

Sonogashira-Hagihara-Kupplung

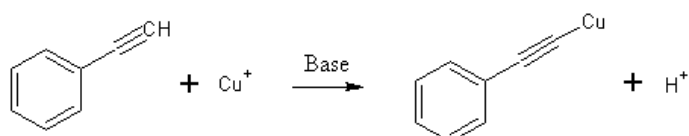
Die Sonogashira-Hagihara-Kupplung ist eine durch Palladium katalysierte Kreuzkupplung zwischen einem Arylhalogenid und einem endständigen Alkin. Mit ihr lassen sich Diarylacetylene und Arylalkylacetylene herstellen.

Benannt nach: Kenkichi Sonogashira, Nobue Hagihara (beide J)

Entdeckung: 1975

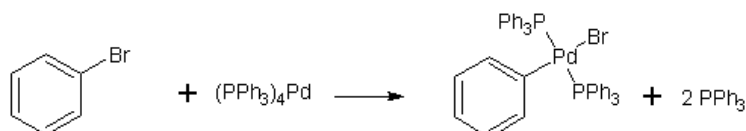
Mechanismus:

Zunächst entsteht aus dem Alkin und einem Kupfer(I)-salz ein Kupfer(I)-acetylid:

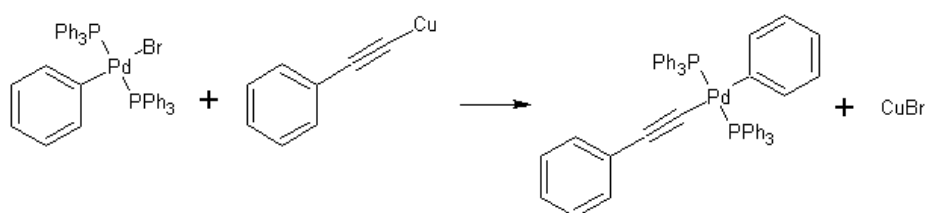


Diese Reaktion wird durch Zugabe einer Base ermöglicht. Oft ist die Base auch gleichzeitig das Lösemittel, deshalb werden beispielsweise Pyridin oder Triethylamin als Lösemittel verwendet.

Währenddessen entsteht aus Palladium(0)-katalysator (meist Tetrakis-(triphenylphosphin)-palladium(0)) und Arylhalogenid ein Arylpalladiumhalogenid:

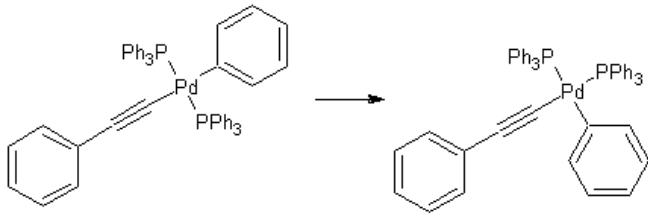


Nun findet zwischen Kupfer(I)-acetylid und dem Arylpalladiumhalogenid eine Transmetallierung statt, wodurch der Kupfer(I)-katalysator regeneriert wird:

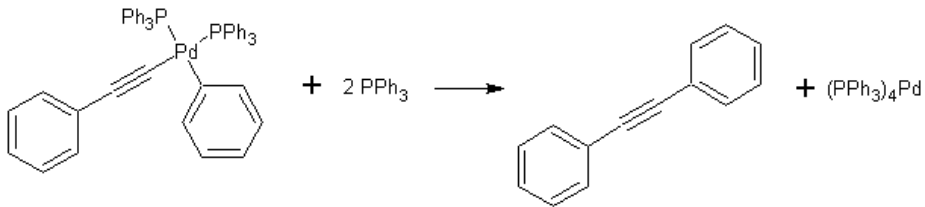


Es kommt zur trans/cis-Isomerisierung:

Sonogashira-Hagihara-Kupplung



Reduktive Eliminierung liefert das Produkt sowie den Palladiumkatalysator im Ausgangszustand:



Sonogashira-Hagihara-Kupplung: Synthese von 9,10-Bis(phenylethynyl)anthracen (BPEA)