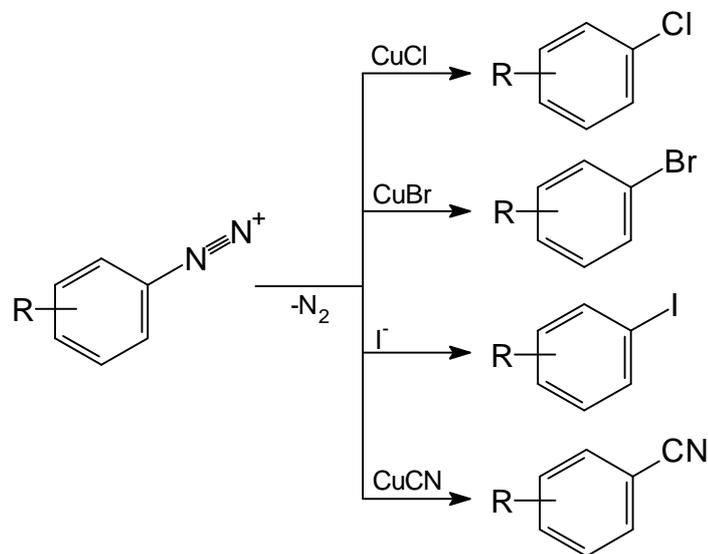


6. Halogenocuprat(I)-Verbindungen als Zwischenstufen der Sandmeyer-Reaktion

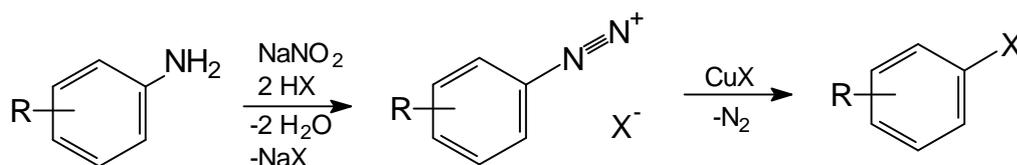
6.1 Die Sandmeyer-Reaktion

Auch über 100 Jahre nach ihrer Entdeckung ist der genaue Mechanismus der Sandmeyer-Reaktion noch nicht vollständig aufgeklärt. 1884 berichtete Sandmeyer ^[75] erstmals von der Durchführung der später nach ihm benannten und bis heute präparativ bedeutenden Sandmeyer-Reaktion (s. Reaktionsschema 5).



Reaktionsschema 5 Einsatzmöglichkeiten der Sandmeyer-Reaktion

Bei dieser Reaktion wird ausgehend von einem aromatischen Amin über die entsprechende Diazonium-Verbindung die ursprüngliche Aminogruppe durch ein Halogen bzw. Pseudohalogen ersetzt (s. Reaktionsschema 6), wobei der zweite Schritt dieser Reaktionsfolge die eigentliche Sandmeyer-Reaktion darstellt.



X = Cl, Br, CN

Reaktionsschema 6 Diazotierung und Sandmeyer-Reaktion

Wie aus dem Reaktionsschema zu erkennen ist, muß ein Kupfer(I)-halogenid als Katalysator bzw. Halogendonor hinzugegeben werden. In älteren kinetischen Untersuchungen dieser Reaktion ^{[76], [77]} hatte sich zunächst gezeigt, daß es schwierig ist, geeignete Bedingungen zu finden, um die Sandmeyer-Reaktion reproduzierbar ablaufen zu lassen. Es konnte schließlich festgestellt werden ^[78], daß es sich um eine katalysierte Reaktion handelt, die im günstigen Fall dem Zeitgesetz einer Reaktion erster Ordnung gehorcht. Als problematisch erwies sich bei den kinetischen Betrachtungen die Tatsache, daß der „normale“ Ablauf der Sandmeyer-Reaktion erheblich durch zusätzlich ablaufende Nebenreaktionen beeinflusst wird, bei denen unter Chloridverbrauch Diaryle, Aromaten und Azoaromaten entstehen. Dennoch konnten die Ergebnisse von Waentig und Thomas in der Folgezeit bestätigt und gleichzeitig festgestellt werden, daß die Halogenidionenkonzentration einen wesentlichen Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit hat ^{[79], [80], [81]}, während die Anwesenheit anderer Anionen den Ablauf der Sandmeyer-Reaktion nicht beeinflusst ^[82]. Eine Zugabe von Halogenidionen senkt die katalytische Wirkung des Kupfer(I)-halogenids, was vermutlich auf die Bildung von katalytisch unwirksamen $[\text{CuX}_4]^{3-}$ Ionen zurückzuführen ist ^[79].

