

Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades
an der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Ludwig-Maximilians-Universität München

**Untersuchungen zur Elektrophilie
heteroaromatischer Kationen
und
1,1,3-triarylsubstituierter Allyl-Kationen**

Diplom-Ingenieurin Claudia Fichtner

aus

Langen

München 2001

Lebenslauf

Name: Claudia Ursula Fichtner

Geburtsdatum: 31.03.1972

Geburtsort: Langen

Staatsangehörigkeit: deutsch

Familienstand: ledig

Schulbildung:

09.1978 – 06.1982 Waldschule, Obertshausen

07.1982 – 06.1991 Marienschule der Urselinen in Offenbach/M.
Erwerb der Allgemeinen Hochschulreife

Studium:

10.1991 – 05.1996 Chemiestudium an der Technischen Hochschule Darmstadt

09.1993 Diplom-Vorexamen

05.1996 Diplom-Hauptexamen

05.1996 – 02.1997 Wechsel an die Ludwig-Maximilians-Universität München und Durchführung der Diplomarbeit am Institut für Organische Chemie unter der Leitung von Prof. Dr. H. Mayr; Thema: *Bestimmung der Elektrophilie heteroaromatischer Kationen*

02.1997 Studienabschluß als Diplom-Ingenieur der Fachrichtung Chemie

Promotion:

seit 03.1997 Dissertationsarbeit am Department Chemie der Ludwig-Maximilians-Universität unter der Leitung von Prof. Dr. H. Mayr; Thema: *Untersuchungen zur Elektrophilie heteroaromatischer Kationen und 1,1,3-triarylsubstituierter Allyl-Kationen*

Sonstiges:

03.1997 – 07.2000 wissenschaftliche Mitarbeiterin im Rahmen des DFG-Projekts *Entwicklung einer Reaktivitätsskala für Elektrophile*

seit 07.2000 Assistent im Chemie-Praktikum für Medizinstudenten am Department Chemie der Ludwig-Maximilians-Universität

Erklärung

Diese Dissertation wurde im Sinne von § 13 Abs. 3 bzw. 4 der Promotionsordnung vom 29. Januar 1998 von Herrn Prof. Dr. H. Mayr betreut.

Ehrenwörtliche Versicherung

Diese Dissertation wurde selbständig, ohne unerlaubte Hilfe erarbeitet.

München, am 13.3.2001

Dissertation eingereicht am 13.3.2001

1. Gutachter: Prof. Dr. H. Mayr

2. Gutachter: Prof. Dr. M. Heuschmann

Mündliche Prüfung am 11.4.2001

Für die Möglichkeit, diese Arbeit durchzuführen, möchte ich mich insbesondere bei Prof. Dr. H. Mayr bedanken, der mich in allen Belangen unterstützte und somit zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen hat.

Allen ehemaligen und derzeitigen Arbeitskreismitgliedern möchte ich für ihre Hilfsbereitschaft und Unterstützung danken, besonders Dr. G. Remennikov für seine Hilfe bei der Lösung synthetischer Probleme.

Ebenso gilt mein Dank den analytischen Abteilungen der LMU München.

Ich danke meinen Forschungspraktikanten Frau Tina Hübscher, Herrn Alex Kalisch und Herrn Thomas Hoffmann für ihre erfolgreiche und engagierte Mitarbeit an den Kapiteln über die *1,1,3-triarylsubstituierten Allyl-Kationen* bzw. über die *Xanthylium-Ionen*.

Herrn Thorsten Bug, Herrn Holger Schimmel und Herrn Uwe Buchem danke ich für die kritische Durchsicht dieser Arbeit.

Erläuterungen:

Im Text bezeichnen hochgestellte arabische Zahlen in eckigen Klammern Literaturhinweise; die Nummern von Verbindungen und Strukturen sind fett gedruckt. clf... entspricht den jeweiligen Versuchsnummern im Laborjournal. clfTH..., clfAK... und clfTI... entsprechen den Versuchsnummern im Laborjournal der Forschungspraktikanten, gr... entspricht Umsetzungen von Dr. G. Remennikov. Bei mehreren angegebenen Versuchsnummern kennzeichnet die kursive Schrift die Nummer des im folgenden beschriebenen Versuchs.

Abkürzungen

Abb.	Abbildung
AAV	Allgemeine Arbeitsvorschrift
An	<i>p</i> -Methoxyphenyl
Ar	Aryl
Bu	<i>n</i> -Butyl
dest.	destilliert
DMAP	<i>p</i> -Dimethylaminopyridin
DME	1,2-Dimethoxyethan
<i>E</i>	Elektrophilie-Parameter
eq.	Molequivalente
ether.	etherisch
gesätt.	gesättigt
i. Vak.	im Vakuum
konz.	konzentriert
Me	Methyl
<i>N</i>	Nucleophilie-Parameter
Ph	Phenyl
<i>i</i> Pr	<i>iso</i> -Propyl
Raumtemp.	Raumtemperatur
<i>s</i>	nucleophilspezifischer Steigungs-Parameter
Schmp.	Schmelzpunkt
Tab.	Tabelle
Tf	Trifluormethansulfonyl
THF	Tetrahydrofuran
Zers.-P.	Zersetzungspunkt

0	Zusammenfassung	1
----------	------------------------------	----------

Allgemeiner Teil: sauerstoff-heteroaromatische Kationen

1	Einleitung und Problemstellung.....	6
2	1-Benzopyrylium-Ionen	9
2.1	Einleitende Bemerkungen.....	9
2.2	Synthese von 1-Benzopyrylium-Salzen.....	10
2.2.1	Literaturüberblick	10
2.2.2	Eigene Arbeiten	17
2.3	Reaktionen von 1-Benzopyrylium-Ionen	21
2.3.1	Literaturbefunde.....	21
2.3.2	Eigene Untersuchungen	31
2.3.2.1	Umsetzungen von Flavylum-Ionen mit Nucleophilen	31
2.3.2.2	Versuche zu Umsetzungen des 1-Benzopyrylium-Ions mit Nucleophilen	37
2.4	Elektrophilie von 1-Benzopyrylium-Ionen.....	40
2.4.1	Einleitung.....	40
2.4.2	Kinetische Untersuchungen der Flavylum-Ionen	41
2.4.3	Auswertung der kinetischen Messungen	44
2.4.4	Bestimmung der Elektrophilie-Parameter der Flavylum-Ionen	47
2.4.5	Einordnung der Flavylum-Ionen in die Reaktivitätsskala	52
2.4.5.1	Vergleich der Flavylum-Ionen untereinander	52
2.4.5.2	Position der Flavylum-Ionen in der Reaktivitätsskala	53
2.4.6	Elektrophilie des 1-Benzopyrylium-Ions.....	55
3	Xanthylium-Ionen	57
3.1	Einleitende Bemerkungen.....	57
3.2	Darstellung von Xanthylium-Salzen	57
3.3	Auswahl und Synthese geeigneter Systeme	59

3.4	Xanthylium-Ionen in der organischen Synthese.....	60
3.4.1	Literaturbefunde.....	60
3.4.2	Eigene Arbeiten	64
3.4.2.1	Umsetzungen von Xanthylium-tetrafluoroborat	64
3.4.2.2	Umsetzungen von 9-Phenylxanthylium-tetrafluoroborat.....	67
3.4.2.3	Vergleich der NMR-Spektren	72
3.5	Elektrophilie von Xanthylium-Ionen.....	75
3.5.1	Einleitung.....	75
3.5.2	Bestimmung der Elektrophilie von Xanthylium-Ionen	76
3.5.3	Einordnung der Xanthylium-Ionen in die Reaktivitätsskala.....	82
4	Pyrylium-Ionen.....	88
4.1	Einleitende Bemerkungen.....	88
4.2	Synthese von Pyrylium-Salzen.....	89
4.3	Pyrylium-Salze in der organischen Synthese	91
4.3.1	Literaturüberblick	91
4.3.2	Eigene Arbeiten	93
4.4	Elektrophilie von Pyrylium-Ionen	97
5	Hydridübertragung als Konkurrenzreaktion bei Reaktionen hetero-	
	aromatischer Kationen mit Nucleophilen	99
5.1	Präparative Befunde	99
5.2	Versuche zur kinetischen Messung von Hydridübertragungen.....	100

Allgemeiner Teil: 1,1,3-triarylsubstituierter Allyl-Kationen

6	1,1,3-Triarylallyl-Kationen.....	102
6.1	Einleitung und Problemstellung	102
6.2	Synthesen 1,1,3-triarylsubstituierter Allyl-Kationen.....	103
6.2.1	Literaturbefunde.....	103
6.2.2	Eigene Arbeiten	104
6.3	Reaktionen mit Nucleophilen	110
6.3.1	Allgemeines	110
6.3.2	Reaktionsprodukte der Umsetzungen mit Nucleophilen	111

6.4	Elektrophilie von 1,1,3-triarylsubstituierten Allyl-Kationen	117
6.4.1	Bestimmung der Elektrophilie von 1,1,3-triaryl- substituierten Allyl-Kationen.....	117
6.4.2	Einordnung der Allyl-Kationen in die Reaktivitätsskala.....	121
6.5	Cycloadditionsreaktionen von Allyl-Kationen.....	126
6.5.1	Reaktionen mit Dienen	126
6.5.2	Kinetische Messungen der Reaktionen von Allyl-Kationen mit Dienen.....	129
7	Indanyl-Kationen.....	132
7.1	Allgemeines	132
7.2	Präparative Arbeiten	134
7.3	Kinetische Messungen und Einordnung in die Reaktivitätsskala.....	135
8	Schlußfolgerung und Ausblick	137

Experimenteller Teil

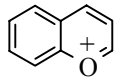
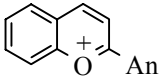
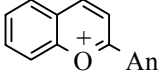
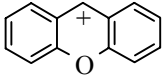
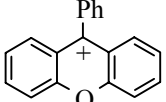
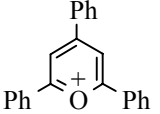
9	Experimenteller Teil.....	140
9.1	Allgemeine Angaben	140
9.2	Synthese von 1-Benzopyrylium-Salzen.....	144
9.2.1	Synthese der Flavylum-Salze 20a,b -BF ₄ und 20a,b -OTf	144
9.2.2	Synthese von 1-Benzopyrylium-tetrafluoroborat (1 -BF ₄)	149
9.2.3	Umsetzung der Flavylum-Ionen mit Nucleophilen	151
9.2.4	Synthese von 1,5-Diphenyl-3-(2-hydroxyphenyl)-pentan- 1,5-dion (2-Oxybenzaldiacetophenon) (80).....	158
9.2.5	Versuche zur Umsetzung von 1-Benzopyrylium- tetrafluoroborat mit Nucleophilen	160
9.3	Xanthylium-Salze	164
9.3.1	Synthese von Xanthylium-Salzen.....	164
9.3.2	Umsetzungen von Xanthylium-tetrafluoroborat mit Nucleophilen	166
9.3.3	Umsetzungen von 9-Phenylxanthylium-tetrafluoroborat mit Nucleophilen.....	171

9.4	Pyrylium-Salze	183
9.4.1	Synthese des 2,4,6-Triphenylpyrylium-tetrafluoroborats (118-BF₄).....	183
9.4.2	Umsetzungen des 2,4,6-Triphenylpyrylium-tetrafluoroborats mit Nucleophilen.....	184
9.5	1,1,3-triarylsubstituierte Allyl-Kationen	190
9.5.1	Synthese des 1,1,3-Triphenylprop-2-enyl-acetats (127a-OAc).....	190
9.5.2	Untersuchungen zu alternativen Syntheserouten für geeignete Vorläufer des 1,1,3-Triphenylallyl-Kations (127a).....	195
9.5.2.1	Vorstufen zur Synthese von 1,3,3-Triphenyl- prop-2-en-acetat (133a).....	195
9.5.2.2	Vorstufen zur Synthese von 1,1,3-Triphenyl- prop-2-en-1-acetat (142)	197
9.5.2.3	Versuche zur protonenkatalysierten Umlagerung von 1,1,3-Triphenyl-prop-2-en-1-ol (141)	199
9.5.3	Präparative Umsetzungen des 1,1,3-Triphenylprop-2-enylacetats mit Nucleophilen.....	200
9.5.4	Umsetzungen des 1,1,3-Triphenyl-prop-2-enyl-acetats mit Dienen.....	210
9.5.5	Synthese von Tricarbonyl- $\{\eta^6\text{-}[3,3\text{-diphenyl-prop-2-en-1-acetat-1-benzol}]\}$ -chrom(0) (133a').....	214
9.5.6	Synthese des 3,3-Bis-(<i>p</i> -methoxyphenyl)-1-phenyl-prop-2-enyl- acetats (133b).....	219
9.5.7	Umsetzungen des 3,3-Bis-(<i>p</i> -methoxyphenyl)-1-phenyl-prop-2-enyl- acetats mit Nucleophilen.....	224
9.5.8	Umsetzungen des 3,3-Bis-(<i>p</i> -methoxyphenyl)-1-phenyl-prop-2-enyl- acetats mit Dienen.....	233
9.5.9	Synthese des 1,1-Bis-(<i>p</i> -dimethylaminophenyl)- 3-phenyl-allyl-tetra-fluoroborats (127c-BF₄)	236
9.5.10	Umsetzungen des 1,1-Bis-(<i>p</i> -dimethylaminophenyl)- 3-phenyl-allyl-tetrafluoroborats mit Nucleophilen.....	240
9.5.11	Synthese des 1,1,3-Tris-(<i>p</i> -dimethylaminophenyl)-allyl- tetrafluoroborats (127d-BF₄)	251

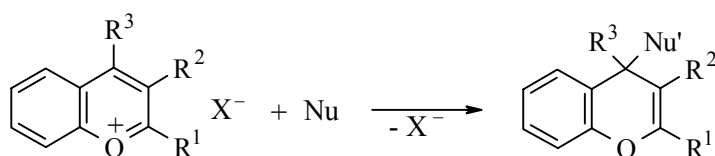
5.9.12	Umsetzungen des 1,1,3-Tris-(<i>p</i> -dimethylaminophenyl)-allyl-tetrafluoroborats mit Nucleophilen.....	254
9.6	1-(<i>p</i> -Anisyl)-3-phenyl-5-methoxy-indan-1-ylum-Kation.....	263
9.6.1	Synthese des 1-(<i>p</i> -Anisyl)-3-phenyl-5-methoxy-indan-1-ylum-tetrafluoroborats (155b -BF ₄).....	263
9.6.2	Umsetzungen des 1-(<i>p</i> -Anisyl)-3-phenyl-5-methoxy-indan-1-ylum-tetrafluoroborats mit Nucleophilen.....	265
10	Kinetische Messungen.....	268
10.1	Geräte und Meßmethoden.....	268
10.2	Kinetische Messungen für das Flavylium-Ion.....	272
10.3	Kinetische Messungen für das 4'-Methoxy-flavylium-Ion.....	276
10.4	Kinetische Messungen mit Benzopyrylium-tetrafluoroborat.....	280
10.5	Kinetische Messung mit Xanthylium-tetrafluoroborat.....	281
10.6	Kinetische Messungen mit 9-Phenylxanthylium-tetrafluoroborat.....	285
10.7	Kinetische Messungen mit 2,4,6-Triphenylpyrylium-tetrafluoroborat.....	291
10.8	Kinetische Messungen mit dem 1,3,3-Triphenylallyl-Kation.....	294
10.9	Kinetische Messungen mit dem 1,1-Bis-(<i>p</i> -anisyl)-3-phenyl-allyl-Kation.....	299
10.10	Kinetische Messungen mit dem 1,1-Bis-(<i>p</i> -dimethylaminophenyl)-3-phenyl-allyl-Kation.....	304
10.11	Kinetische Messungen mit dem 1,1,3-Tris-(<i>p</i> -dimethyl-aminophenyl)-allyl-Kation.....	307
10.12	Kinetische Messungen mit dem 1-(<i>p</i> -anisyl)-3-phenyl-5-methoxy-indan-1-ylum-Kation.....	310
11	Anhang.....	313
11.1	Röntgenkristallstrukturen.....	313
11.2	Formelanhang.....	316
12	Literaturverzeichnis.....	312

0 Zusammenfassung

1. Die stabilen Pirylium-Salze **1**, **20a,b**, **92a,b** und **118** werden in Anlehnung an Literaturvorschriften dargestellt und anhand ihrer NMR-Spektren charakterisiert.

Kation		X ⁻	Ausbeute/%
	1	BF ₄ ⁻	59
	20a	BF ₄ ⁻	64
		OTf ⁻	64
	20b	BF ₄ ⁻	62
		OTf ⁻	67
	92a	BF ₄ ⁻	55
	92b	BF ₄ ⁻	87
	118	BF ₄ ⁻	46

2. Bei der Umsetzung der Pirylium-Ionen mit C-Nucleophilen und Hydridendonatoren erfolgt der Angriff in *para*-Position zum Ringsauerstoff.



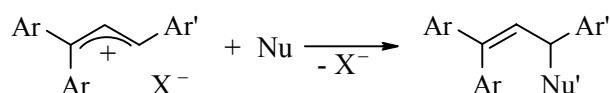
R ¹	R ²	R ³	
H	H	H	1
Ph	H	H	20a
An	H	H	20b
-HC=CH-CH=CH-	H	H	92a
-HC=CH-CH=CH-	Ph	Ph	92b

Eine Ausnahme bildet das 2,4,6-Triphenyl-pyrylium-Ion (**118**), das auch in 2-Position angegriffen wird. Mit dem 1-Benzopyrylium-Ion (**1**) werden keine identifizierbaren Umsetzungsprodukte erhalten.

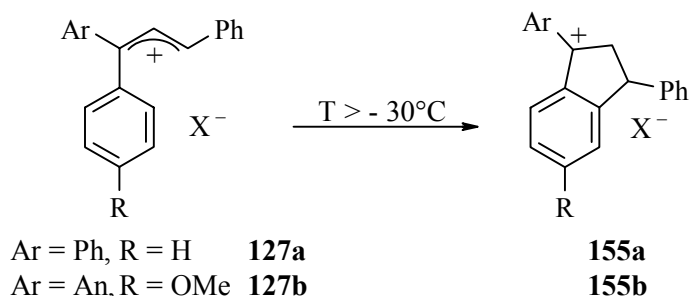
- Als Folgereaktion wird in einigen Fällen Hydridabstraktion aus dem Produkt durch noch nicht umgesetztes Pyrylium-Ion beobachtet. Eine Deutung dieses Effekts durch Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten für CC-Verknüpfung und Hydridübertragung ist jedoch bisher nicht gelungen.
- Die 1,1,3-triaryl-substituierten Allyl-Kationen **127a-d** werden in Anlehnung an Literaturvorschriften *in situ* aus den sekundären Acetaten **133a,a',b** oder als Tetrafluoroborate **127c,d**-BF₄ dargestellt.

