup>. Bei unseren Untersuchungen zur Aren- und Heteroarenchemie<sup>[7]</sup> interessierten wir uns für die präparative Herstellung von gemischten Arylcupraten mit funktionellen Gruppen aus Halogenarenen durch Halogen-Kupfer-Austausch. Der Halogen-Metall-Austausch ist eines der nützlichsten Verfahren zur Herstellung von metallierten Arenen, wie den entsprechenden Lithium-<sup>[8]</sup> und Magnesiumverbindungen<sup>[9]</sup>. Allerdings scheinen andere Organometallverbindungen als Organolithium- und Organomagnesiumverbindungen für Halogen-Metall-Austauschreaktionen nur wenig geeignet zu sein. Obwohl die Möglichkeit des Halogen-Kupfer-Austauschs bei der Kupplungsreaktion von Halogenarenen mit Cupraten schon vor längerem vorgeschlagen wurde<sup>[10]</sup>, sind die Reaktionen der intermediären Organokupferspezies mit Elektrophilen unter dem Gesichtspunkt der Synthese bislang unerforscht geblieben.

Das Cuprat **2a** wurde durch Umsetzung von Iodbenzol **1a** in THF bei  $-40^\circ\text{C}$  mit  $[\text{Li}_2\text{Cu}(\text{CN})\text{Me}_2]$  hergestellt (Tabelle 1). Die anschließende Reaktion mit Benzaldehyd bei  $-78^\circ\text{C}$  lieferte Benzhydrol **3a** in 89% Ausbeute. Mit  $\text{Et}_2\text{O}$  statt THF wurde **3a** in nur mäßiger Ausbeute erhalten. Andere gemischte

Tabelle 1. Bildung der Cuprate **2a–c** durch Halogen-Metall-Austausch und Addition an Benzaldehyd. RT = Raumtemperatur.



R	Lösungsmittel	T [°C]	t [h]	Ausb. [%]
a	THF	$-40$	2.5	89
a	$\text{Et}_2\text{O}$	$-40$	2.5	56
b	THF	$-20$	2	59
c	THF	$-78$	4	56

[\*] Prof. Dr. T. Sakamoto, Prof. Dr. Y. Kondo, T. Matsudaira, J. Sato, N. Murata  
Department of Heterocyclic Chemistry  
Faculty of Pharmaceutical Sciences, Tohoku University  
Aobayama, Aoba-ku, Sendai 980-77 (Japan)  
Telefax: Int. + 22/217-6864  
E-mail: j23396@ccu.cc.tohoku.ac.jp