Schon Sandmeyer vermutete die Bildung intermediärer instabiler Komplexe von Kupfer(I)-halogenid mit dem Diazoniumhalogenid. Lellmann und Remy ^[83] konnten später ein rotes kristallines Doppelsalz aus Kupferbromid und Naphthalin-2-diazoniumbromid und Hantzsch ^[84] einen Komplex der Stöchiometrie $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{Cu}_2\text{Br}_3$ isolieren, der mittels Röntgenstrukturanalyse charakterisiert werden konnte ^[85]. Solche farbigen kristallinen Zwischenstufen

wurden auch von anderen Arbeitsgruppen beobachtet ^{[76], [78], [86]}. Pfeil und Velten hielten sie aber für zu stabil für eine am Reaktionsmechanismus beteiligte Spezies ^[80]. Ihrer Meinung nach seien diese Verbindungen ebenfalls Nebenprodukte, die wieder in reaktionsfreudigere Verbindungen umgewandelt werden müssen, die erst dann wieder an der Sandmeyer-Reaktion teilnehmen.

Es gibt zwei verschiedene Vorstellungen über den mechanistischen Ablauf der Sandmeyer-Reaktion. Bei dem einen wird das Halogen-Aren (und die Nebenprodukte) entweder direkt oder über einen intermediären Komplex durch den Angriff des Kupfer(I)-halogenids auf das Diazoniumion gebildet. Der zweite mechanistische Vorschlag geht von einem Ein-Elektronen-Übergang des Kupfer(I)-halogenids auf das Diazoniumion aus, durch den zunächst nach Abspaltung von Stickstoff Arylradikale entstehen, die dann das Halogen-Aren (bzw. die Nebenprodukte) in radikalischen Reaktionen bilden, wobei man üblicherweise nicht von freien sondern von komplex gebundenen Radikalen ausgeht.

Nach Hodgson ^{[82], [87]-[90]} läuft die Sandmeyer-Reaktion über die folgenden Stufen ab (s. Abb. 50):

- Bildung eines Komplexanions mit einem Halogenidion aus der Lösung
- Angriff des Kohlenstoffatoms mit der Diazogruppe durch ein Halogen
- Elektronenabgabe des Halogens über das Kohlenstoffatom an die Diazogruppe und anschließende Abspaltung von Stickstoff
- Ausbildung der Kohlenstoff-Halogenbindung

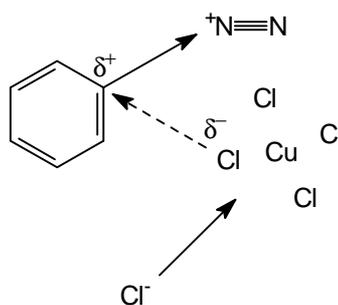


Abb. 50 Mechanismus der Sandmeyer-Reaktion nach Hodgson^[82]

Als Nebenreaktion läuft die Oxidation von Cu(I) zu Cu(II) ab, wobei in einem Ein-Elektronen-Übergang auf die Diazoverbindung Arylradikale entstehen, die die oben beschriebenen Nebenprodukte bilden können. Dieser Vorschlag vernachlässigt allerdings die spezielle katalytische Aktivität der Kupfer(I)-halogenverbindungen, welche von Hodgson nicht als besonders angesehen wurde. Durch einige Arbeiten über die katalytische Aktivität anderer Metallhalogenide ^{[90]-[94]} sollte sein mechanistischer Vorschlag bestärkt werden.

Auf Grundlage ihrer kinetischen Untersuchungen ^[79] entwickelten Cowdrey und Davies ^[95] einen alternativen Vorschlag für den Mechanismus der Sandmeyer-Reaktion. Hierbei ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt die Bildung des Startkomplexes **1** durch die Koordination von Diazoniumion und dem katalytisch aktiven CuCl_2^- . Dieser Startkomplex zerfällt schnell in die Produkte oder bildet mit einem weiteren Diazoniumion den Komplex **2**, der wiederum in die Produkte bzw. die Nebenprodukte der Sandmeyer-Reaktion zerfällt (s. Abb. 51).