$\text{Ar}-\text{C}^+(\text{Ar})=\text{CH}-\text{Ar}' \quad \mathbf{127a-d}$				
Ar	Ar'		X ⁻	Ausbeute/%
Ph	Ph	133a	OAc	83
Ph	C ₆ H ₅ Cr(CO) ₃	133a'	OAc	75
An	Ph	133b	OAc	84
Me ₂ NC ₆ H ₄	Ph	127c	BF ₄ ⁻	77
Me ₂ NC ₆ H ₄	Me ₂ NC ₆ H ₄	127d	BF ₄ ⁻	38

- Die Allyl-Kationen **127a-d** reagieren mit Nucleophilen ausschließlich an der weniger substituierten Allylposition.



6. Die wenig stabilisierten Allyl-Kationen **127a,b** cyclisieren bei $T > -30\text{ °C}$ unter Bildung der Indanyl-Kationen **155a,b**.



155b wird als stabiles Salz (BF_4^- , 38 %) isoliert und mit Allyltributylstannan (**47b**) und 1-Phenyl-1-(trimethylsiloxy)-ethen (**43b**) umgesetzt.

7. Die Reaktionen der Pyrylium-Ionen **1**, **20a,b**, **92a,b,118**, der Allyl-Kationen **127a-d** und des Indanyl-Kations **155b** mit verschiedenen Referenznucleophilen^[100] werden photometrisch oder konduktometrisch verfolgt. Aus den erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung und aus den bekannten *N*- und *s*-Parametern der Nucleophile werden mittels Gleichung (1.1)^[100] die Elektrophilie-Parameter (Abbildung 0.1) dieser Carbenium-Ionen ermittelt.

$$\lg k(20\text{ °C}) = s(E + N) \quad (1.1)$$

Die Eingliederung der Kationen **1**, **20a,b**, **92a,b**, **118**, **127a-d** und **155b** in die Reaktivitätsskala^[7] erlaubt den Vergleich der Elektrophilie mit anderen Carbenium-Ionen. Außerdem kann das synthetische Potential abgeschätzt werden, da bei Raumtemperatur nur Reaktionen mit denjenigen Nucleophilen zu erwarten sind, die auf gleicher Höhe oder unterhalb des betrachteten Elektrophils stehen.

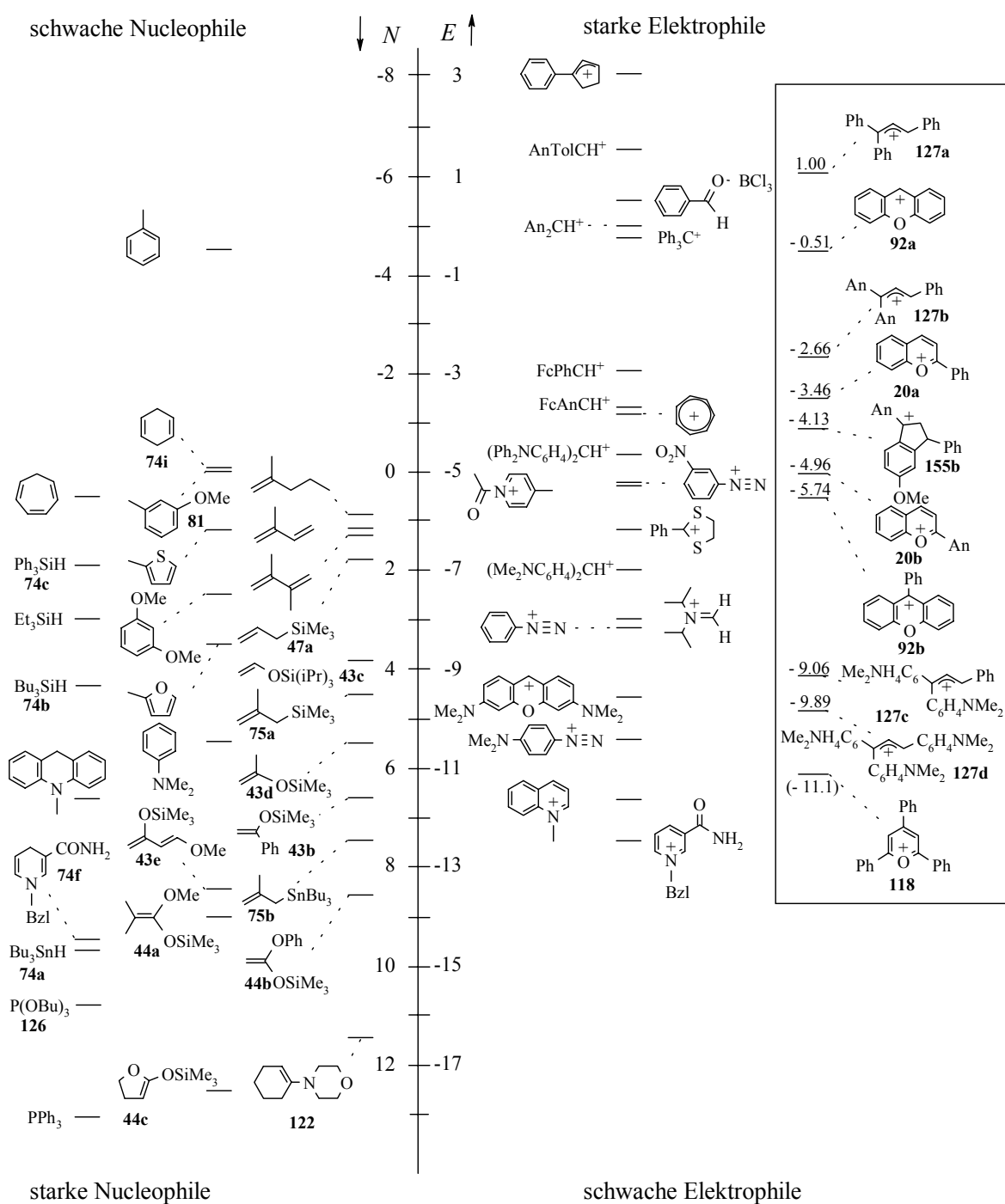
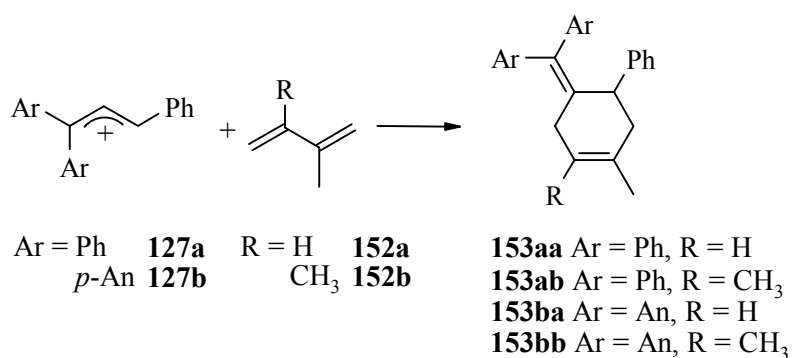


Abb. 0.1 Einordnung der heteroaromatischen Kationen **20a,b**, **92a,b** und **118**, der triarylsubstituierten Allyl-Kationen **127a-d** und des Indanyl-Kations **155b** in die Reaktivitätsskala.

8. Die Kinetiken der Diels-Alder-Reaktionen der Allyl-Kationen **127a,b** mit den 1,3-Butadienen **152a,b** werden UV-spektroskopisch untersucht. Die dabei gefundenen Geschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung unterscheiden sich geringfügig von den für den, die mittels Gleichung (1.1) für den ersten Schritt einer stufenweisen Cycloaddition berechnet werden können. Die Reaktion erfolgt daher stufenweise oder konzertiert über einen stark unsymmetrischen Übergangszustand.



Kation	Dien	T/ °C	t	Ausb./ %	$k_{\text{obs}}/$ L mol ⁻¹ s ⁻¹	$k_{\text{ber}}/$ L mol ⁻¹ s ⁻¹
127a	152a	-45 °C	23 h	69 (153aa)	3.67×10^1	9.98×10^1
127a	152b	-45 °C	24 h	63 (153ab)	1.78×10^2	1.95×10^2
127b	152a	-45 °C	5 d	11 (153ba)	--- ^[a]	5.66×10^{-5} (bei -50 °C)
127b	152b	-45 °C	5 d	18 (153bb)	--- ^[a]	5.22×10^{-5} (bei -50 °C)

[a] Bei -50 °C wird innerhalb von 22 h keine Abnahme der Kationen-Absorption beobachtet.

1 Einleitung und Problemstellung

Die ersten Beobachtungen, daß stickstofffreie organische Sauerstoffverbindungen mit Säuren Salze bilden, wurden am Anfang des 20. Jahrhunderts gemacht^[1]. Durch *Collie* und *Tickle*^[2] wurde das Basizitätsphänomen dieser Verbindungen auf einen neuen Bindungszustand des Sauerstoffs zurückgeführt. Mit der Synthese und Isolierung der ersten Pyrylium-Salze wurden die Grundlagen zur „Oxonium-Theorie“ gelegt.

Ebenfalls in die Jahrhundertwende fiel die Entdeckung der benzoanellierten Pyrylium-Systeme. So wurden von *Perkin*^[3] aus der Gruppe der 1-Benzopyrylium-Salze bereits 1896 die Salze des Luteolins beschrieben, und schon 1901 ist eine Vollsynthese aus nicht-cyclischen Vorstufen bekannt^[4]. Etwa zehn Jahre später erkannte man in den Anthocyanen ein natürliches Reservoir an 1-Benzopyrylium-Salzen^[5].

In der Xanthyliumreihe folgte *Kehrmann*^[6] mit seiner Arbeit „Über die Constitution der Oxazin-Farbstoffe und den vierwertigen Sauerstoff“.

Seit der präparativen Erschließung dieses Gebiets wurden zahlreiche, abwandlungsfähige Pyrylium-Salz-Synthesen entwickelt, die Reaktionen dieser Verbindungen untersucht, und bis heute ist das theoretische und präparative Interesse ungebrochen.

Dabei überwiegen die Untersuchungen zur Synthese deutlich die Anzahl der Studien zu Reaktionen von Pyrylium-Systemen. Obwohl es sich bei den sauerstoff-heteroaromatischen Kationen um ein traditionelles Gebiet der organischen Chemie handelt, fällt die Bilanz hinsichtlich der Arbeiten zur Reaktivität solcher Verbindungen noch schlechter aus. In den meisten Fällen handelt es sich um qualitative Aussagen, die sich aus Umsetzungen mit bestimmten nucleophilen Reaktionspartnern ergeben. Trotz der Entwicklung in der physikalisch-organischen Chemie, die sich unter anderem mit Kationenreaktivitäten/-stabilitäten eingehend beschäftigt, sind kinetische und thermodynamische Daten für Pyrylium-Kationen nur begrenzt vorhanden. Daher ist eine sichere Beurteilung der Reaktivität dieser Systeme nicht möglich.

Wie *Mayr* und *Patz* für eine Vielzahl von Elektrophil-Nucleophil-Kombinationen zeigen konnten, lassen sich die Geschwindigkeitskonstanten solcher Reaktionen durch Gleichung (1.1) beschreiben^[7].

$$\lg k(20\text{ °C}) = s(E + N) \quad (1.1)$$

E = Elektrophilie-Parameter

N = Nucleophilie-Parameter

s = Nucleophil-spezifischer Steigungsparameter

Damit lassen sich Geschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung $k(20\text{ °C})$ aus dem (elektrophilunabhängigen) Nucleophilie-Parameter N , dem nucleophilspezifischen Steigungsparameter s und dem (nucleophilunabhängigen) Elektrophilie-Parameter E vorhersagen. Diese Lineare-Freie-Enthalpie-Beziehung gilt für Reaktionen zwischen einfach positiv geladenen Elektrophilen und neutralen Nucleophilen, wenn im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt nur eine Bindung geknüpft wird.

Die Anordnung der so charakterisierten Elektrophile und Nucleophile in einer Reaktivitätsskala erlaubt einen ersten Überblick über mögliche Reaktionen (Abb. 1.1). Sie ist so gewählt, daß Elektrophile bei Raumtemperatur nur mit solchen Nucleophilen reagieren sollten, die auf gleicher Höhe oder tiefer als sie selbst angeordnet sind. Um jedoch präzise Aussagen treffen zu können, ist die Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten über Gleichung (1.1) nötig. Diese Voraussagen gelingen in der Regel mit einer Genauigkeit um den Faktor 10 – 100.

In der vorliegenden Arbeit wurde versucht, einige typische Vertreter der Pyrylium- bzw. benzoanellierten Pyrylium-Kationen in ihrer Reaktivität zu quantifizieren. Zu diesem Zweck ist es nötig, geeignete Synthesen für die entsprechenden Salze zu entwickeln. Durch kinetische Verfolgung ihrer Reaktionen mit Nucleophilen, für die N - und s -Parameter bekannt sind, sollen die entsprechenden Geschwindigkeitskonstanten ermittelt werden. Erfüllen sie die Gleichung (1.1), so können sie zur Berechnung der E -Parameter herangezogen werden. Zusätzlich soll die Anwendbarkeit dieser Parameter zur Reaktivitätsvoraussage sowohl durch den Vergleich mit literaturbekannten Umsetzungen wie auch durch eigene Untersuchungen abgesichert werden.

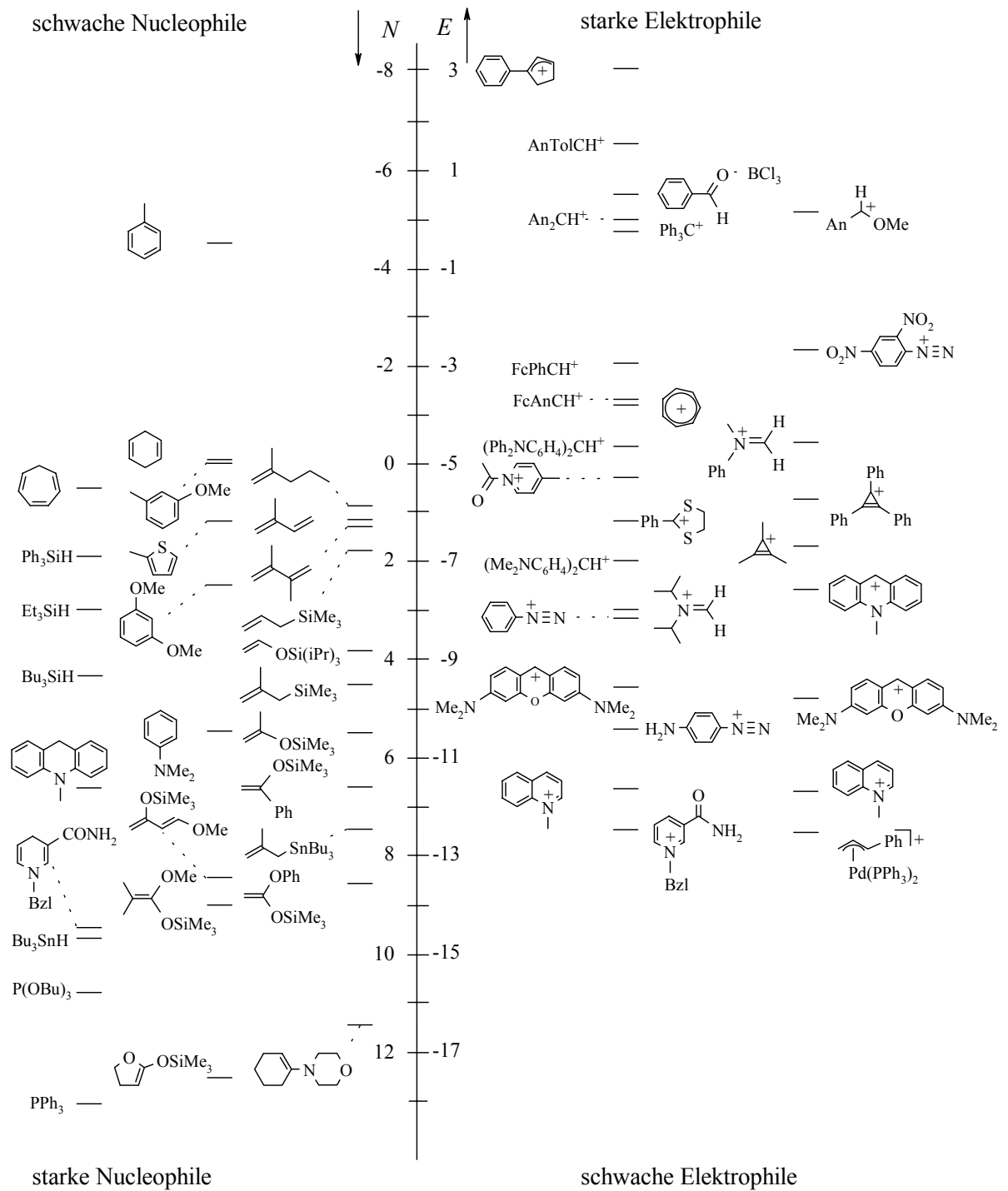
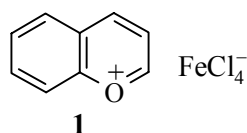


Abb. 1.1 Gegenüberstellung der gemittelten Elektrophilie- und Nucleophilie-Reihe

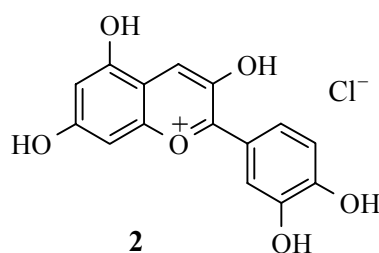
2 1-Benzopyrylium-Ionen

2.1 Einleitende Bemerkungen

Die ersten 1-Benzopyrylium-Salze wurden 1881 beim Erhitzen von Phenol, Resorcin bzw. Pyrogallol in Eisessig in Gegenwart von Zinkchlorid erhalten^[8]. Die Konstitution dieser Cyclisierungsprodukte wurde aber erst durch *von Bülow* aufgeklärt^[9]. Das unsubstituierte 1-Benzopyrylium-Kation **1** wurde im Jahre 1909 erstmals von *Decker* synthetisiert und als Tetrachloroferrat als stabiler Feststoff isoliert^[10].



1924 wurde von *Willstätter*^[11] die Isolierung und Charakterisierung des Farbstoffs Cyanidin (**2**) aus der Kornblume beschrieben und die Zugehörigkeit zur Klasse der 1-Benzopyrylium-Salze nachgewiesen. In der Folgezeit wurden Synthesen für diese Verbindungsklasse und für weitere natürliche Analoga entwickelt. Diese Untersuchungen wurden von *Robinson*^[12] sowie von *Karrer*^[13] intensiv und erfolgreich fortgesetzt, so daß heute 1-Benzopyrylium-Salze einfach zugänglich sind. Inzwischen sind die unterschiedlichsten Derivate, vom unsubstituierten Grundkörper **1** bis hin zu vollständig substituierten Derivaten, bekannt.



Zahlreiche Vertreter dieser Gruppe, vor allem 2-Aryl-1-benzopyrylium-Salze (Flavylium-Salze), die in 3-Position eine Hydroxy-Gruppe tragen, finden sich als Komponenten natürlicher organischer Farbstoffe wieder. Sie werden unter der Sammelbezeichnung Anthocyanidine zusammengefaßt.

