

## Zum 50. Geburtstag der Organocuprate<sup>\*\*</sup>

Norbert Krause\*

Im Jahr 1952 beschrieb Henry Gilman erstmals die Herstellung eines Organocuprats, des Lithiumdimethylcuprats ( $\text{Me}_2\text{CuLi}$ ).<sup>[1]</sup> Gilman war nicht nur der Begründer der metallorganischen Chemie in den USA, sondern auch einer der bedeutendsten Metallorganiker des 20. Jahrhunderts. Viele der von ihm gemachten Entdeckungen bilden heute die Grundlage dieses wichtigen Zweiges der Chemie. Allerdings blieb das hohe Synthesepotenzial der (heute als Gilman-Cuprate bezeichneten) Reagentien zunächst unerkannt und wurde erst mit den bahnbrechenden Arbeiten von Corey et al. und House et al. erschlossen. Diese lösten eine explosionsartige Entwicklung aus, wobei neben der Etablierung neuartiger Syntheseverfahren und der Anwendung von Organokupfer-Reagentien zur Herstellung natürlicher und synthetischer Zielmoleküle die Untersuchungen zum Verständnis von Strukturen und Mechanismen Kupfer-vermittelter Umsetzungen im Mittelpunkt des Interesses standen und stehen.<sup>[2]</sup> Die momentanen Protagonisten auf diesem Gebiet und der wissenschaftliche Nachwuchs trafen sich vom 9. bis 11. Oktober 2002 – pünktlich zum 50. Geburtstag der Gilman-Cuprate – an der Universität Dortmund zum Internationalen Symposium zur modernen Organokupfer-Chemie, das von N. Krause organisiert und von der Volkswagen-Stiftung sowie weiteren industriellen Förderern unterstützt wurde.

Wohin geht die Reise in der Organokupfer-Chemie? Das Symposium machte deutlich, dass wesentliche Fortschritte bei der Etablierung umweltfreundlicher Katalyseverfahren (insbe-

sondere in der stereoselektiven Synthese), bei dem Verständnis von Reaktionsmechanismen und der Rolle des Kupfers in biologischen Systemen (vor allem in Metalloproteinen) sowie bei der Entwicklung neuartiger Materialien mithilfe von Organokupfer-Verbindungen zu erwarten sind. Eine wichtige Anwendung von Kupfer in der stereoselektiven Katalyse ist die enantioselektive 1,4-Addition von Organozink-Reagenten an Enone und andere Michael-Aczeptoren. Die Vorträge von A. Alexakis (Genf), B. L. Feringa (Groningen) und K. Tomioka (Kyoto) machten deutlich, welches hohe, vor wenigen Jahren noch unvorstellbares Niveau durch den Einsatz chiraler Phosphor-Liganden und durch verbesserte experimentelle Bedingungen erreicht ist, sodass die Reaktion als Routinemethode in der Naturstoffsynthese verwendet werden kann. Trotz dieser Erfolge ist nach wie vor auch der Einsatz stöchiometrischer

## Wohin geht die Reise in der Organokupfer-Chemie?

Mengen chiraler Auxiliare vorteilhaft, was von B. Breit (Freiburg) durch Kupfer-katalysierte Michael-Additionen und  $\text{S}_{\text{N}}2'$ -Substitutionen mithilfe der *o*-Diphenylphosphanbenzoyl-Gruppe gezeigt wurde. Weitere zukunftsrechte Syntheseverfahren wurden u.a. von R. K. Dieter (Clemson; Amidoalkylcuprate) und B. H. Lipshutz (Santa Barbara; Katalyse mit Kupferhydrid) vorgestellt.

Die fundamentale Rolle von Kupfer in Metalloproteinen wurde in einem eindrucksvollen Vortrag von P. M. H. Kroneck (Konstanz) beschrieben. Kupfer-Proteine spielen bei vielen biologischen Prozessen eine wichtige Rolle, insbesondere in der Photosynthese und bei der Reduktion von Di-sauerstoff.<sup>[3]</sup> Entscheidend sind hierbei die Redox-Eigenschaften

des Kupfers, wobei Kupfer nicht nur in den Oxidationsstufen I und II, sondern auch als binuclearer Cu(1.5)-Komplex vorkommt. Dass die Natur hier noch

weitere Überraschungen bereit hält, zeigt beispielsweise der Nachweis von Kupfer in Kohlenmonoxid-Dehydrogenase/Acetyl-CoA, der kürzlich Drennan et al.<sup>[4]</sup> gelang. Kupfer liegt hier in einem bisher einzigartigen Komplex mit einem Nickel- und einem  $\text{Fe}_4\text{S}_4$ -Cluster vor, was eine neuartige Rolle für Kupfer in der Biologie nahe legt.<sup>[5]</sup>