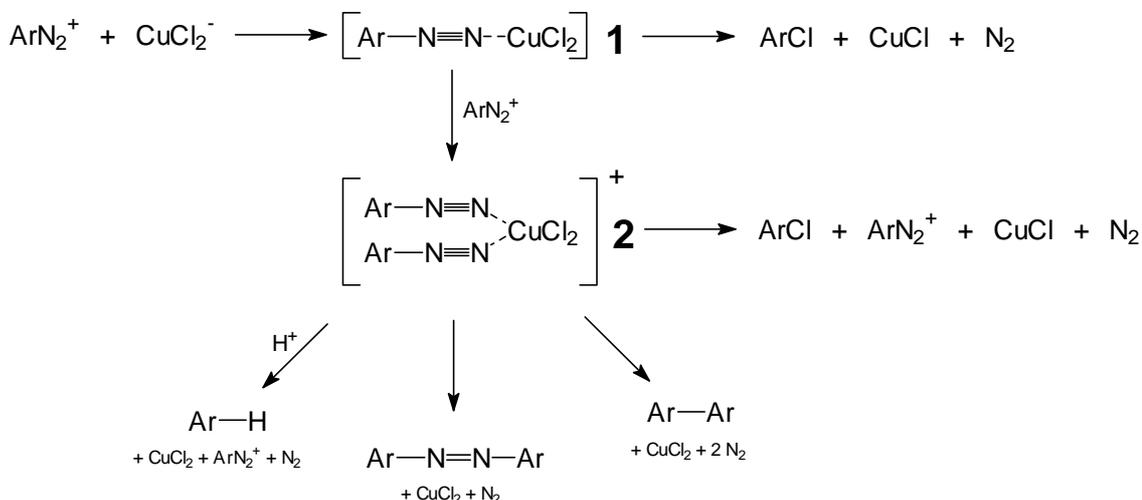


Abb. 51 Mechanismus der Sandmeyer-Reaktion nach Cowdrey und Davies ^[95]

Auch in dieser Theorie fehlt die Begründung für die besondere katalytische Aktivität der Kupfer(I)-halogenide, außerdem würden sich durch eine Komplexierung wie in Verbindung **1** die beiden positiven Ladungen der Ionen nahekomen. Packer und Vaughan ^[96] schlugen deshalb einen anderen Startkomplex vor, bei dem nicht das Kupfer sondern das Halogen des CuX_2^-

Anions an den terminalen Stickstoff der Diazogruppe koordiniert ist (s. Abb. 52a). Die Reaktion kann dann über einen zyklischen Übergangszustand (s. Abb. 52b) weiterverlaufen. Die Entstehung der Nebenprodukte wurde in diesem Vorschlag jedoch nicht berücksichtigt.

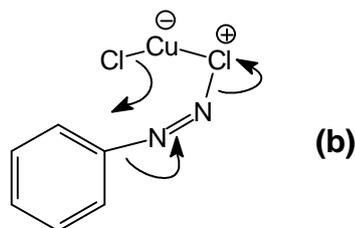


Abb. 52 Primärkomplex (a) und zyklischer Übergangszustand (b) nach Packer und Vaughan^[96]

Die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Halogenidkonzentration versuchen Pfeil und Velten^[81] in ihrem Vorschlag zu erklären. Hierbei ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt die Bildung des eigentlichen katalytisch aktiven Kupfer(I)-halogenids aus CuX_4^{3-} (s. Abb. 53).