Im Pflanzenreich sind diese Verbindungen glykosidisch über die Hydroxy-Gruppe in 3-Position gebunden und werden dann als Anthocyane bezeichnet^[14].

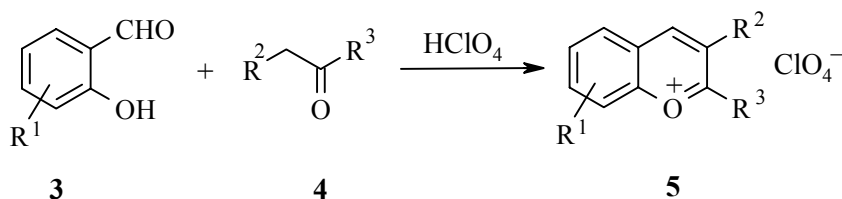
Die 1-Benzopyrylium-Salze besitzen auch technische Bedeutung. Besonders die in den Anthocyaninen vorkommenden Hydroxy-substituierten 2-Aryl-1-benzopyrylium-Salze sind nicht toxisch und erlangten deshalb Interesse als Lebensmittelfarbstoffe^[15,16]. Bisher ist es aber nicht gelungen, diese farbigen Salze in vertretbarem Aufwand aus den betreffenden Pflanzen zu isolieren; der praktische Zugang erfolgt daher zur Zeit synthetisch^[14]. Als Textilfarben sind die 2-Aryl-1-benzopyrylium-Salze nicht geeignet, da die Farbstoffe weder wasser- noch seifen-echt sind. Dagegen fanden eine Reihe von 2-Aryl-1-benzopyrylium-Salzen in neuerer Zeit Interesse als Laserfarbstoffe^[17]. Die langwellig absorbierenden 1-Benzopyrylium-Salze sind wegen der Elektronen-Akzeptoreigenschaft als Sensibilisatoren für elektrophotographische Aufzeichnungsmaterialien geeignet^[18,19]. Andere besitzen wiederum photochrome und acidochrome Eigenschaften, weshalb eine Verwendung zur Herstellung von licht- und säure- bzw. basen-empfindlichen Aufzeichnungsmaterialien vorgeschlagen wurde. Aktuell sind sie als Basis für ein optisches Memory-System im Gespräch^[20,21,22,23].

2.2 Synthese von 1-Benzopyrylium-Salzen

2.2.1 Literaturüberblick

Die strukturelle Vielfalt der bekannten 1-Benzopyrylium-Salze ist beträchtlich, dennoch beschränken sich die bewährten Synthesemethoden auf relativ wenige Standardverfahren. Auf diese soll hier nur kurz eingegangen werden, da von *Czerney* und *Hartmann* ein umfangreicher Übersichtsartikel zu dieser Thematik vorhanden ist^[24].

Die am häufigsten verwendete Methode ist die Cyclisierung von *ortho*-substituierten Phenolen **3** (z. B. Salicylaldehyde) mit geeigneten CH-aciden Verbindungen. Die Aktivierung erfolgt in der Regel durch eine Carbonylfunktion, so daß α -Methylketone **4** (aber auch andere Ketone, Aldehyde und ihre Acetale) eingesetzt werden können (Schema 2.1).



Schema 2.1

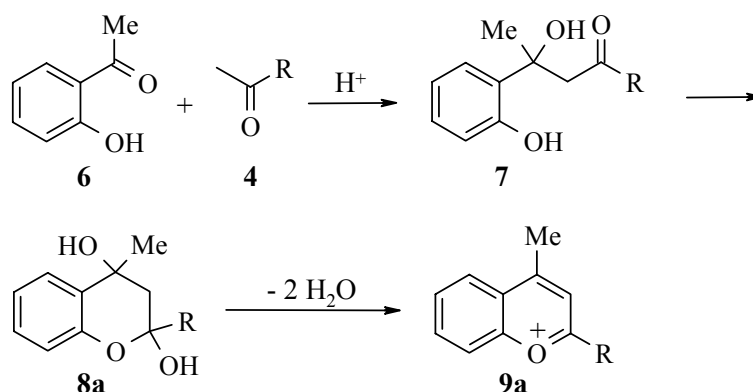
Anstelle der Carbonylverbindung **4** kann auch ein Nitril verwendet werden, wobei dann 2-Amino-substituierte 1-Benzopyrylium-Salze ($\text{R}^3 = \text{NH}_2$) erhalten werden.

Besonders wichtig für die Bildung einheitlicher Reaktionsprodukte ist jedoch, daß die Reaktivität einer Methylene-Gruppe deutlich höher ist als die anderer Positionen.

Neben den Eintopf-Synthesen ist es auch möglich, die beiden Reaktionsschritte – Kondensation und Cyclisierung – getrennt durchzuführen und die intermediär gebildeten Chalcone zu isolieren (vgl. Kap. 2.2.2).

Da sowohl in den eingesetzten Salicylaldehyden **3** wie auch in den CH-aciden Reaktionspartnern **4** die Substituenten vielfältig variiert werden können, ist es bereits mit dieser Methode möglich, eine große Bandbreite verschieden substituierter 1-Benzopyrylium-Salze zu synthetisieren. Besonders unter dem Aspekt der Syntheseplanung können „funktionelle Grundlagen“ für mögliche Folgeschritte gelegt werden.

Auch *ortho*-Acylphenole **6** können eingesetzt werden, sind aber wegen ihrer schlechteren Zugänglichkeit nur bedingt als Ausgangsmaterialien geeignet (Schema 2.2).



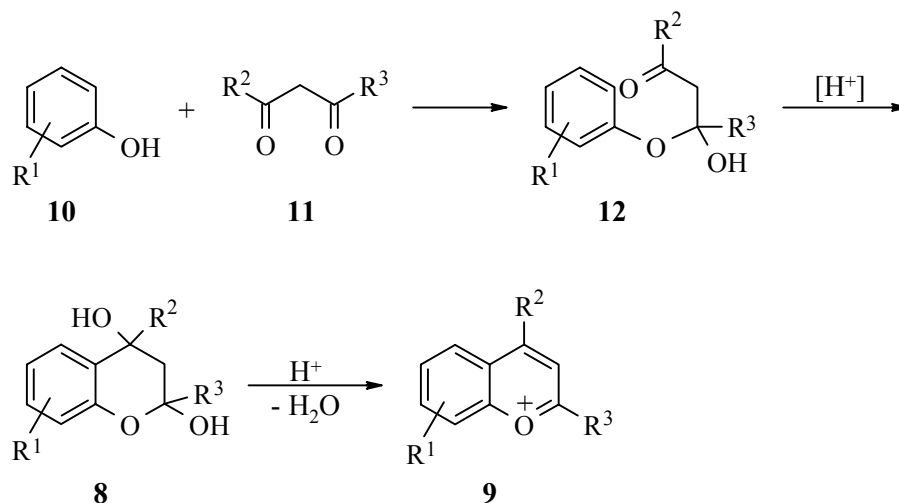
Schema 2.2

Die Reaktion erfolgt in mehreren Schritten, wobei zuerst die Seitenkette durch intermolekulare Addition der CH-aciden Komponente an die Acyl-Gruppe geknüpft wird. Es folgt der Ringschluß durch cyclisierende Addition, und die abschließende Dehydratisierung führt zu Benzopyrylium-Ionen **9a**.

Als Kondensationsmittel für die Umsetzungen eignen sich neben Perchlorsäure vor allem Chlorwasserstoff, Salzsäure/Eisen(III)-chlorid, Tetrafluorborsäure sowie Schwefelsäure. Dabei werden die Edukte gelöst (Diethylether, 1,4-Dioxan, Ameisensäure, Essigsäure, Essigsäurealkylester, Essigsäureanhydrid oder Dichlormethan) und danach mit Protonensäure versetzt, wodurch es zur Kondensation und Cyclisierung kommt.

Ebenso können auch in *ortho*-Position unsubstituierte Phenole **10** (z. B. Phenol, Resorcin) mit 1,3-difunktionellen Reaktionspartnern wie z. B. β -Ketoestern, β -Ketonitrilen oder 1,3-Diketonen **11** umgesetzt werden. Das zugrundeliegende Syntheseprinzip sei anhand einer Reaktion zwischen einem monosubstituierten Phenol **10** und einem 1,3-Diketon **11** beschrieben (Schema 2.3). Im ersten Schritt findet eine Addition der phenolischen OH-Gruppe an die Carbonyl-Gruppe statt. Das Additionsprodukt **12** cyclisiert nun über eine Hydroxyalkylierung (intramolekulare elektrophile aromatische Substitution) zu **8a**, wobei die Regioselektivität der Cyclisierung durch Substituenten am benzoiden System gesteuert wird.

Die abschließende Aromatisierung erfolgt durch Dehydratisierung unter Verwendung der bereits genannten Protonensäuren.



Schema 2.3

Eine ebenfalls häufig verwendete Methode ist die Synthese von 1-Benzopyrylium-Salzen durch Aromatisierung von 1-Benzopyranonen **13,14** und 1-Benzopyranen **15,16** (Abb. 2.1). Ihr kommt allerdings bei weitem nicht die Bedeutung zu, wie sie die bisher beschriebenen Cyclisierungen besitzen, da die zur Aromatisierung verwendeten 1-Benzopyranone und 1-Benzopyrane nur mit bestimmten Substitutionsmustern verfügbar sind.

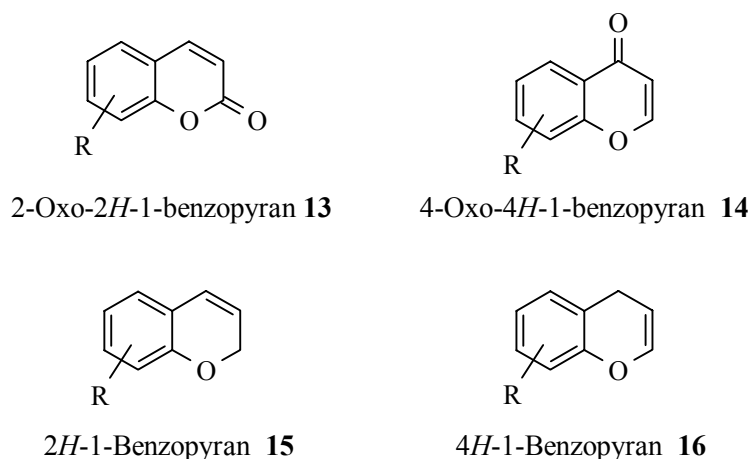
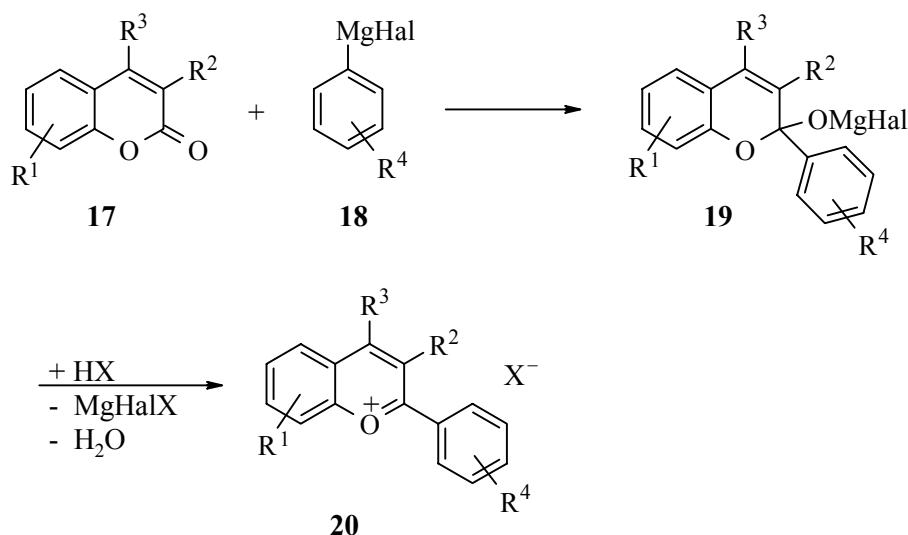


Abb. 2.1

Die Aromatisierung von 2-Oxo-2*H*- und 4-Oxo-4*H*-1-benzopyranen, z. B. von **17**, gelingt mit Grignard-Verbindungen **18**^[25]. Die Oxo-Funktion am 6-gliedrigen Heterocyclus wird dabei in eine Hydroxy-Gruppe umgewandelt und das intermediär gebildete Halbacetal **19** mit Säure in das aromatische heterocyclische Onium-Salz **20** überführt (Schema 2.4).

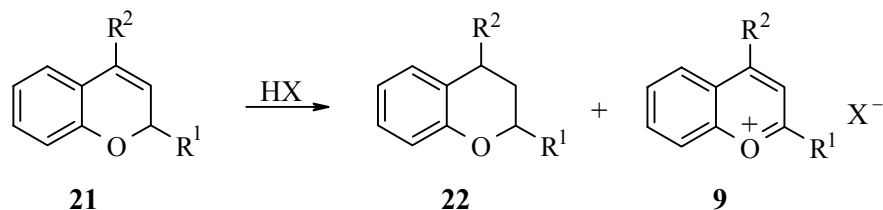


Schema 2.4

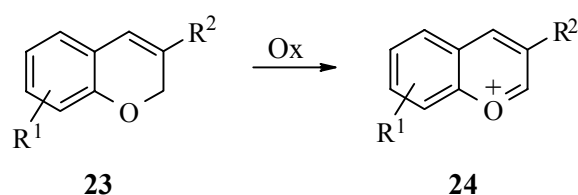
Außer mit metallorganischen Reagenzien (Metall = Mg, Li, Zn), bei denen die Aromatisierung mit Einführung einer Aryl^[26]- oder Alkyl-Gruppe^[27] verbunden ist, lassen sich 2-Oxo-2*H*-1-benzopyrane **17** auch mit aktivierten Arenen^[28] oder Hetarenen^[29] umsetzen.

2*H*- und 4*H*-1-Benzopyrane werden durch Dehydrierung in 1-Benzopyrylium-Salze überführt. Dies erfolgt meist durch Disproportionierung in konzentrierten Mineralsäuren bei tiefen Temperaturen^[30,31,32] oder durch Dehydrierung mit geeigneten Oxidationsmitteln^[33] wie 1,4-Benzochinon, Kupfer-(II)-perchlorat oder Tritylium-Salzen (Schema 2.5).

Disproportionierung

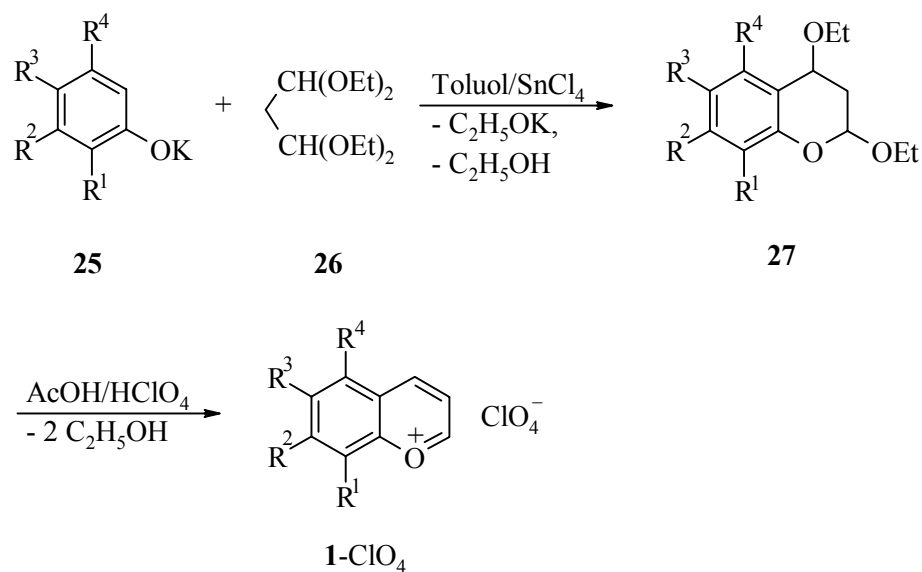


Dehydrierung



Schema 2.5

Obwohl eine große Anzahl von 1-Benzopyrylium-Kationen literaturbekannt sind, wurde der unsubstituierte Grundkörper nur wenig untersucht. Man findet in der Literatur lediglich zwei Syntheseverfahren zur Darstellung des 1-Benzopyrylium-perchlorats (**1-ClO₄**). *Bigi*^[34] beschreibt, daß man **27** ausgehend von Kaliumphenolaten **25** und Malonaldehyd-bis-(diethylacetal) **26** in Gegenwart von Zinntetrachlorid in Toluol erhalten kann. Nachfolgende Behandlung mit Perchlorsäure in Eisessig liefert **1-ClO₄** (Schema 2.6).

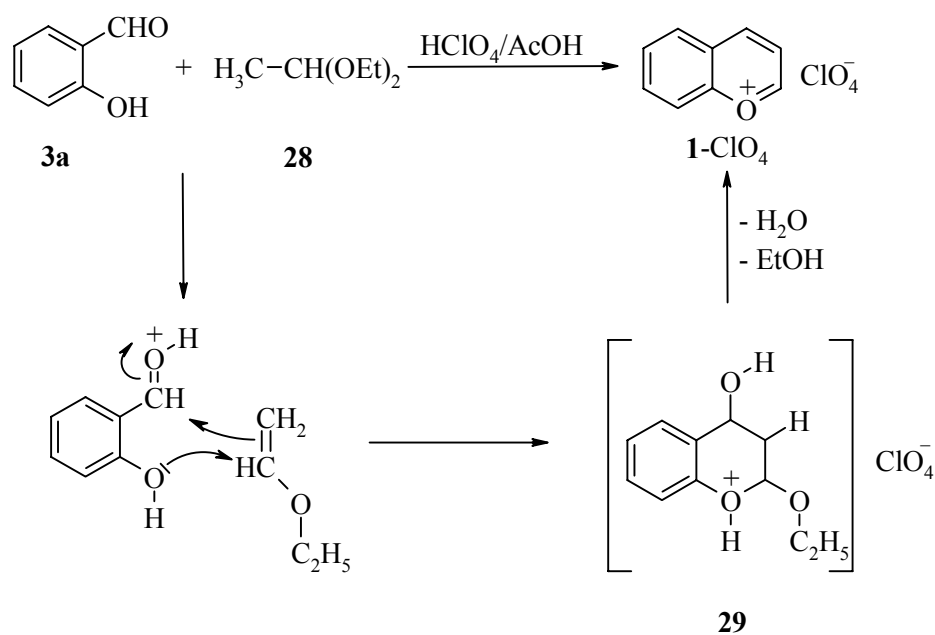


Schema 2.6

Die in Schema 2.6 beschriebene Variante ist jedoch nur anwendbar, solange das Phenolat **25** keine elektronenziehenden Gruppen (CN, NO₂) trägt, da dann die Reaktion nicht gelingt. Als Produkte werden dabei im Pyrylium-Ring unsubstituierten 1-Benzopyrylium-Salzen erhalten.