Ein Höhepunkt des Symposiums war der Vortrag von E. Nakamura (Tokyo) über den „Weg von Organokupferverbindungen zu den Materialwissenschaften“. Durch eine regioselektive fünffache Addition von Organokupfer-Verbindungen an  $\text{C}_{60}$  sind viele funktionalisierte Fullerene zugänglich, aus denen Metallkomplexe mit Fullerene-Cyclopentadienid-Einheiten hergestellt werden können. Bestimmte „Bucky-Ferrocene“ bilden in Wasser sphärische zweilagige Vesikel mit Durchmessern im Nanometer-Bereich, während sich Fullerene mit fünf langkettigen Substituenten wie Federbälle aggregieren.<sup>[6]</sup> Diese faszinierenden Komplexe bilden flüssigkristalline Phasen, deren Verhalten nicht nur temperatur-, sondern auch konzentrationsabhängig ist. Von diesen neuartigen Flüssigkristallen sind interessante optische und elektronische Eigenschaften zu erwarten.

Ein weiterer wichtiger Themenbereich des Symposiums war den Strukturen von Organokupfer-Reagentien und den Mechanismen ihrer Reaktionen gewidmet. Dabei stellte J.-E. Bäckvall (Stockholm) experimentell gewonnene Hinweise für das seit langem diskutierte Auftreten von Kupfer(III)-Intermediaten vor. Die rechnerische Analyse der bei  $\text{S}_{\text{N}}2'$ -Substitutionen von Allyl-Elektrophilen mit Allyl-Cupraten gebildeten Gemische aus Homo- und Hetero-Kupplungsprodukten kann unter der Annahme einer derartigen Triallylkupfer-Spezies gedeutet werden. Beeindruckend war der Vortrag von G. Boche (München) über das Leben und wissenschaftliche Wirken von Henry Gilman und die auf seinen

[\*] Prof. Dr. Norbert Krause  
Organische Chemie II, Universität Dortmund, 44221 Dortmund (Deutschland)

[\*\*] Internationales Symposium zur modernen Organokupfer-Chemie, Universität Dortmund, 9.–11. Oktober 2002.

**So konnte nicht nur die lange schwelende Kontroverse um die Cyanocuprate höherer Ordnung gelöst werden, sondern es wurde darüber hinaus auch gezeigt, dass Michael-Additionen von Organocupraten über Solvans-separierte Ionenpaare verlaufen.**

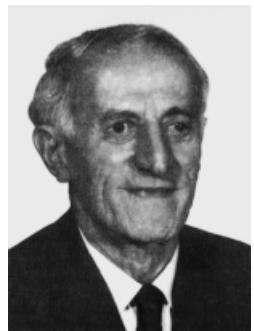


Foto von Henry Gilman.  
Nachdruck mit Genehmigung aus Biographical Memoirs, Vol. 36. Copyright 1990 National Academy of Sciences.

Forschungen aufbauenden Untersuchungen zur Struktur von Organocupraten im Festkörper und in Lösung. So konnte nicht nur die lange schwelende Kontroverse um die Cyanocuprate höherer Ordnung gelöst werden,<sup>[7]</sup> sondern es wurde darüber hinaus auch gezeigt, dass Michael-Additionen von Organocupraten über Solvens-separierte Io-

nenpaare verlaufen. Von R. M. Gschwind (Bonn) vorgestellte NMR-spektroskopische Untersuchungen belegen zudem, dass das Verhalten von Cupraten in Lösung noch wesentlich komplizierter ist, denn neben Monomeren und Dimeren wurden auch erheblich größere Aggregate beobachtet. Die Reaktivität dürfte ganz wesentlich von den Gleichgewichten zwischen diesen Spezies abhängen.

- 
- [1] H. Gilman, R. G. Jones, L. A. Woods, *J. Org. Chem.* **1952**, *17*, 1630–1634.
  - [2] N. Krause (Hrsg.), *Modern Organocupper Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, **2002**.

- [3] P. M. H. Kroneck in *Handbook of Metalloproteins* (Hrsg.: K. Wieghardt, R. Huber, T. Poulos, A. Messerschmidt), Wiley, Chichester **2001**, S. 1333–1341.
- [4] T. I. Doukov, T. M. Iverson, J. Seravalli, S. W. Ragsdale, C. L. Drennan, *Science* **2002**, *298*, 567–572.
- [5] E. I. Solomon, P. Chen, M. Metz, S.-K. Lee, A. E. Palmer, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 4702–4724; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 4570–4590.
- [6] M. Sawamura, K. Kawai, Y. Matsuo, K. Kanie, T. Kato, E. Nakamura, *Nature* **2002**, *419*, 702–705.
- [7] N. Krause, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 83–85; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 79–81.