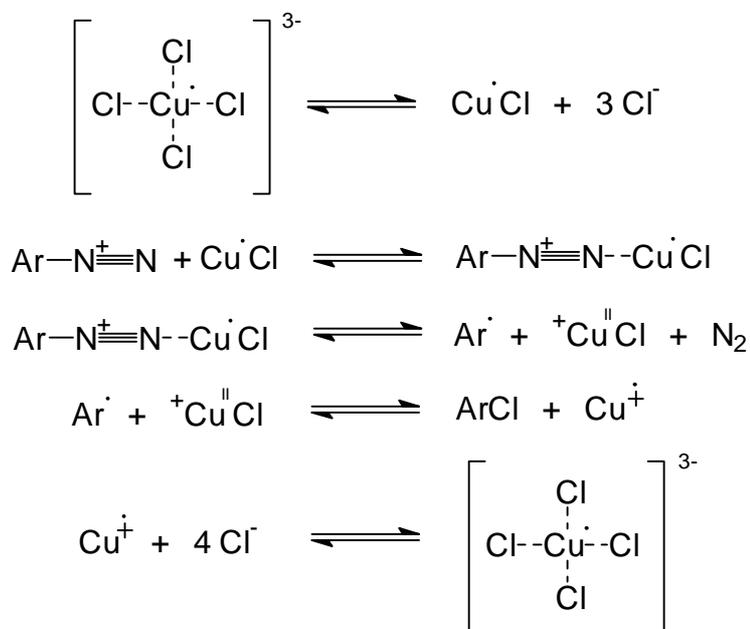


Abb. 53 Mechanismus der Sandmeyer-Reaktion nach Pfeil und Velten^[81]

Die Funktion und die besonders hohe katalytische Aktivität der Kupfer(I)-halogenide ist noch unklar, jedoch konnte Galli ^[97] zeigen, daß Kupfer(I)-chlorid im ersten Schritt als Reduktionsmittel und das gebildete Kupfer(II)-chlorid im zweiten als ein Ligandenaustauschmittel wirkt, weshalb dieses System nicht durch z. B. Zinnchlorid mit etwa der gleichen Reduktionskraft ersetzt werden kann.

Bis heute konnte der genaue Reaktionsablauf nicht geklärt werden. Der radikalische Mechanismus erscheint jedoch wahrscheinlicher. Es konnte bisher nur eine Zwischenstufe isoliert und strukturell charakterisiert werden ^[84]. ^[85]. Es handelt sich hierbei um eine Bromocuprat(I)-Verbindung mit einem Diazoniumkation und einem polymeren $^{\infty}[\text{Cu}_2\text{Br}_3]^-$ Anion in Form einer Tetraederdoppelkette aus kantenverknüpften Tetraedern. Es sind keine besonderen Kontakte der Kationen an die Anionenkette zu erkennen. Die Verbindung zerfällt in Wasser unter Bildung des Sandmeyerproduktes, ist nach Ansicht von Pfeil und Velten ^[80] allerdings zu stabil um als Primärkomplex der Sandmeyer-Reaktion angesehen zu werden. Sie vermuten ein besser lösliches Salz, z. B. mit einem CuBr_2^- Anion, als reaktiveren Primärkomplex.

In dieser Arbeit sollen die Ergebnisse von Hantzsch, Waerstad und Roemming reproduziert und eine Beteiligung anderer Halogenocuprat(I)-Verbindungen an der Sandmeyer-Reaktion durch die Isolierung dieser Spezies untersucht werden.

6.2 Versuch der Isolierung von kristallinen Zwischenstufen

Die Sandmeyer-Reaktion wird ausgehend von p-Toluidin durchgeführt. Dieses wird zunächst diazotiert und anschließend zu der vorher hergestellten Katalysatorlösung aus Kupfer(I)-bromid und Bromwasserstoffsäure gegeben. Zur Verlangsamung der Reaktionsgeschwindigkeit wird zu der Katalysatorlösung noch Kaliumbromid gegeben und mit Wasser verdünnt. So ist es möglich die kurzlebigen Zwischenstufen in der Kälte zu isolieren.

1. Diazotierung von p-Toluidin mit Natriumnitrit

1,07 g p-Toluidin (10 mmol) werden mit etwa 25 mmol einer halbkonzentrierten Bromwasserstoffsäure versetzt. Die Suspension wird unter starkem Rühren und Kühlen im Eisbad langsam mit einer Natriumnitritlösung aus 690 mg Natriumnitrit (10 mmol) in 4 ml Wasser versetzt.

2. Darstellung des Kupferkatalysators

12 mmol Kupfer(II)sulfat werden in 8 ml Wasser unter Erwärmen gelöst und mit 18 mmol Natriumbromid versetzt. Zu dieser Lösung wird unter Rühren eine Lösung von 6 mmol Natriumsulfit in 2 ml Wasser gegeben. Nach dem Abkühlen wird der Niederschlag durch mehrmaliges Abdekantieren mit Wasser gewaschen und anschließend in 4 ml konz. Bromwasserstoffsäure gelöst. Um die Reaktionsgeschwindigkeit der Sandmeyer-Reaktion herabzusetzen werden noch 10 mmol Natriumbromid und 4 ml Wasser zu der Katalysatorlösung gegeben.