Eine deutlich einfachere Methode wird von *Bouvier*^[35] beschrieben (Schema 2.7). Demnach erhält man **1-ClO₄** aus Salicylaldehyd **3a** und Acetaldehyddiethylacetal **28** durch Zugabe einer Mischung von Perchlorsäure/Essigsäure und Essigsäureanhydrid bei -5 °C.

Ein möglicher Reaktionsmechanismus – elektrophiler Angriff des protonierten Salicylaldehyds an den aus **28** gebildeten Ethylvinylether und nachfolgende Cyclisierung und Eliminierung von Wasser und Ethanol unter Bildung von **1-ClO₄** – ist in Schema 2.7 formuliert.



Schema 2.7

2.2.2 Eigene Arbeiten

Auswahl der untersuchten 1-Benzopyrylium-Ionen

Für die kinetischen Untersuchungen von 1-Benzopyrylium-Ionen werden rein herstellbare, gut lagerbare und in Lösung stabile 1-Benzopyrylium-Salze benötigt. Da diese Kriterien viele der bekannten Salze erfüllen, wurden als einfache Systeme das Flavylium- bzw. *p*-Methoxyflavylium-Kation **20a** und **20b** ausgewählt (Abb. 2.2).

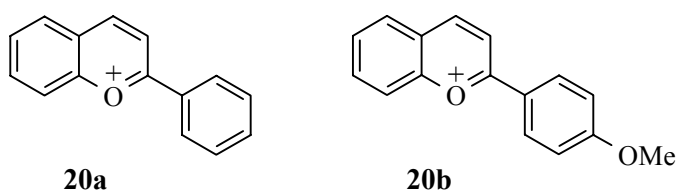


Abb. 2.2 Flavylium-Ionen **20a,b**

Dabei repräsentiert das Flavylium-Kation **20a** das Grundgerüst, das allen Anthocyanidinen gemeinsam ist. Gelingt hier eine Einordnung in die Reaktivitätsskala, ließen sich problemlos auch Aussagen zu den Reaktivitäten aller anderen 1-Benzopyrylium-Ionen machen, die sich nur in den Substitutionsmustern unterscheiden. Es wären hauptsächlich die elektronischen Einflüsse der Substituenten auf die Reaktivität zu beachten (in seltenen Fällen könnten ggf. noch sterische Effekte eine Rolle spielen). Unter diesem Aspekt wurde das *p*-Methoxyflavylium-Kation **20b** gewählt, da der *p*-Substituent als Elektronendonator ganz klar einen Einfluß auf die Reaktivität des Systems erwarten läßt.

Wegen der Lewis-Acidität von 1-Benzopyrylium-Kationen sind nur Gegenionen mit geringer Basizität^[36,37,38] geeignet, so daß häufig komplexe Anionen (AlCl_4^- ^[39], FeCl_4^- ^[39], CdBr_3^- ^[39], AuCl_4^- ^[39], I^- ^[40], Cl^- ^[30,41], ClO_4^- ^[42]) eingesetzt wurden. Dieser Aspekt gilt für alle bisher beschriebenen Darstellungsmethoden von 1-Benzopyrylium-Salzen und ist daher bei der Wahl des Kondensationsmittels zu berücksichtigen.

Neben dem Aspekt der thermodynamischen Stabilität für die Wahl des Gegenions ist im Rahmen dieser Arbeit auch die Eignung für kinetische Messungen zu berücksichtigen.

So beschreibt *Lies*, daß kinetische Messungen mit UV-Detektion bei der Reaktion von **20a**-AlCl₄ und **20a**-FeCl₄ mit Tributylstannan (**74a**) nicht möglich waren, da nach der Zugabe des Nucleophils die Extinktion anstieg. Er führte diesen Befund auf eine Störung durch das Gegenion AlCl₄⁻ zurück^[43]. Zur Vermeidung solcher Probleme wurde von einer Verwendung solcher Gegenionen abgesehen.

Für das Flavylum-iodid **20b**-I und in größerem Maße für die Flavylum-chloride **20a**-Cl und **20b**-Cl kann aufgrund der Basizität des Anions nicht sicher gesagt werden, ob diese Salze vollständig ionisiert vorliegen, so daß auf die Herstellung der einfachen Halogenid-Salze verzichtet wurde. Zudem sind die Flavylum-chloride als stark hygroskopisch beschrieben, wodurch eine einfache Handhabung erschwert wird^[26,41].

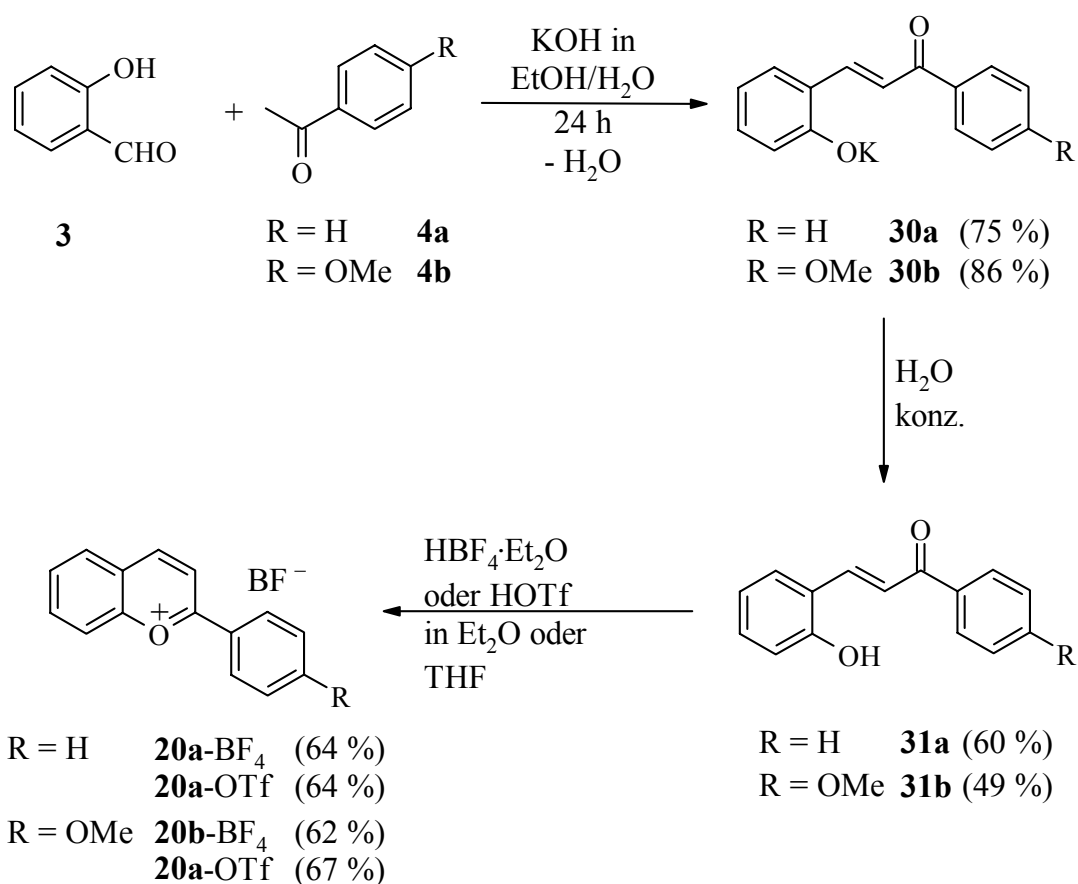
Für Flavylum-perchlorate wurden von *Lies* bereits einige kinetische Untersuchungen^[43] durchgeführt, jedoch habe ich wegen der explosiblen Eigenschaften der Perchlorate auf deren Synthese verzichtet.

Angeichts der Vielzahl von 1-Benzopyrylium-Ionen, die nicht in die Gruppe der Flavylum-Ionen eingeordnet werden können, ist auch der unsubstituierte Grundkörper, das 1-Benzopyrylium-Ion (**1**), von großem Interesse. Da es in der Literatur nur wenig studiert wurde, soll es ebenfalls Gegenstand dieser Arbeit sein.

Während Pyrylium-tetrafluoroborate bereits beschrieben wurden^[44,45], ist die analoge Synthese für **20a**-BF₄ bisher nicht in der Literatur erwähnt. Eine Synthese von *p*-Methoxyflavylum-tetrafluoroborat **20b**-BF₄ wurde 1998 von *Katritzky*^[46] publiziert. Da Flavylum-Ionen aber eine geringere Lewis-Acidität besitzen als Pyrylium-Ionen, sollte es möglich sein, auch das Flavylum-tetrafluoroborat **20a**-BF₄ darzustellen.

Synthese der Flavylum-Salze

Die Flavylum-Salze **20a,b**-BF₄ und **20a,b**-OTf wurden nach einer modifizierten Variante der Synthese von **20a**-ClO₄^[47] dargestellt (Schema 2.8).

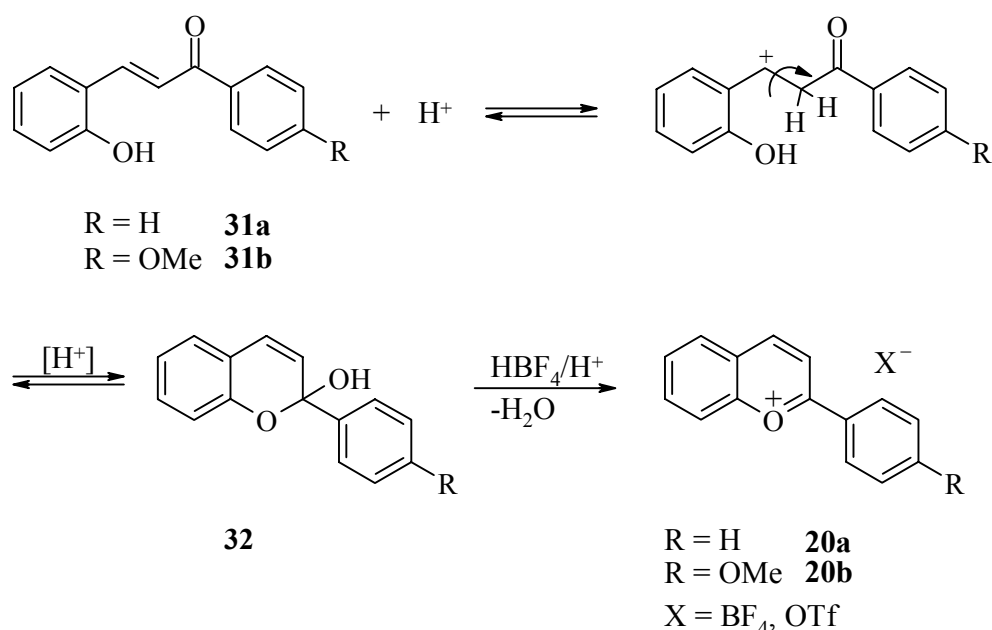


Schema 2.8

Die basisch induzierte Aldol-Kondensation von Salicylaldehyd (**3a**) mit den Acetophenonen **4a,b** liefert die Kalium-Salze **30a,b**, die isoliert, aber ohne zusätzliche Reinigung weiter umgesetzt wurden. Durch Behandlung mit konzentrierter wässriger Salzsäure wird ein pH-Wert von ca. 3 eingestellt. Hierbei werden die Salicylideneacetophenone **31a,b** freigesetzt, welche isoliert wurden.

Die abschließende Cyclisierung in Gegenwart von etherischer Tetrafluoroborsäure bzw. von Trifluormethansulfonsäure erfolgt in Diethylether bzw. Tetrahydrofuran unter Rückfluß.

Dabei werden **31a,b** an der C,C-Doppelbindung protoniert; durch eine Rotation um die C,C-Bindung und nachfolgende Deprotonierung wird die zur Cyclisierung notwendige *cis*-Konfiguration erhalten. Es kommt zum nucleophilen Angriff der Hydroxy-Gruppe auf die Carbonyl-Funktion. Die dabei neu entstehende Hydroxy-Gruppe des Halbacetals **32** wird protoniert und unter Wasserabspaltung das jeweilige Kation **20a,b** gebildet. Die Flavylium-Salze **20a,b**-BF₄ und **20a,b**-OTf sind in Ether schwer löslich und fallen aus (Schema 2.9).



Schema 2.9

Eine Rückspaltung tritt nicht mehr ein, da durch den Säureüberschuß vorhandenes Wasser sofort protoniert wird, so daß es nicht mehr als Nucleophil wirksam werden kann. Dieser mechanistische Vorschlag deckt sich mit Untersuchungen von *McClelland*^[48].

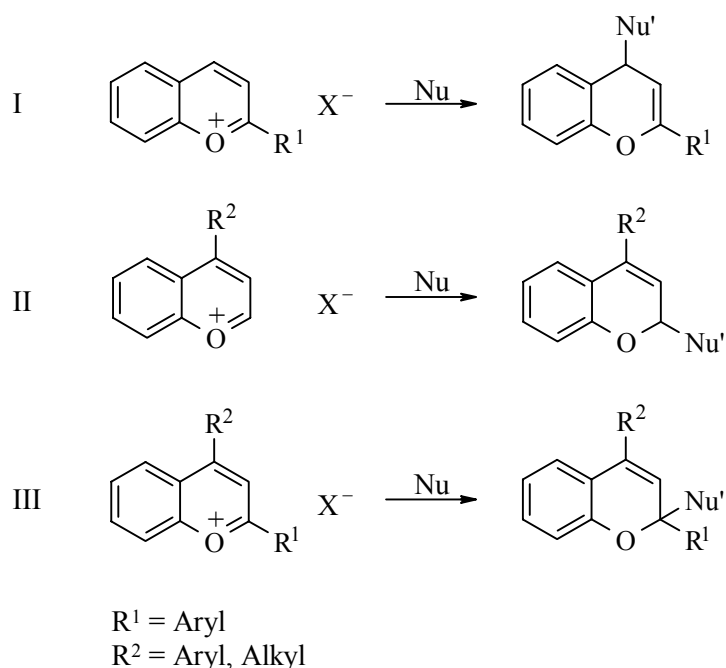
Synthese des 1-Benzopyrylium-tetrafluoroborats

Das 1-Benzopyrylium-tetrafluoroborat **1**-BF₄ (59 %) wird entsprechend der Vorschrift von *Bouvier*^[35] mit einer Ausbeute von 59 % synthetisiert (Schema 2.7), wobei Salicylaldehyd (**3a**) und Acetaldehyddiethylacetal (**28**) in der Kälte durch Zugabe von etherischer Tetrafluoroborsäure zur Reaktion gebracht wurden.

2.3 Reaktionen von 1-Benzopyrylium-Ionen

2.3.1 Literaturbefunde

Trotz der großen strukturellen Vielfalt dieser Verbindungsklasse verlaufen die meisten Reaktionen über einen nucleophilen Angriff am positiv geladenen heterocyclischen Ring^[49]. *Czerney* und *Hartmann* haben gezeigt, daß bei den ambidenten Benzopyrylium-Ionen die Addition in 2- oder in 4-Stellung unter Bildung von 2*H*- bzw. 4*H*-1-Benzopyranen verlaufen kann (Schema 2.10)^[49]. Dabei erfolgt der Angriff meist in 4-Position, wenn das 1-Benzopyrylium-Salz bereits einen Substituenten in 2-Position trägt (I); dagegen werden 4-substituierte 1-Benzopyrylium-Salze in 2-Position angegriffen (II). Sind sowohl 2- als auch 4-Position mit ähnlichen Resten substituiert, so ist die Addition in 2-Stellung gegenüber der in 4-Stellung bevorzugt (III).



Schema 2.10

Am unsubstituierten 1-Benzopyrylium-Ion kann der nucleophile Angriff in 2- und 4-Position erfolgen (Abbildung 2.3). Allerdings ist der Angriff in 2-Position bevorzugt, die nach CNDO/2-Rechnungen eine höhere Ladungsdichte^[50] besitzt

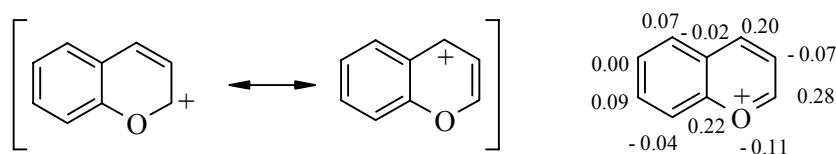
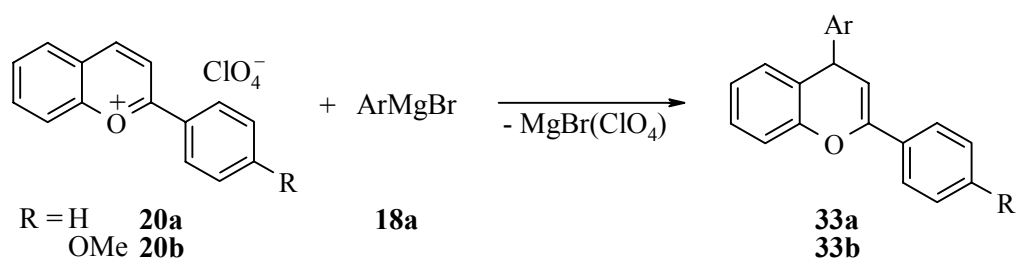


Abb. 2.3 Ladungsdichten am 1-Benzopyrylium-Kation (1)

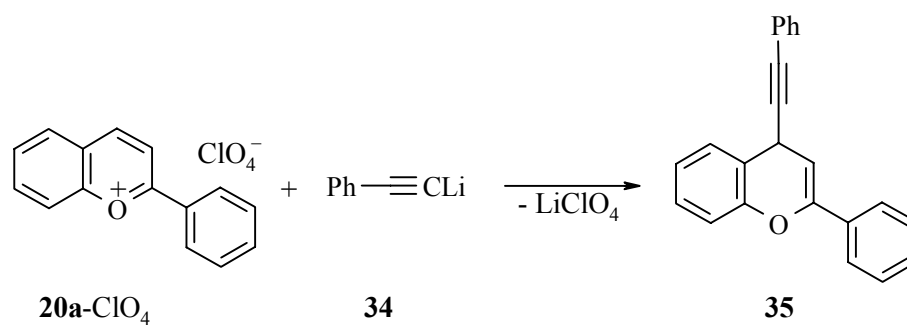
Reaktionen mit C-Nucleophilen

Lithium- und Magnesium-organische Verbindungen zeigen bei der Reaktion mit 1-Benzopyrylium-Salzen meist die in Schema 2.10 beschriebene Selektivität. So beschreibt Löwenbein^[51] bei der Reaktion der Flavylium-perchlorate **20a,b**-ClO₄ mit Arylmagnesiumbromiden **18a** die Bildung der in 4-Position arylierten 4*H*-Flavene **33a,b** (Schema 2.11).