3. Sandmeyer-Reaktion

Die frisch hergestellte Lösung des Diazoniumbromides (nach 1.) wird unter Rühren und Kühlung im Eisbad zu der Katalysatorlösung gegeben (das Diazoniumbromid selbst kann aus der oben dargestellten Lösung erhalten werden und ist nach Waschen mit Ether und schneller Trocknung über kurze Zeit relativ stabil). Durch die Zugabe von Wasser und Natriumbromid zur Katalysatorlösung entstehen nach etwa einer Stunde rote Kristalle der Verbindung Tris(4-Methylphenyldiazonium)octabromopentacuprat(I), die unter Luftausschluß in der Mutterlauge bei etwa -10°C über einige Tage stabil sind. Die Zufuhr von Luft führt zum Zerfall dieser Verbindung und Bildung von dunkelrot- bis violettfarbigen Kristallen der Verbindung Bis(4-Methylphenyldiazonium)-tetrabromocuprat(II), die bei -10°C über einen längeren Zeitraum stabil sind. Eine Erwärmung der Lösung führt zum Zerfall der Verbindung unter Bildung eines Öls.

Es konnten von beiden Verbindungen für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle erhalten werden.

6.2.1 Tris(4-Methylphenyldiazonium)octabromopentacuprat(I) $[\text{C}_7\text{H}_7\text{N}_2]_3^+ [\text{Cu}_5\text{Br}_8]^-$

Die Verbindung kristallisiert in roten Nadeln. Für die Röntgenstrukturuntersuchung wurde unter kaltem Stickstoffstrom ein Kristall der Größe 0,40 mm x 0,03 mm x 0,03 mm ausgewählt. Die Reflexintensitäten wurden bei einer Temperatur von 163 K unter Kühlung mit Stickstoff gemessen.

Kristalldaten

Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	P 2 ₁ /n (Nr. 14)
Gitterkonstanten	a = 1564,43(15) pm b = 1294,11(13) pm β = 102,472(2)° c = 1688,87(16) pm
Zellvolumen	3338,5(6)·10 ⁶ pm ³
Dichte	d _c = 2,615 g·cm ⁻³
Z	4

In der asymmetrischen Einheit dieser zentrosymmetrischen Kristallstruktur befinden sich drei Kationmoleküle und eine $[\text{Cu}_5\text{Br}_8]^{3-}$ Anioneinheit. Die Anioneinheit besteht aus einer pentagonalen Cu_5Br_7 -Bipyramide, vergleichbar mit den in Kapitel 1 und 4 beschriebenen Cu_5I_7 -Einheiten. In den Bipyramiden sind drei der fünf Tetraederlücken mit Kupferatomen besetzt und die beiden leeren Tetraeder von Kupferatomen auf gegenüberliegenden Seiten der pentagonalen Grundfläche der Bipyramide überkappt. Durch das letzte Bromatom wird die Koordinationssphäre der überkappenden Kupferatome auf vier erhöht und die pentagonalen Bipyramiden zu einer eindimensional unendlichen Kette miteinander verbunden (s. Abb. 54).

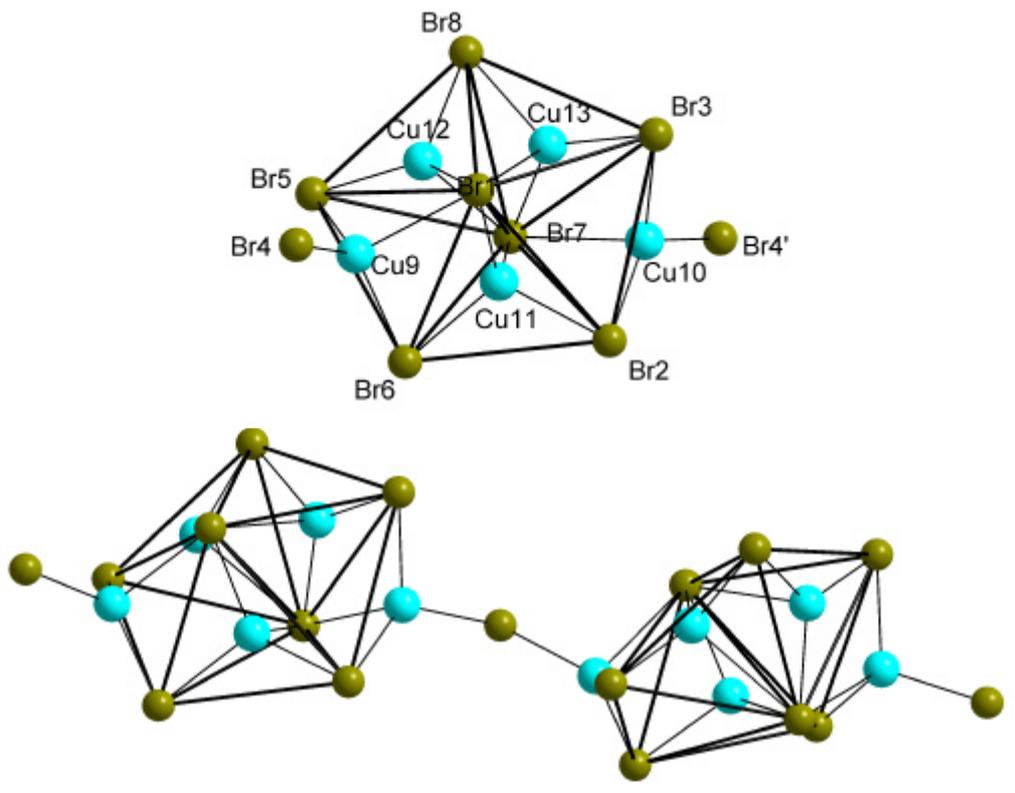


Abb. 54 Anion in der Verbindung $[\text{C}_7\text{H}_7\text{N}_2]_3^+ [\text{Cu}_5\text{Br}_8]^-$

Es liegen vierfach und zweifach verbrückende Bromatome vor. Die Kupferabstände zu den vierfach verbrückenden Bromatomen sind etwas länger als die zu den zweifach verbrückenden. Die Winkel im Anion weichen teilweise stark vom idealen Tetraederwinkel ab (s. Tab. 32).

Cu – Cu	263,2 – 301,4(2) pm
Cu – Br(μ^4)	248,3 – 285,4(2) pm
Cu – Br(μ^2)	233,9 – 248,5(2) pm
Br – Cu – Br	94,1 – 124,0(1)°

Tab. 32 Abstände und Winkel im Anion der Verbindung $[\text{C}_7\text{H}_7\text{N}_2]_3^+ [\text{Cu}_5\text{Br}_8]^-$

Die Kationen befinden sich in den Zwischenräumen der Anionstränge. Es sind keine auffälligen Kation-Anion-Annäherungen zu beobachten, die bei einem Primärkomplex der Sandmeyer-Reaktion erwartet werden würden (s. Abb. 55).

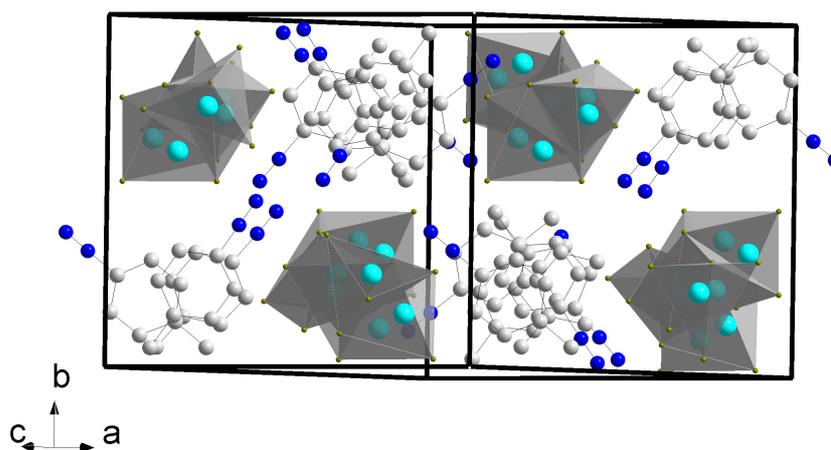


Abb. 55 Elementarzelle der Verbindung $[\text{C}_7\text{H}_7\text{N}_2]_3^+[\text{Cu}_5\text{Br}_8]^-$

Die Kationen liegen isoliert vor. Abstände und Winkel im Kation weisen keine Besonderheiten auf (s. Abb. 56 und Tab. 33).