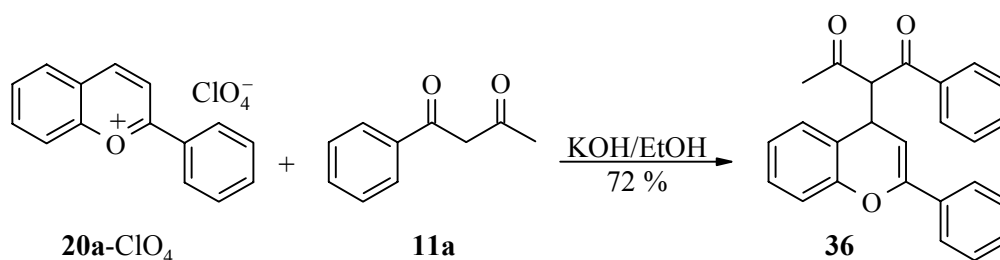
Schema 2.11

Koblik^[52] konnte zeigen, daß auch Lithiumphenylacetylid **34** Flavylium-perchlorat **20a**-ClO₄ ausschließlich in 4-Position angreift (Schema 2.12).



Schema 2.12

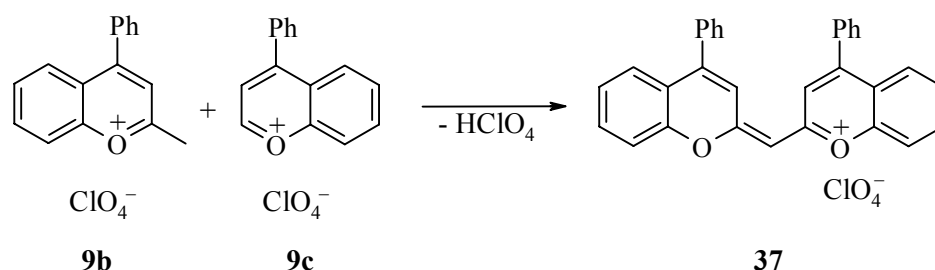
Auch CH-acide Verbindungen, z. B. **11a**, können mit 1-Benzopyrylium-Salzen Reaktionen eingehen^[36]. Dabei liefern Umsetzungen des 2-Phenyl-1-Benzopyrylium-Salzes mit *in situ* generierten Carbanionen ausschließlich das in 4-Position substituierte Produkt. (Schema 2.13).



Schema 2.13

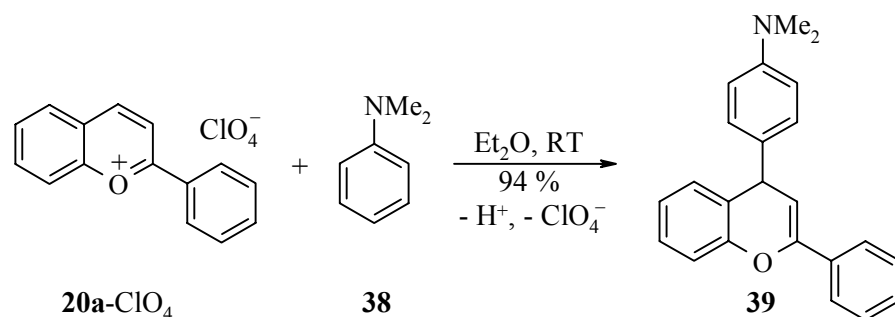
Analog reagieren andere CH-acide Verbindungen wie Cyanoessigester^[36], Malonsäuredinitrile^[36] oder Nitromethan^[36].

Das CH-acide 2-Methyl-benzopyrylium-perchlorat (**9b-ClO₄**) reagiert mit dem Benzopyrylium-Ion **9c**^[53] in 2-Position, wobei nach Oxidation das Kation **37** entsteht (Schema 2.14).



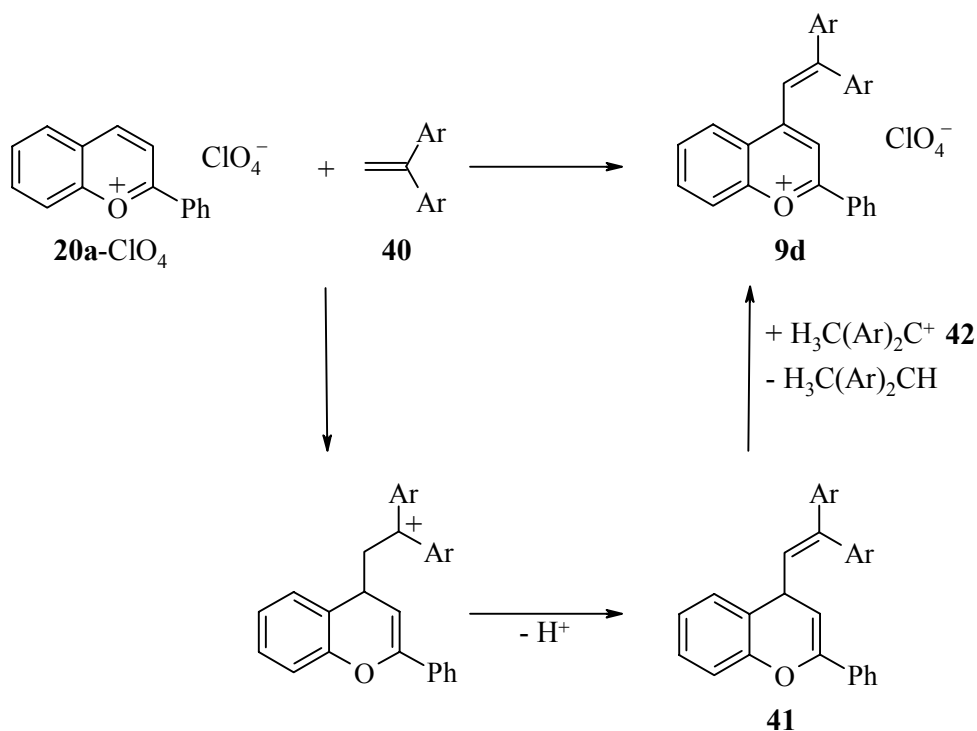
Schema 2.14

Weiterhin sind Reaktionen von Flavylium-Ionen mit elektronenreichen Aromaten bekannt; so beschreibt *Kröhnke*^[36] übereinstimmend mit *Ostensen*^[37] und *Shirner*^[54] die Umsetzung von **20a-ClO₄** mit *N,N*-Dimethylanilin (**38**) bei Raumtemperatur. Hier tritt die Reaktion gemäß der bereits beschriebenen Selektivität an der unsubstituierten 4-Position ein (Schema 2.15).



Schema 2.15

Reaktionen mit aktivierten Alkenen sind nur wenig untersucht; lediglich *Ostensen*^[55] beschreibt eine Reaktion von Flavylium-perchlorat **20a-ClO₄** mit 1,1-Diarylethenen **40** (Schema 2.16).

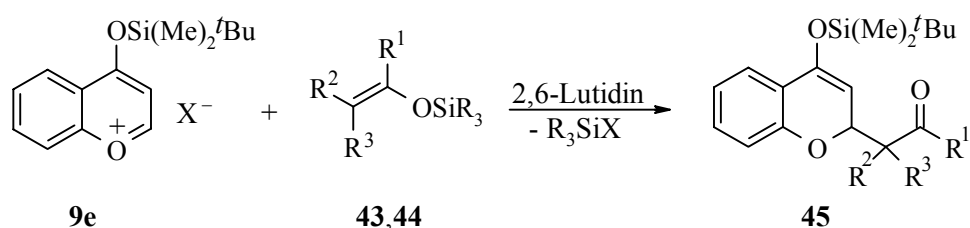


Schema 2.16

Dabei wird jedoch nicht Produkt **41** isoliert, sondern ein neues, in 4-Position substituiertes Flavylium-Ion **9d**. Der Grund ist eine Folgereaktion: **41** wird unter Deprotonierung gebildet. Diese Protonen reagieren nun mit noch nicht umgesetzttem Diarylethen **40** unter Bildung des Kations **42**.

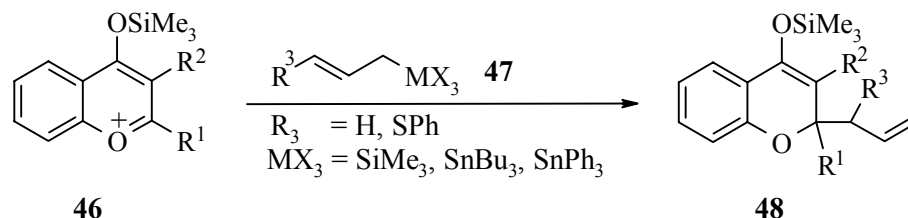
Dieses abstrahiert das 4-H von **41** unter Bildung des neuen Flavylum-Ions **9d**, in dem die positive Ladung besser als in **20a** stabilisiert ist, da ein wesentlich ausgedehnteres π -System zur Verfügung steht.

Bekannt sind auch Umsetzungen von 1-Benzopyrylium-Ionen **9e** mit Silylenolethern **43** oder Silylketenacetalen **44** ($R^1 = OR$) (Schema 2.17)^[56,57,58].



Schema 2.17

Reaktionen mit Allylsilanen und -stannanen **47**^[57,59] sind ebenfalls bekannt (Schema 2.18).



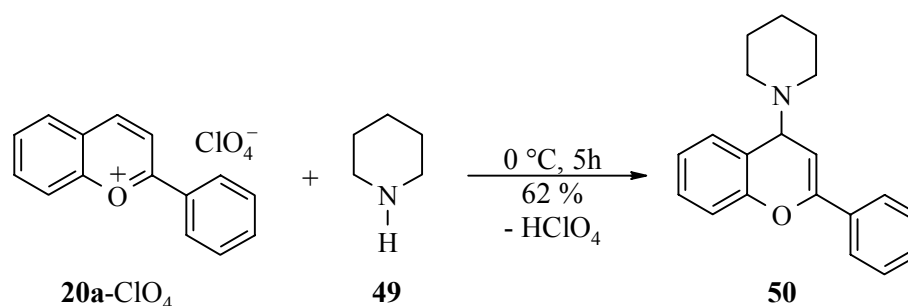
Schema 2.18

Reaktionen des unsubstituierten Benzopyrylium-Ions (**1**) mit C-Nucleophilen wurden bisher noch nicht beschrieben, sollten jedoch entsprechend Schema 2.3 zu in 2-Position substituierten Produkten führen.

Reaktionen mit N-Nucleophilen

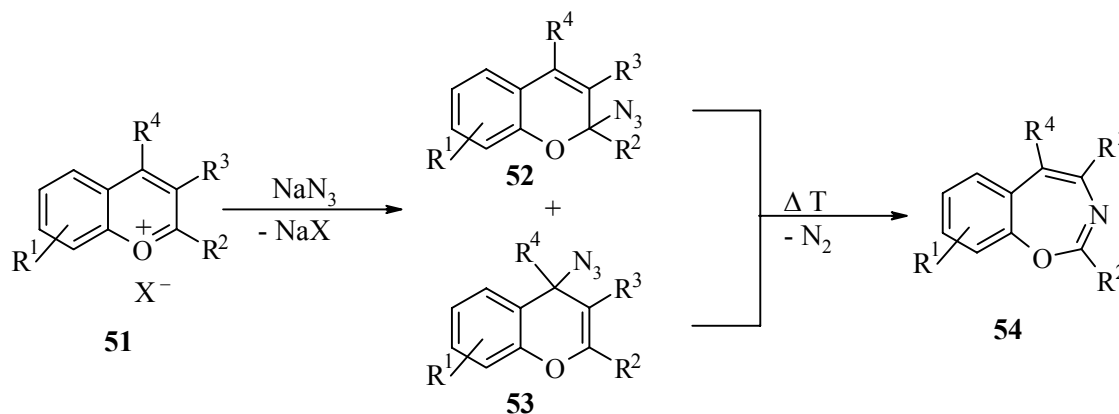
Neben den Reaktionen der 1-Benzopyrylium-Salze mit C-Nucleophilen sind auch solche mit n-Nucleophilen bekannt.

So zeigte *Sutton*^[60], daß Piperidin **49** nucleophil an Flavylum-perchlorat **20a-ClO₄** addiert (Schema 2.19).



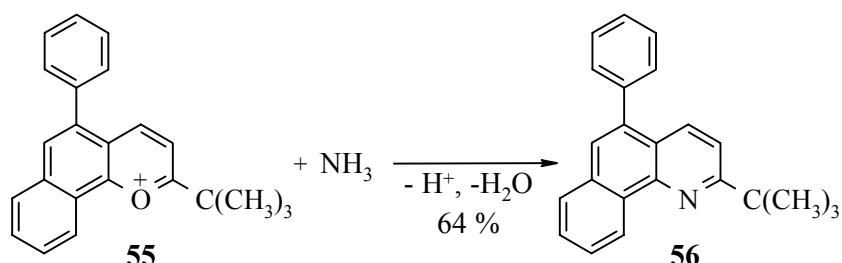
Schema 2.19

Mit Aziden^[61] reagieren 1-Benzopyrylium-Salze **51** unter Bildung der entsprechenden Addukte, die beim Erhitzen unter Stickstoff-Abspaltung 1,3-Benzoxazepine **54** bilden. Dabei ist es gleichgültig, ob das 2*H*- oder das 4*H*-Addukt **52,53** eingesetzt wird (Schema 2.20).



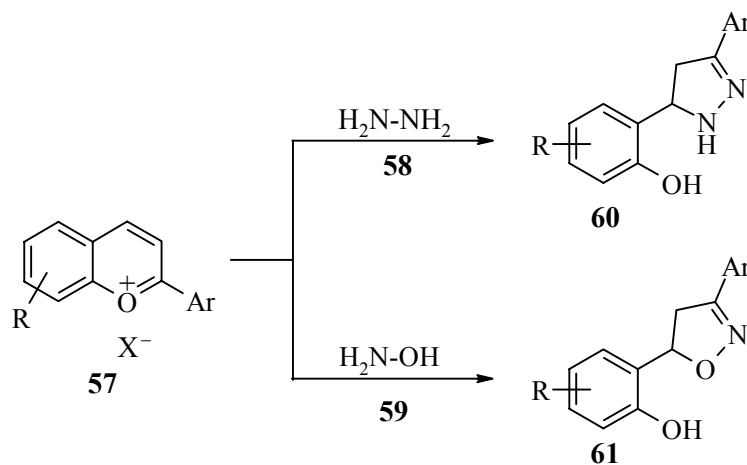
Schema 2.20

In besonderen Fällen gelingt auch der Austausch des Heteroatoms in 1-Benzopyrylium-Salzen **55**^[62] in Analogie zu den Pyrylium- oder 2-Benzopyrylium-Salzen (Schema 2.21).



Schema 2.21

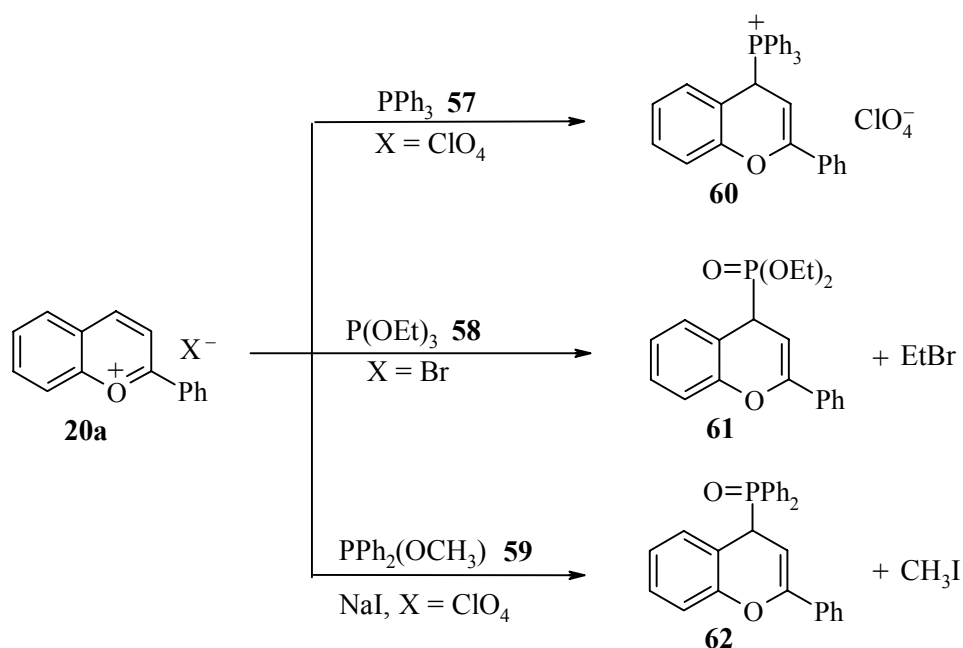
Setzt man dagegen mit bifunktionellen Nucleophilen wie Hydrazin **58**^[63] oder Hydroxylamin **59**^[63] um, so werden Flavilyum-Salze **57** in die entsprechenden Pyrazoline **60** oder Oxazoline **61** überführt (Schema 2.22).



Schema 2.22

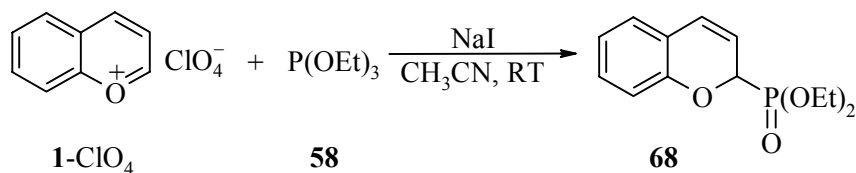
Reaktionen mit P-Nucleophilen

Als Phosphor-Nucleophile, die mit 1-Benzopyrylium-Ionen wie z. B. **20a** reagieren, sind neben Triphenylphosphan **62**^[64] auch Triethylphosphit **63**^[65] bzw. Diphenylmethylphosphinit **64**^[66] bekannt, die eine Arbuzov-Reaktion eingehen (Schema 2.23).



Schema 2.23

Eine analoge Reaktion ist auch für das unsubstituierte 1-Benzopyrylium-perchlorat (**1-ClO₄**) mit **58** beschrieben^[58] (Schema 2.24).



Schema 2.24

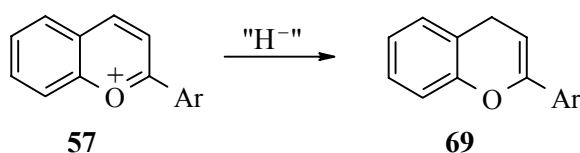
Auf diese Art gelingt sogar die Umpolung von elektrophilen 1-Benzopyrylium-Salzen zu potentiellen Nucleophilen. Die erhaltenen Reaktionsprodukte besitzen die typische CH-Acidität, können also mit Basen in die entsprechenden Ylide oder PO-stabilisierten Carbanionen überführt und in Wittig-Reaktionen bzw. Wittig-analogen Reaktionen eingesetzt werden.