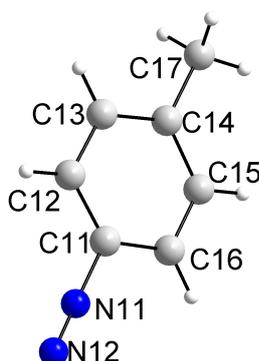


Abb. 56 Kationen in der Verbindung $[\text{C}_7\text{H}_7\text{N}_2]_3^+[\text{Cu}_5\text{Br}_8]^-$

Abstände		Winkel	
N – C	140,8 – 141,3(13) pm	C-N-N	176,6 – 178,7(10)°
C _{Ring} – C _{Ring}	137,1 – 140,9(13) pm	C-C-N	117,1 – 118,8(8)°
C _{Ring} – C	148,6 – 150,9(13) pm	C-C-C	116,1 – 124,6(8)°
N – N	107,1 – 109,6(10) pm		

Tab. 33 Abstände und Winkel im Kation der Verbindung $[\text{C}_7\text{H}_7\text{N}_2]_3^+[\text{Cu}_5\text{Br}_8]^-$

6.2.2 Bis(4-Methylphenyldiazonium)tetrabromocuprat(II) $[\text{C}_7\text{H}_7\text{N}_2]_2 [\text{CuBr}_4]$

Die zweite isolierte Verbindung kristallisiert in violettfarbigen Plättchen. Ein für die Röntgenstrukturuntersuchung geeigneter Einkristall der Größe 0,30 mm x 0,05 mm x 0,04 mm wurde im kalten Stickstoffstrom ausgewählt. Die Reflexintensitäten wurden bei einer Temperatur von 173 K gemessen.

Kristalldaten

Kristallsystem	Triklin	
Raumgruppe	$P\bar{1}$ (Nr. 2)	
Gitterkonstanten	$a = 736,7(2) \text{ pm}$ $b = 1095,0(2) \text{ pm}$ $c = 1269,4(2) \text{ pm}$	$\alpha = 87,97(2)^\circ$ $\beta = 79,57(4)^\circ$ $\gamma = 74,73(4)^\circ$
Zellvolumen	$971,5(4) \cdot 10^6 \text{ pm}^3$	
Dichte	$d_c = 2,125 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$	
Z	2	

In der asymmetrischen Einheit dieser Verbindung liegen zwei Kationmoleküle und ein isoliertes CuBr_4^{2-} Anion vor (s. Abb. 57).

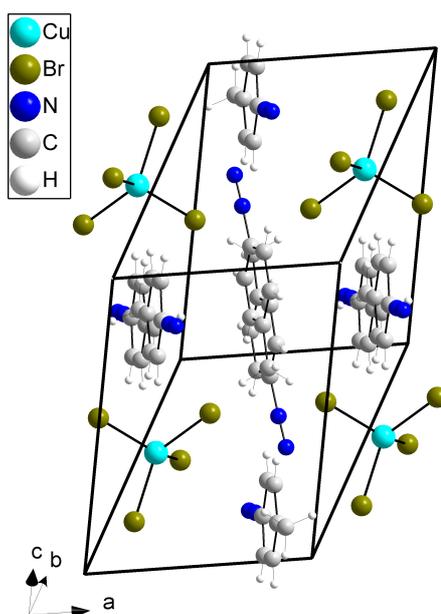


Abb. 57 Elementarzelle der Verbindung $[\text{C}_7\text{H}_7\text{N}_2]_2 [\text{CuBr}_4]$

Die Bromatome koordinieren das Kupfer(II)atom tetraedrisch, wobei allerdings die Winkel stark vom idealen Tetraederwinkel abweichen (s. Abb. 58 und Tab. 34).

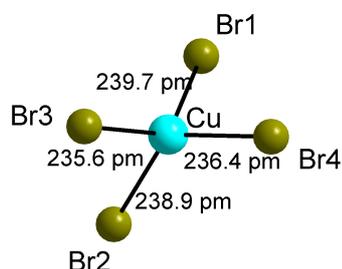


Abb. 58 Isoliertes CuBr_4^{2-} Anion in der Verbindung $[\text{C}_7\text{H}_7\text{N}_2]_2 [\text{CuBr}_4]$

Cu – Br	235,6 – 239,7(2) pm
Br1 – Cu1 – Br2	99,92(5)°
Br1 – Cu1 – Br3	132,24(6)°
Br1 – Cu1 – Br4	101,63(5)°
Br2 – Cu1 – Br3	98,31(6)°
Br2 – Cu1 – Br4	130,46(6)°
Br3 – Cu1 – Br4	99,15(5)°

Tab. 34 Abstände und Winkel im Anion der Verbindung $[\text{C}_7\text{H}_7\text{N}_2]_2 [\text{CuBr}_4]$

Die Kationen sind unverzerrt (s. Abb. 59 und Tab. 35). Die nächsten Nachbarn zum endständigen Stickstoffatom sind das endständige Stickstoffatom des zweiten Kations (301,5 pm), Br2 (327,7 pm) und Cu1(356,4 pm).