Reaktionen mit O-Nucleophilen

Beispiele für die Reaktionen mit O-Nucleophilen sind die Umsetzungen von 1-Benzopyrylium-Salzen mit Alkoholen^[67,68] und mit Wasser^[69], die jeweils unter milden Bedingungen erfolgen. Während die mit Alkoholen gebildeten 2*H*-Addukte isolierbar sind, treten bei Reaktionen mit Wasser auch Folgereaktionen ein. So werden je nach pH-Wert neben cyclischen auch acyclische Produkte gefunden, die miteinander im Gleichgewicht stehen und daher nicht isolierbar sind. Ausführliche Untersuchungen dieser Reaktionen wurden von *McClelland* und *Gedge*^[48] durchgeführt.

Reaktionen mit Reduktionsmitteln

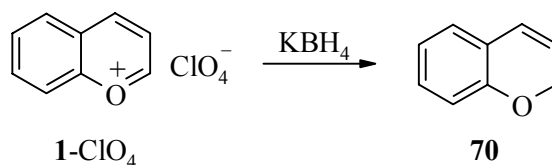
Reaktionen mit komplexen Metallhydriden sind eine allgemein angewandte Methode zur Darstellung verschiedenartig substituierter 4*H*-1-Benzopyrane. So erhält man bei Verwendung von Lithiumaluminiumhydrid^[70,71,72,73] eine selektive Reduktion von 2-Aryl-1-benzopyrylium-Ionen **57** zu den entsprechenden 4*H*-Flavenen **69** (Schema 2.25).



Schema 2.25

Die gleichen Ergebnisse erhält man mit Natriumborhydrid^[74,75] oder Kaliumborhydrid^[76], alternativ kann auch Ameisensäure in Pyridin^[32] eingesetzt werden.

Dagegen wird für das unsubstituierte 1-Benzopyrylium-Ion (**1**) nur Kaliumborhydrid als Reduktionsmittel erwähnt^[35] (Schema 2.26).



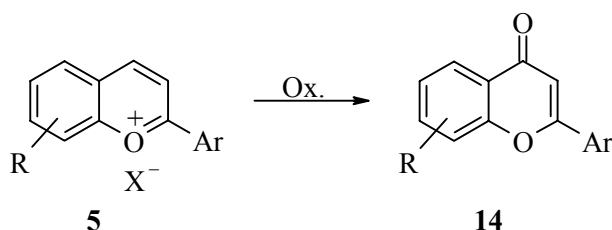
Schema 2.26

Reduktion durch Metalle^[77] (Zinkstaub, Magnesium) in Verbindung mit Säuren führt dagegen meist zur Bildung von Dimeren.

Die elektrochemische Reduktion von 1-Benzopyrylium-Salzen hat bisher kaum synthetische Bedeutung erlangt. Durch Ein-Elektronen-Transfer entsteht ein 1-Benzopyrylium-Radikal, dessen Folgereaktionen stark von den Reaktionsbedingungen und dem Substitutionsmuster der 1-Benzopyrylium-Salze abhängen^[78].

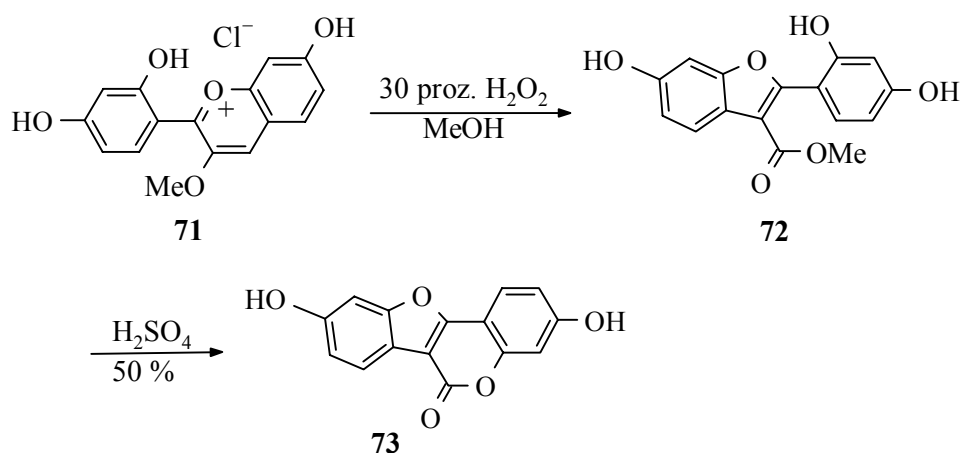
Reaktionen mit Oxidationsmitteln

Gegenüber Oxidationsmitteln und elektrophilen Reagenzien verhalten sich 1-Benzopyrylium-Salze in der Regel relativ inert. Während sie im sauren pH-Bereich oder in aprotischen Solventien relativ stabil sind, werden in neutraler sowie wässriger alkalischer oder alkoholischer Lösung unter Ringverlust die reaktiven 4*H*-1-Benzopyranone **14a** gebildet (Schema 2.27)^[79].



Schema 2.27

Als Oxidationsmittel werden hierbei Luft^[80], Thallium-(III)-nitrat^[81] oder Chrom-(VI)-oxid in Pyridin^[82] verwendet. Werden jedoch nucleophile Oxidationsmittel, z. B. H₂O₂, eingesetzt, so verläuft die Oxidation unter Ringkontraktion. Diese Tatsache machte sich Jurd^[83] bei der Synthese von Coumestrol (**73**) zunutze (Schema 2.28).



Schema 2.28

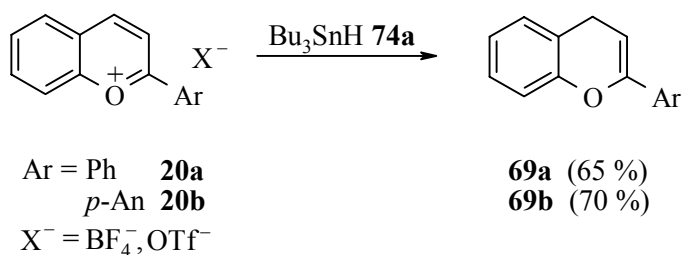
2.3.2 Eigene Untersuchungen

2.3.2.1 Umsetzungen von Flavylum-Ionen mit Nucleophilen

Alle Reaktionen wurden bei Raumtemperatur in Dichlormethan durchgeführt. Die Reaktionszeiten betragen zwischen zwei Stunden und 24 Stunden. Zur Beendigung der Reaktionen wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand chromatographisch aufgetrennt, da die wäßrige Aufarbeitung meist schlechte Ausbeuten lieferte bzw. daß überhaupt kein Produkt isoliert wurde^[84]. Lediglich bei den Umsetzungen mit Tributylstannan (**74a**) wurde auf $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt und nach Entfärben der Reaktionsmischung wäßrig aufgearbeitet.

Umsetzungen mit Tributylstannan

Die Reaktionen von **20a,b**-BF₄ und **20a,b**-OTf mit Tributylstannan (**74a**) liefern die 4H-Flavene **69a** (65 %) und **69b** (70 %), die durch Vergleich der ¹H-NMR-Spektren mit den Produkten identifiziert wurden, die aus den Reaktionen von **20a,b**-BF₄ mit Lithiumaluminiumhydrid^[70,71,72,73] und Natriumborhydrid^[74,75] erhalten wurden (Schema 2.29).

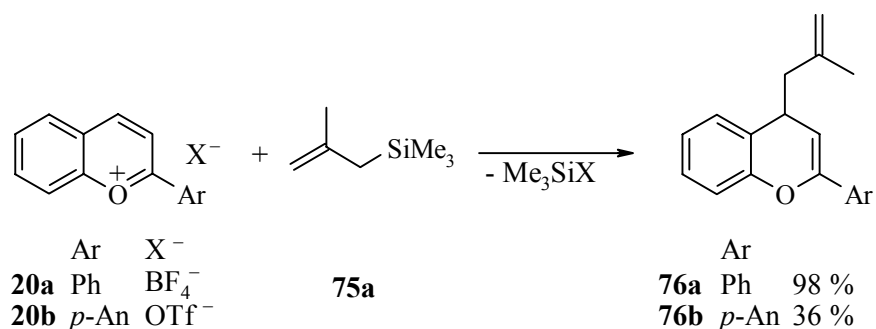


Schema 2.29

Die Abtrennung der zinnhaltigen Nebenprodukte erfolgte chromatographisch. Dabei eignet sich neutrales Aluminiumoxid besser als Säulenmaterial als Kieselgel^[84], da es auf letzterem (vermutlich Protonen-katalysiert) zur Disproportionierung der 4*H*-Flavene **69a,b** kommen kann^[32].

Umsetzung mit (2-Methylallyl)-trimethylsilan

Die Reaktionen der Flavylium-Ionen **20a,b** mit (2-Methylallyl)-trimethylsilan (**75a**) führten zu den entsprechenden 4-substituierten 4*H*-Flavenen **76a,b** (Schema 2.30).

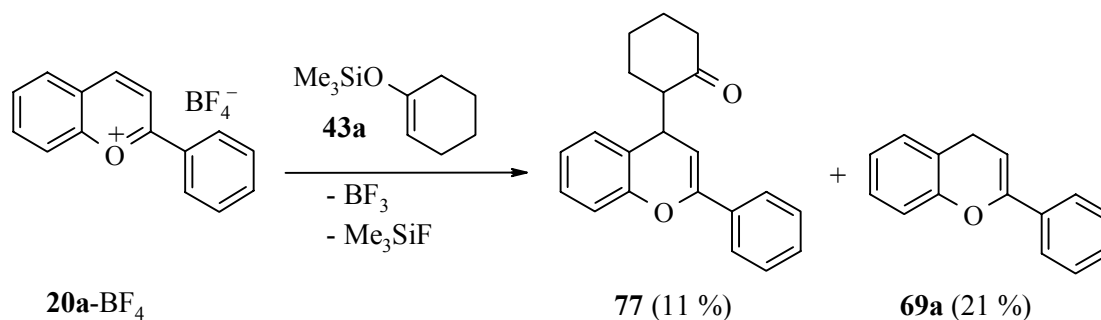


Schema 2.30

Dabei wird **76a** in sehr guter Ausbeute von 98 % erhalten, wogegen man **76b** bei identischen Bedingungen nur zu 36 % isoliert. Es gelingt jedoch nicht, die Ausbeute an **76b** durch Verlängerung der Reaktionszeit zu steigern. Vermutlich liegt eine geringe Produktstabilität vor, so daß sich **76b** bei der Aufarbeitung wahrscheinlich zersetzt.

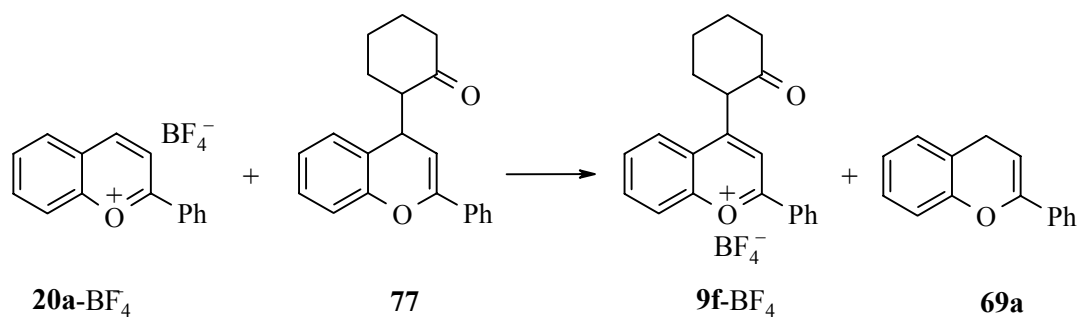
Reaktionen mit Silylenolethern

Die Reaktion von **20a**-BF₄ mit 1-(Trimethylsiloxy)-cyclohexen (**43a**) liefert ein Diastereomergemisch von **77** und 4*H*-Flaven (**69a**) (Schema 2.31).



Schema 2.31

Die Bildung von **69a** lässt sich durch eine Hydridtransfer-Reaktion erklären (Schema 2.32), in der noch nicht abreagiertes Edukt **20a** ein Hydrid aus der 4-Position des Produkts **77** abstrahiert. Auf den Versuch, das dabei entstehende neue Flavylium-Ion **9f** zu isolieren, wurde jedoch verzichtet.

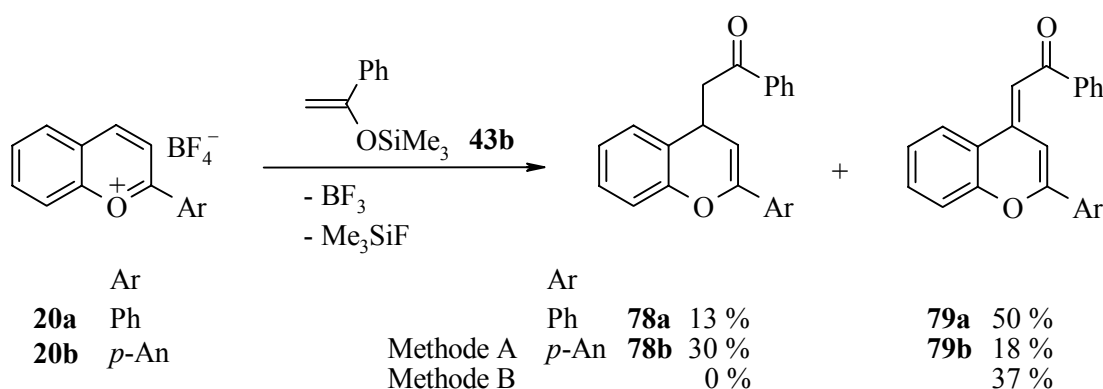


Schema 2.32

Die positive Ladung wird in **9f** durch die Delokalisierung über das ausgedehnte π -System und den zusätzlichen Substituenten in 4-Position stabilisiert.

Diese Annahmen werden durch Untersuchungen von *Ostensen*^[30,31,32] bestätigt, der an strukturell ähnlichen Verbindungen solche Hydridübertragungen studiert hat. Aufgrund der hier geschilderten Problematik wurde darauf verzichtet, die Umsetzung von **20b** mit **43a** durchzuführen, da ein ähnlicher Befund zu erwarten ist.

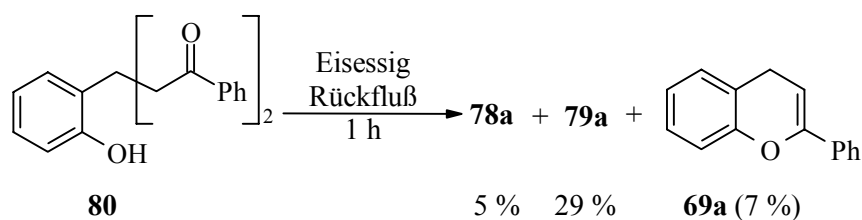
Die Reaktionen von **20a,b** mit 1-Phenyl-1-(trimethylsiloxy)-ethen (**43b**) liefern neben den erwarteten Produkten **78a,b** (beide farblos) auch die dehydrierten Produkte **79a,b** (beide gelb) (Schema 2.33).



Schema 2.33

Durch Untersuchungen im NMR-Rohr konnte gezeigt werden, daß bei Zugabe des Nucleophils zu einer Lösung der Flavylium-Salze **20a,b**-BF₄ in Dideuterodichlormethan nur **78a** bzw. **78b** gebildet wird. Da sich die NMR-Spektren auch über ein bis zwei Tage hinweg nicht veränderten, ist anzunehmen, daß die Verbindungen **79a,b** durch Oxidation während der Aufarbeitung entstanden sind. Diese Interpretation wird zusätzlich gestützt durch den Befund, daß auch die direkte Aufnahme von Rohprodukt-¹H-NMR-Spektren nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. nur die Bildung von **78a,b** zeigt. Beim Versuch der Reinigung durch Chromatographie erhält man dann wiederum beide Produkte **78a** und **79a** bzw. **78b** und **79b**.

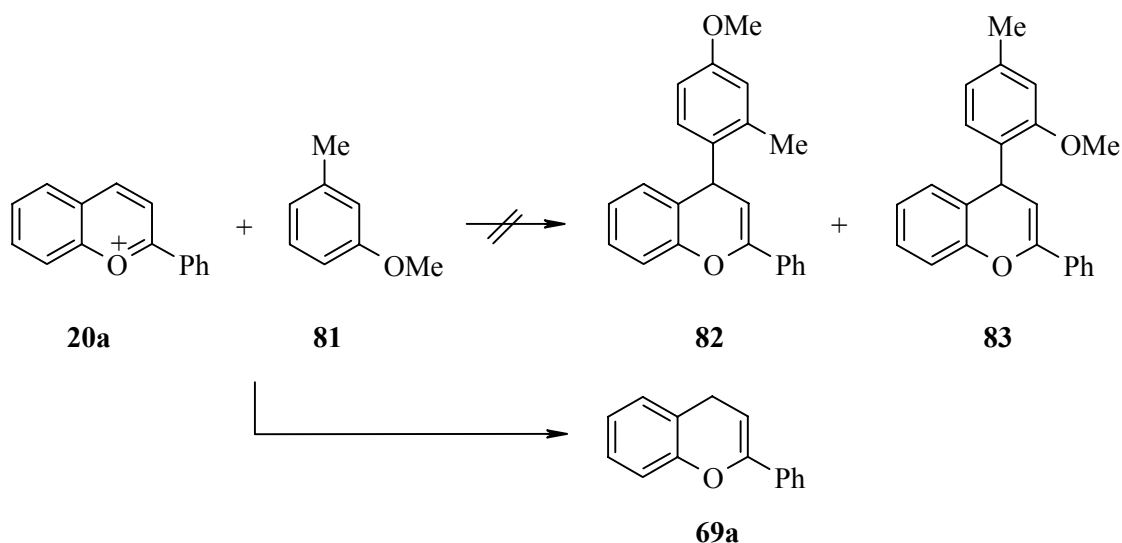
Eine Absicherung der Interpretation dieser Befunde erhält man durch unabhängige Synthese von **78a** aus **80**^[85] (Schema 2.34). Während *Hill*^[86] die selektive Umwandlung von **80** in **78a** in siedendem Eisessig beschreibt, beobachtet man, daß sich die Reaktionsmischung während der Reaktion gelb färbt. In Übereinstimmung mit den Befunden von *VanAllan*^[87] isolierte man **78a**, **79a**, 4*H*-Flaven (**69a**), zudem noch geringe Mengen an 1,3-Diphenylpropanon und Spuren von Acetophenon.



Schema 2.34

Umsetzung mit *m*-Methylanisol

Setzt man **20a** mit *m*-Methylanisol (**81**) um, so erhält man nicht die erwarteten Produkte **82** oder **83**, sondern man isoliert ein Gemisch aus 4*H*-Flaven (**69a**) und **81**, das jedoch nicht weiter aufgetrennt wurde (Schema 2.35).



Schema 2.35

Die Bildung von **69a** kann wiederum durch Hydridabstraktion aus **82** oder **83** erklärt werden. Allerdings müßte diese Reaktion deutlich schneller als die Bildung der Produkte **82,83** sein, so daß diese Primärprodukte nicht isoliert werden konnten. Es gelang jedoch nicht, das Auftreten der Flavylum-Ionen **84,85** (Abb. 2.4) eindeutig nachzuweisen.

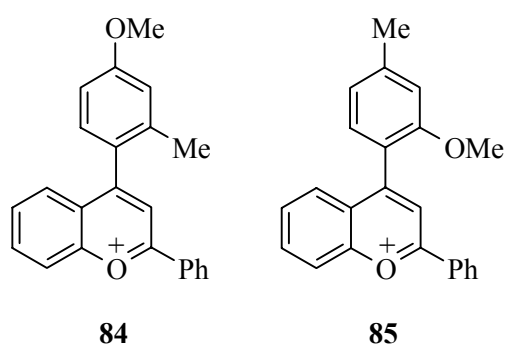
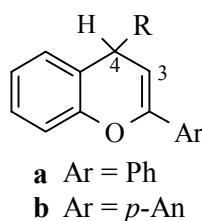


Abb. 2.4

Vergleich der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren

Wie man anhand der hier beschriebenen Befunde sieht, gehorchen alle untersuchten Reaktionen der in Schema 2.10 beschriebenen Regioselektivität, d. h. 1-Benzopyrylium-Ionen, die nur in 2-Position einen Substituenten tragen, werden ausschließlich in 4-Position nucleophil angegriffen.

Außer im Falle der Umsetzungen mit Tributylstannan (**74a**) erhält man stets chirale Produkte. In den Verbindungen **76a,b** und **78a,b** sind die beiden $1''$ -Protonen diastereotop und treten somit als ABX-System auf, während das benachbarte Proton in 4-Position in ein scheinbares Quintett aufgespalten wird. Wie aufgrund des elektronenschiebenden Effekts der *p*-Methoxygruppe zu erwarten ist, ist 3-H in **69b**, **76b** und **78b** gegenüber den entsprechenden Verbindungen **69a**, **76a** und **78a** um 0.06 bis 0.10 ppm abgeschirmt. Auf das 4-H zeigt der *p*-Methoxy-Substituent dagegen nahezu keinen Einfluß.

Tab. 3.1 Vergleich der $^1\text{H-NMR}$ -Protonenverschiebungen (in CDCl_3)

Produkt	R	$\delta(3\text{-H})^{[a]}$	$\delta(4\text{-H})$	$\delta(1''\text{-H})$	$\delta(\text{OMe})$
69a	H	5.46	3.54	---	---
76a	$\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$	5.50	3.70	2.45, 2.31	---
77		5.60	4.35	2.62 – 2.52	---
78a	$\text{CH}_2\text{C}=\text{OPh}$	5.70	4.35	3.42, 3.34	---
69b	H	5.37	3.55	---	3.82
76b^[b]	$\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$	5.40	3.73	2.60 – 2.26	3.82
78b^[b]	$\text{CH}_2\text{C}=\text{OPh}$	5.56	4.31	3.46 – 3.24	3.79

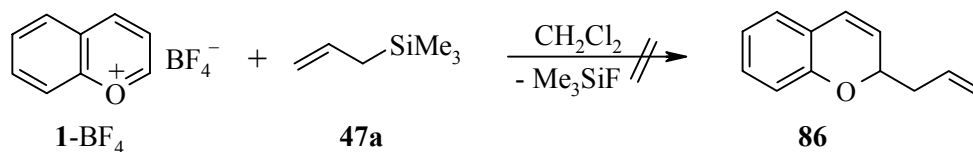
[a] Angabe der Verschiebungen [δ] = [ppm], 400 MHz- $^1\text{H-NMR}$, CDCl_3

[b] 200 MHz- $^1\text{H-NMR}$, CDCl_3

2.3.2.2 Versuche zu Umsetzungen des 1-Benzopyrylium-Ions mit Nucleophilen

Umsetzung mit C-Nucleophilen

Die Reaktion von 1-BF_4 mit Allyltrimethylsilan **47a** liefert nicht das gewünschte Produkt **86**, sondern ein rotes Öl mit komplizierten NMR-Spektren, das nicht identifiziert werden konnte. Auch die Variation der Bedingungen (Reaktionszeit, Lösungsmittel, Synthesebedingungen, Aufarbeitung) führte nicht zur erfolgreichen Isolation von **86** (Schema 2.36).

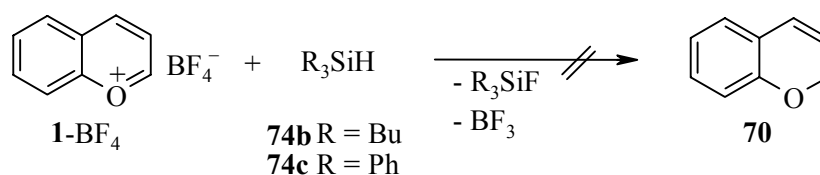


Schema 2.36

Da auf den ersten Blick kein ersichtlicher Grund für das Mißlingen der Umsetzungen vorlag, wurden aufgrund der literaturbekannten Reaktion von **1** mit Kaliumborhydrid^[35] vorrangig Reaktionen mit Hydridendonatoren untersucht.

Umsetzung mit Hydridendonatoren

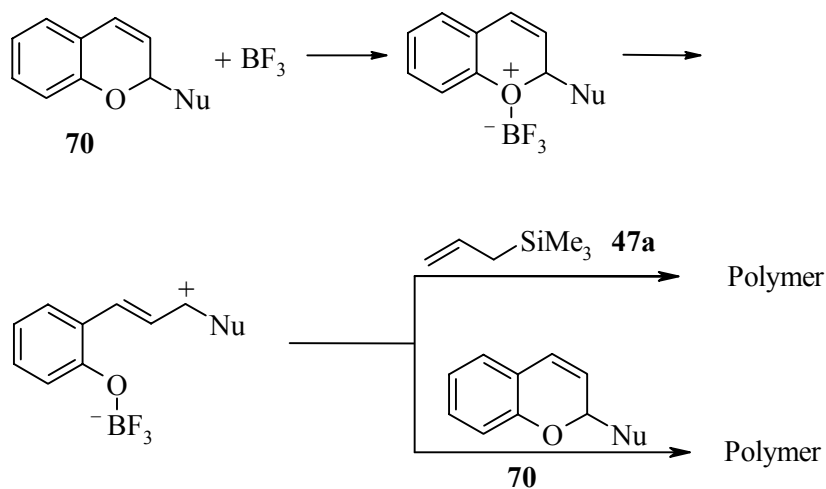
Als unterschiedlich reaktive Hydridendonatoren wurden Tributylsilan (**74b**) und Triphenylsilan (**74c**) verwendet. Jedoch wurden auch hier unabhängig von den Reaktionsbedingungen statt des 3-Chromens **70** nur rote Öle nicht identifizierter Zusammensetzung isoliert (Schema 2.37).



Schema 2.37

Da somit anzunehmen ist, daß weder Reaktionsbedingungen noch verwendetes Nucleophil Einfluß auf den Ausgang der Reaktion haben, wurde überprüft, ob das eingesetzte Gegenion des 1-Benzopyrylium-Salz ausschlaggebend ist. Dazu wurde **1-BF₄** analog der Vorschrift von *Bouvier*^[35] mit Natriumborhydrid umgesetzt. Der isolierte cremefarbene Feststoff ist wiederum nicht das gewünschte Produkt **70**, läßt sich nicht mehr lösen oder anhand seines NMR-Spektrums identifizieren.

Es scheint, daß das verwendete Gegenion die Probleme verursacht. Ein möglicher Grund könnte die Bildung von Bortrifluorid sein. Greift diese Lewissäure den Ringsauerstoff im Produkt an, so könnte es zur Ringöffnung kommen. Das neue Allylkation könnte dann entweder mit dem Nucleophil **47a** oder mit dem 3-Chromen unter Bildung eines Polymers reagieren (Schema 2.38).



Schema 2.38

Eine Alternative wäre daher die Wahl eines anderen Gegenions, das bei der Reaktion eine Lewisäure freisetzt, die zur Initiierung der Folgereaktion nicht mehr stark genug ist. Das Perchlorat-Anion scheidet aufgrund der potentiellen Explosivität der Salze aus.

Auch Halogenide sind nicht geeignet, da sie basisch sind und vermutlich mit **1** eine kovalente Verbindung ergeben. In diesem Fall müßte zur Ionisation eine zusätzliche Lewisäure eingesetzt werden, die wiederum die genannten Probleme verursachen könnte. Daher wurde versucht, nach der in Schema 2.7 gezeigten Methode das entsprechende Trifluormethylsulfonat zu synthetisieren. Das 1-Benzopyrylium-triflat (**1-OTf**) wurde jedoch nur in öliger Form erhalten und konnte nicht kristallisiert werden.

2.4 Elektrophilie von 1-Benzopyrylium-Ionen

2.4.1 Einleitung

Verglichen mit der großen Anzahl an präparativen Untersuchungen mit Flavylium-Salzen findet man nur eine geringe Zahl kinetischer Daten. Dabei handelt es sich um Reaktionen mit Wasser^[88], anhand derer Substituenten-Einflüsse ausführlich diskutiert wurden. Dabei hat das Substitutionsmuster einen deutlichen Einfluß auf die Stabilität der Kationen (Abb. 2.5).

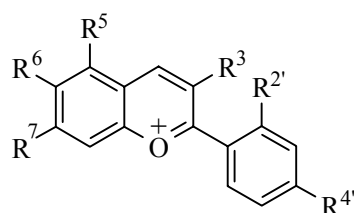


Abb. 2.5

So bewirken Donorsubstituenten in 4'-Position eine Stabilisierung des Kations^[48]. Die Tatsache, daß auch Alkylgruppen in 3-Position trotz ihres +I-Effekts destabilisierend wirken, wird auf sterische Gründe zurückgeführt. Durch die Nähe dieser Gruppe zur 2'-Position des Arylrestes wird ein Herausdrehen des 2-Arylrestes aus seiner koplanaren Anordnung bewirkt. Dies führt zu einer Verringerung der Delokalisierung der positiven Ladung über den Aryl-Substituenten, so daß die Elektrophilie steigt^[89]. Deutlich stabiler sind dagegen die Systeme, in denen der 3-Substituent eine Verbrückung zur 2'-Position des Aryl-Rings herstellt. Die Verbrückung „planarisiert“ das Molekül etwas, so daß eine bessere Ladungsdelokalisierung über den Substituenten erfolgt und die Elektrophilie sinkt^[89]. Sogar die in 3-Position unsubstituierten Flavylium-Ionen sind weniger stabil als die verbrückten Spezies, da bereits hier der Arylrest aufgrund der Abstoßung der Wasserstoffatome nicht völlig koplanar zum Pyrylium-Ring steht. Weiterhin beobachtet man, daß Substituenten in 5-, 6- und 7-Position (z. B. OH, OMe, SMe, Cl, Br) je nach betrachtetem System eine Stabilisierung oder eine Destabilisierung bewirken können. Eine Voraussage, welchen Effekt dabei eine bestimmte Substituentenkombination hat, ist aufgrund von Überlagerungen nicht möglich, so daß hier direkt die zugehörigen pK_{R^+} -Werte betrachtet werden müssen^[90,91,92,93,94,95].

McClellands detaillierte Studie der Hydroxylierung^[48] von **20a,b** ist die einzige bekannte kinetische Untersuchung an diesen beiden Flavylium-Ionen. Dabei wurde festgestellt, daß auch harte Nucleophile wie Wasser oder Hydroxid-Ionen entsprechend Schema 2.10 die 4-Position schneller angreifen als die 2-Position. Diese Reaktion ist jedoch reversibel, und man erhält in Abhängigkeit vom pH-Wert eine Gleichgewichtsmischung, die aus den 2*H*- und 4*H*-1-Benzopyranen und den Chalkonen (oder ihren Anionen) besteht^[48]. Kinetische Untersuchungen mit C-Nucleophilen sind dagegen nicht literaturbekannt. Weiterhin findet man einige polarographische Halbstufenreduktionspotentiale für 2-Aryl-1-benzopyrylium-Ionen^[96,97], die ebenfalls eine Aussage über die Stabilität von Flavylium-Ionen in Abhängigkeit von den Substituenten zulassen. Für das unsubstituierte 1-Benzopyrylium-Ion (**1**) sind keine kinetische Studien bekannt.

Die bislang publizierten Aussagen zur Reaktivität lassen jedoch keine sichere quantitative Beurteilung der Elektrophilie der 1-Benzopyrylium-Ionen **1** und **20a,b** im Vergleich zu anderen Carbenium-Ionen zu.

2.4.2 Kinetische Untersuchungen der Flavylium-Ionen

Die Geschwindigkeitskonstanten der Reaktionen der Flavylium-Salze **20a,b**-BF₄ oder **20a,b**-OTf mit den Nucleophilen 1-(Trimethylsiloxy)-cyclohexen (**43a**), 1-Phenyl-1-(trimethylsiloxy)-ethen (**43b**) und 2-(Methylallyl)-trimethylsilan (**75**) werden durch UV-spektroskopische Verfolgung der Abnahme der Kationen-Absorptionsbande bei $\lambda = 410 \pm 5$ nm (**20a**) und 470 ± 5 nm (**20b**) bestimmt. Dazu wurde die von Schneider^[98] beschriebene Meßapparatur verwendet.

Die Absorption der Lösung wird im angegebenen Wellenlängenbereich mittels Zweistrahlphotometer (Schölly KGS III, Filter: Bandpass-Filter Fa. Corion) direkt im thermostatisierten Reaktionsgefäß gemessen.

Da freie und gepaarte Ionen geringfügig verschiedene UV-Vis-Spektren zeigen^[99] und sich das Verhältnis ihrer Konzentrationen während der meisten untersuchten Umsetzungen ändert, besteht nicht immer ein linearer Zusammenhang zwischen Absorption und Konzentration des Carbenium-Ions. Um den gemessenen Absorptionwerten die entsprechende Konzentration des Kations zuordnen zu können, muß vor jeder Messung eine Eichkurve aufgenommen werden. Dazu wird eine Maßlösung des Elektrophils in kleinen Schritten zum Methylenchlorid gegeben und jeweils die Absorption gemessen (Abb. 2.6). Dies erfolgt entweder mit Hilfe einer rechnergesteuerten Bürette oder durch Zudosierung mit einer genauen Spritze.

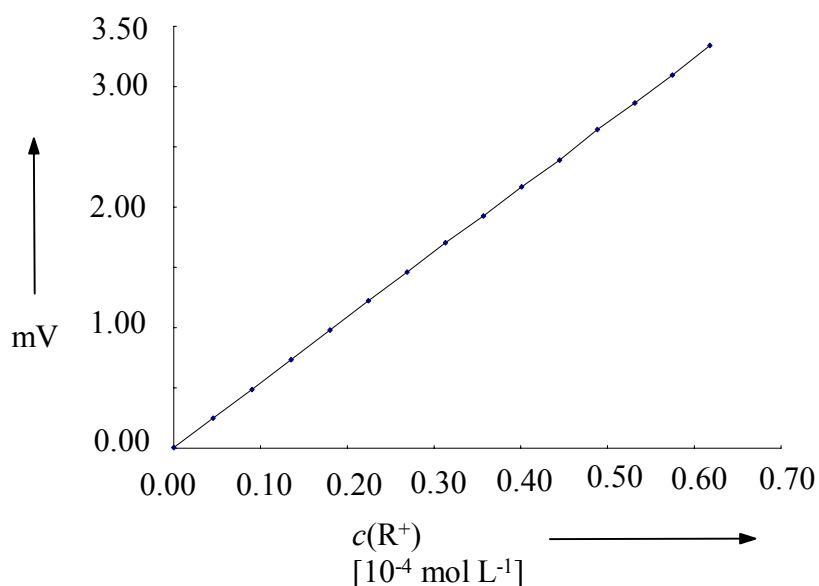


Abb. 2.6 Eichkurve von Flavylium-tetrafluoroborat (**20a**-BF₄) in Dichlormethan, bei –59.4 °C (Auftragung des Integrals der Absorption A bei einer Wellenlänge von 390 nm gegen die Konzentration $c(\text{R}^+)$).

Anschließend wird das Nucleophil zugegeben und die Abnahme der Absorption in Abhängigkeit von der Zeit vom angeschlossenen Rechner registriert (Abb. 2.7). Die Meßwerte sinken dabei meist auf Werte unter 5 % des Anfangswertes ab.

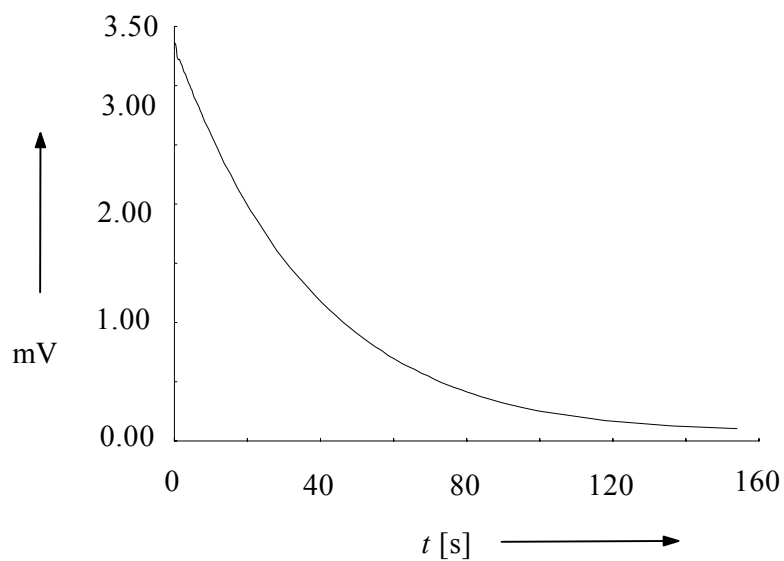


Abb. 2.7 Verlauf des Integrals der Absorption A bei einer Wellenlänge von 410 nm bei der Reaktion von Flavylium-tetrafluorborat (**20a**-BF₄) mit Tributylstannan (**74a**) in Dichlormethan bei -59.4 °C.

Durch Verknüpfung der Absorptions-Zeit-Kurve (Abb. 2.7) und der Eichkurve (Abb. 2.6) erhält man den Konzentrations-Zeit-Verlauf der Reaktion (Abb. 2.8).