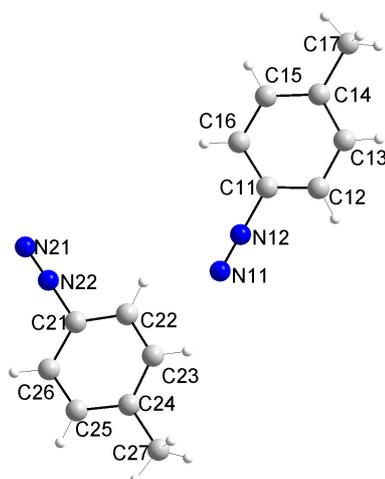


Abb. 59 Kationen in der Verbindung $[\text{C}_7\text{H}_7\text{N}_2]_2 [\text{CuBr}_4]$

Abstände		Winkel	
N – C	138,9 – 139,6(11) pm	C-N-N	178,1 – 178,6(9)°
C _{Ring} – C _{Ring}	136,2 – 140,9(12) pm	C-C-N	116,2 – 118,8(7)°
C _{Ring} – C	148,9 – 149,7(11) pm	C-C-C	116,3 – 125,0(7)°
N – N	108,0 – 112,3(11) pm		

Tab. 42 Abstände und Winkel im Kation der Verbindung [C₇H₇N₂]₂ [CuBr₄]

6.3 Ergebnisse der Untersuchungen zur Beteiligung von Halogenocupraten(I) an der Sandmeyer-Reaktion

Bei der Durchführung der Sandmeyer-Reaktion ausgehend von p-Toluidin konnten zwei isolierbare kristalline Zwischenstufen beobachtet werden. Es handelt sich hierbei um eine Bromocuprat(I)- und eine Bromocuprat(II)-Verbindung jeweils mit Diazokationen. Das Ergebnis von Hantzsch, Roemming und Waerstad konnte nicht reproduziert werden. Allerdings handelt es sich auch bei den hier isolierten Spezies nicht um die vermuteten Primärkomplexe der Sandmeyer-Reaktion, sondern um einfache Diazoniumsalze, die sich während der Reaktion als zwischenzeitliche Nebenprodukte bilden.

Es konnte eine Bromocuprat(I)-Verbindung mit einem Cu₅Br₈³⁻ Anion isoliert und strukturell charakterisiert werden, deren Anionstruktur stark an die in Kapitel 1 und 4 beschriebenen Anionentypen erinnert. Alle weisen als Grundgerüst eine pentagonale Halogen-Bipyramide mit drei besetzten und zwei freien Tetraederlücken auf. Die beiden freien Tetraeder werden von den übrigen Kupferatomen auf gegenüberliegenden Seiten der pentagonalen Bipyramide überkappt. Die Koordination der überkappenden Kupferatome wird in allen Verbindungen auf unterschiedliche Weise auf vier erhöht: entweder durch Lösungsmittelmoleküle, wodurch isolierte pentagonale Bipyramiden entstehen, oder durch Halogenatome aus benachbarten pentagonalen Bipyramiden, wodurch eindimensional unendliche Ketten entstehen, oder durch ein weiteres Halogenatom als „Spacer“, über das die pentagonalen

Bipyramiden ebenfalls zu eindimensional unendlichen Ketten verknüpft werden, wie es in dieser Verbindung geschieht. In der Literatur ist noch eine weitere Bromocuprat(I)-Verbindung mit pentagonal-Bipyramidalen Cu_5Br_7 -Baugruppen bekannt^[98]. In dieser Verbindung liegen die Bipyramiden isoliert und stark verzerrt vor, da alle fünf Tetraederlücken mit Cu^+ besetzt sind.

Die zweite Verbindung enthält nur zweiwertiges Kupfer. Dieses wird tetraedrisch von vier Bromatomen koordiniert und bildet isolierte CuBr_4^{2-} Anionen mit stark verzerrter Tetraederstruktur.