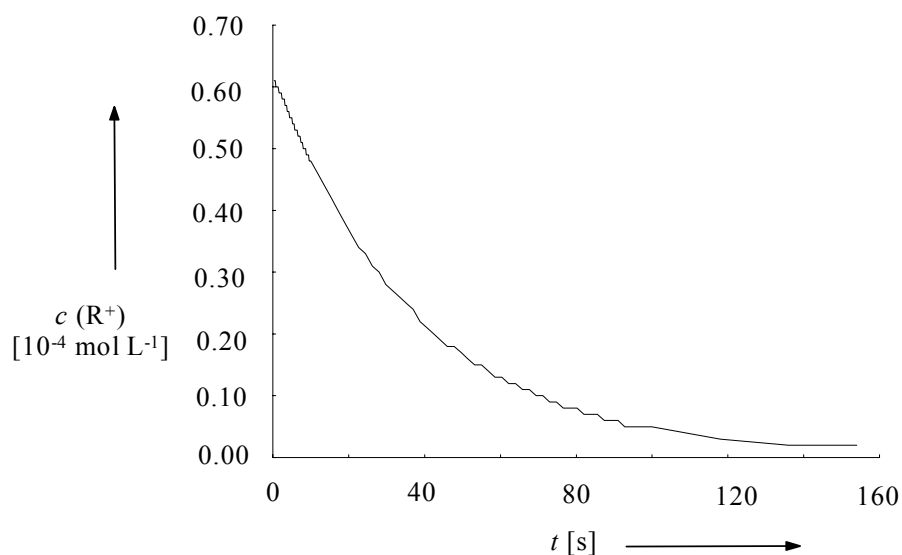


Abb. 2.8 Konzentrations-Zeit-Verlauf der Reaktion von Flavylium-tetrafluorborat (**20a**-BF₄) mit Tributylstannan (**74a**) in Dichlormethan bei -59.4 °C.

2.4.3 Auswertung der kinetischen Messungen

Zwar wurde die Nucleophil-Konzentration so hoch gewählt (10 ... 100 Äquivalente), daß Bedingungen pseudo-erster Ordnung vorliegen, die Auswertung erfolgte jedoch mit der am Meßplatz installierten Software nach einem Geschwindigkeitsgesetz zweiter Ordnung (Gleichung 2.1).

$$\frac{d[R^+]}{dt} = -k \cdot [Nu] \cdot [R^+] \quad (2.1)$$

Integriert man die Differentialgleichung 2.1 unter Annahme einer Reaktion nach dem Schema $A + B \rightarrow P$, so erhält man Gleichung (2.2)

$$k \cdot t = \frac{1}{[Nu]_0 - [R^+]_0} \cdot \ln \left(\frac{[R^+]_0 \cdot [Nu]_t}{[Nu]_0 \cdot [R^+]_t} \right) \quad (2.2)$$

mit $[Nu]_0$ und $[R^+]_0$ Konzentrationen von Nucleophil und Kation zur Zeit $t = 0$ $[Nu]_t$ und $[R^+]_t$ Konzentrationen von Nucleophil und Kation zur Zeit t .

Drückt man die Konzentrationen von Nucleophil und Kation zur Zeit t jeweils durch die Anfangskonzentrationen und die aktuelle Produktkonzentration aus (Gleichung 2.3 und 2.4), ergibt sich Gleichung (2.5)

$$[Nu]_t = [Nu]_0 - [P]_t \quad (2.3)$$

$$[R^+]_t = [R^+]_0 - [P]_t \quad (2.4)$$

$$k \cdot t = \frac{1}{[Nu]_0 - [R^+]_0} \cdot \ln \left(\frac{[R^+]_0 \cdot ([Nu]_0 - [P]_t)}{[Nu]_0 \cdot ([R^+]_0 - [P]_t)} \right) \quad (2.5)$$

mit $[P]_t$ Konzentration des Produkts zur Zeit t .

Wegen des stets herrschenden Nucleophilüberschusses wird die positive Differenzkonzentration Δ eingeführt (Gleichung 2.6).

$$\Delta = [Nu]_0 - [R^+]_0 \quad (2.6)$$

Setzt man in Gleichung (2.5) ein und formt um, so sind Anfangskonzentration und Differenzkonzentration sowie die durch Messung erhaltene aktuelle Konzentration des Kations die einzigen Variablen (Gleichung 2.7).

$$k \cdot t = \frac{1}{\Delta} \cdot \ln \left(\frac{[R^+]_0}{[R^+]_0 + \Delta} \cdot \frac{\Delta + [R^+]_t}{[R^+]_t} \right) \quad (2.7)$$

Trägt man den Term 2.8 gegen die Zeit t auf, ergibt sich eine Gerade, deren Steigung der Geschwindigkeitskonstanten k entspricht (Abb. 2.9).

$$\frac{1}{\Delta} \cdot \ln \left(\frac{[R^+]_0}{[R^+]_0 + \Delta} \cdot \frac{\Delta + [R^+]_t}{[R^+]_t} \right) \quad (2.8)$$

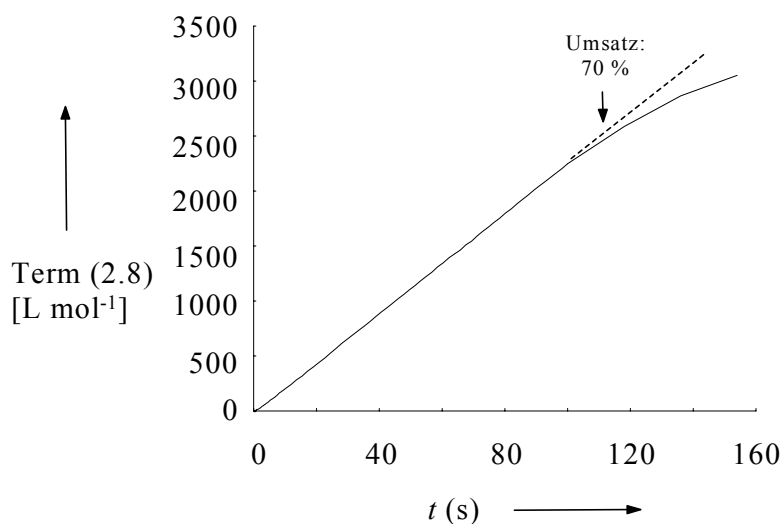


Abb. 2.9 Bestimmung der Geschwindigkeitskonstante zweiter Ordnung der Reaktion von Flavylium-tetrafluorborat (**20a**-BF₄) mit Tributylstannan (**74a**) in Dichlormethan bei -59.4 °C aus der Steigung der Regressionsgeraden(---).

Der Pfeil in Abbildung 2.9 gibt die Stelle an, an der die Steigung der Regressionsgerade um 5 % vom Anfangswert abweicht.

Zur Bestimmung der Aktivierungsparameter der Reaktion wurden die Geschwindigkeitskonstanten bei verschiedenen Temperaturen gemessen.

Trägt man für die logarithmische Form (Gleichung 2.10) der Eyring-Gleichung (2.9) $\ln(k/T)$ gegen $1/T$ auf, erhält man eine Gerade.

$$k = \frac{k_B \cdot T}{h} \cdot \exp \frac{\Delta S^\ddagger}{R} \cdot \exp \left(-\frac{\Delta H^\ddagger}{RT} \right) \quad (2.9)$$

$$\ln \frac{k}{T} = -\frac{\Delta H^\ddagger}{R} \cdot \frac{1}{T} + \frac{\Delta S^\ddagger}{R} + \ln \frac{k_B}{h} \quad (2.10)$$

Die Aktivierungsenthalpie ΔH^\ddagger berechnet sich aus der Steigung und die Aktivierungsentropie ΔS^\ddagger aus dem Achsenabschnitt (Abbildung 2.10).

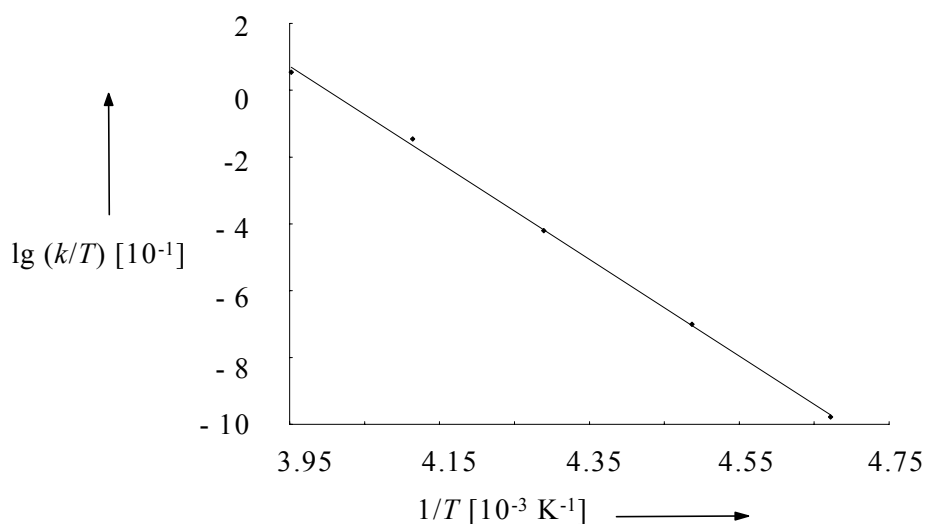


Abb. 2.10 Bestimmung der Eyring-Parameter für die Reaktion von Flavylum-tetrafluorborat (**20a**-BF₄) mit Tributylstannan (**74a**).

2.4.4 Bestimmung der Elektrophilie-Parameter der Flavylum-Ionen

Zur Bestimmung der Elektrophilie-Parameter der Flavylum-Ionen **20a,b** wurden die Reaktionen mit 1-(Trimethylsiloxy)-cyclohexen (**43a**), 1-Phenyl-1-(trimethylsiloxy)-ethen (**43b**) und 2-(Methylallyl)-trimethylsilan (**75a**) herangezogen, die zu der kürzlich im Arbeitskreis Mayr festgelegten Gruppe der Referenz-Nucleophile gehören^[100]. Alle Reaktionen folgen einem Geschwindigkeitsgesetz zweiter Ordnung. Aus nicht erkläraren Gründen ist jedoch die Reproduzierbarkeit der Geschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung ungewöhnlich gering mit einer durchschnittlichen Abweichung von 14 %. Die Geschwindigkeitskonstanten stimmen trotz Gegenionenvariation innerhalb der Meßgenauigkeit überein.

Für die Reaktion von **20b** mit **75a**, der langsamsten der hier gemessenen Reaktionen, beobachtet man nach 20 – 30 % Umsatz eine Abweichung vom Geschwindigkeitsgesetz zweiter Ordnung. Der Grund ist vermutlich Zersetzung von **75a** durch Protonen. Eine Auswertung bis zu Umsätzen von mehr als 85 % war jedoch bei **20b**-OTf möglich, wenn die Messungen in Gegenwart von 2,6-Di-*tert*-butylpyridin als Protonenschwamm durchgeführt wurden.

Tab. 2.2 Geschwindigkeitskonstanten und Aktivierungsparameter für die Reaktionen der Flavylum-Ionen **20a,b** mit den Nucleophilen **43a,b**, **74a** und **75a**.

Reaktionen	k (20 °C)/L mol ⁻¹ s ⁻¹	ΔH^\ddagger /kJ mol ⁻¹	ΔS^\ddagger /J mol ⁻¹ K ⁻¹
20a + 75a	5.12 ± 0.50	29.62 ± 1.71	-130.16 ± 6.59
43a	72.6 ± 10.5	25.84 ± 1.37	-121.01 ± 6.10
43b	$(5.69 \pm 0.50) \times 10^2$	27.01 ± 0.95	-99.90 ± 4.27
74a	$(2.12 \pm 0.17) \times 10^3$	27.80 ± 0.96	-86.26 ± 4.01
20b + 75a	$(2.56 \pm 0.41) \times 10^{-1}$	---	---
43a	1.80 ± 0.02	27.94 ± 1.55	-144.60 ± 6.06
43b	19.1 ± 1.61	31.85 ± 1.04	-111.62 ± 4.26
74a	$(2.47 \pm 0.10) \times 10^2$	33.01 ± 0.75	-86.37 ± 2.97

Setzt man die Geschwindigkeitskonstanten aus Tabelle 2.2 und die N - und s -Parameter der Referenznucleophile **43a,b** und **75a** aus Tabelle 2.3 in Gleichung (1.1) ein, so erhält man die E -Parameter der Flavylium-Ionen **20a,b**.

Tab. 2.3 Bestimmung der Elektrophilie-Parameter der Flavylium-Ionen **20a** und **20b**

Nucleophil	$N^{[100]}$	$s^{[100]}$	E (20a)	E (20b)
75a	4.41	0.96	- 3.67	- 5.03
43a	5.21	1.00	- 3.35	- 4.95
43b	6.22	0.96	- 3.35	- 4.89
$E_{\text{gemittelt}} =$			- 3.46 \pm 0.15	- 4.96 \pm 0.06

Dabei zeigt sich, daß die für **20a** und **20b** ermittelten E -Parameter trotz verschiedener Nucleophile nur wenig streuen, und man erhält als gemittelte E -Werte $E = - 3.46$ für das Flavylium-Ion (**20a**) und $E = - 4.96$ für das p -Methoxyflavylium-Ion (**20b**). Die Reaktionen dieser Elektrophile erfüllen damit die Lineare-Freie-Enthalpie-Beziehung (1.1). Abbildung 2.11 demonstriert graphisch, daß die für die Flavylium-Ionen **20a** und **20b** bestimmten Geschwindigkeitskonstanten auf den jeweiligen Korrelationsgeraden liegen.

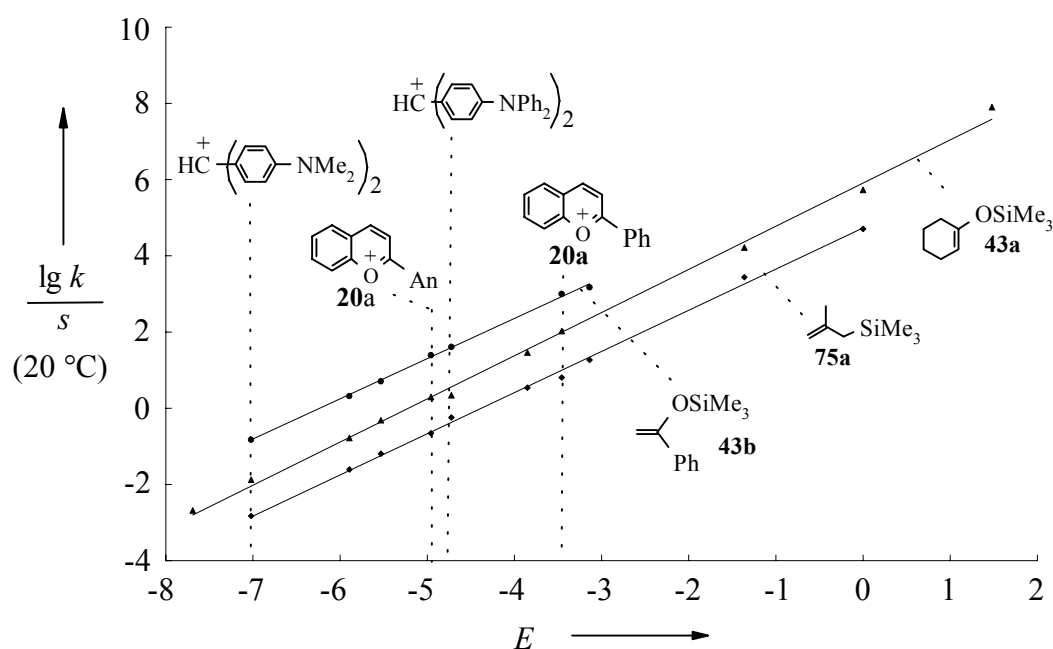


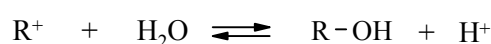
Abb. 2.11 Korrelation zwischen $(\lg k)/s$ (20 °C) und den Elektrophilie-Parametern E der Flavylium-Ionen **20a** und **20b**.

Das Potential von Gleichung (1.1), die elektrophile Reaktivität von **20a** und **20b** verlässlich vorherzusagen, zeigt sich auch in der geringen Abweichung der berechneten Geschwindigkeitskonstanten für die Hydridabstraktion von Tributylstannan (**74a**) ($N = 9.96$, $s = 0.55$) von den gemessenen. So findet man für **20a** ($k_{\text{ber}} = 3.76 \times 10^3 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$) eine Abweichung um den Faktor 1.6 bzw. für **20b** ($k_{\text{ber}} = 5.62 \times 10^2 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$) um den Faktor 2.2 gegenüber den in (Tabelle 2.2) angegebenen Meßwerten.

Für den Angriff von Wasser ($N = 5.80$, $s = 0.80$)^[7] an der 4-Position berechnet man mittels Gleichung (1.1) Geschwindigkeitskonstanten erster Ordnung von 74 s^{-1} (20 °C, **20a**) und 4.70 s^{-1} (20 °C, **20b**), die ebenfalls um weniger als den Faktor 10 von den experimentellen Daten von *McClelland* (8.10 s^{-1} (25 °C, **20a**)^[48] und 0.91 s^{-1} (25 °C, **20b**)^[48]) abweichen. Die in Tabelle 2.3 angegebenen *E*-Parameter können daher als gute Beschreibung der Elektrophilie der Flavylum-Ionen **20a,b** betrachtet werden.

Häufig werden in der Literatur auch Korrelationen zwischen der Reaktivität von Carbokationen und thermodynamischen Größen wie $\text{p}K_{\text{R}^+}$ oder Reduktionspotentialen, aber auch mit Ergebnissen quantenmechanischer Berechnungen beschrieben.

Mayr berichtete über eine Korrelation zwischen dem $\text{p}K_{\text{R}^+}$ -Wert und dem Elektrophilie-Parameter (Gleichung 2.11)^[101]:



$$\text{p}K_{\text{R}^+} = -\lg \frac{[\text{ROH}][\text{R}^+]}{[\text{R}^+]} = H_{\text{R}} + \lg \frac{[\text{R}^+]}{[\text{ROH}]}$$

$$E = -0.630 \text{ p}K_{\text{R}^+} - 2.66 \quad (2.11)$$

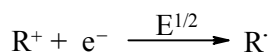
Während die nach Gleichung (2.11) berechneten Elektrophilie-Parameter im allgemeinen mit einem Standardfehler von ± 1.4 mit den aus kinetischen Experimenten abgeleiteten Werten übereinstimmen, berechnet man für die hier untersuchten Flavylum-Ionen Reaktivitätsparameter von $E_{\text{ber}}(\mathbf{20a}) = -5.77$ und $E_{\text{ber}}(\mathbf{20b}) = -6.73$ (Tabelle 2.4). Das heißt, die Abweichung zwischen korreliertem und direkt bestimmten Wert liegt klar außerhalb des Standardfehlers. Der Grund dürfte das komplexe Verhalten der Flavylum-Ionen **20a,b** in wäßriger Lösung sein, so daß die pK_{R^+} -Werte für diese Kationen nicht einfach aus Gleichgewichtskonstanten abgeleitet werden können. *McClelland* hat die pK_{R^+} -Werte aus dem Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten für den Angriff des Wassers auf **20a,b** und die entsprechende Rückreaktion bestimmt^[48].

Tab. 2.4 Reaktivitätsparameter aus pK_{R^+} -Werten

Kation	pK_{R^+}	$E^{[a]}$	$E^{[b]}$
20a	4.93 ^[48]	-5.77	-3.46
20b	6.46 ^[48]	-6.73	-4.96

[a] mittels Gleichung (2.11); [b] aus Tabelle 2.3

Nach *Patz, Mayr, Maruta und Fukuzumi*^[102] besteht ebenfalls eine lineare Korrelation zwischen den Elektrophilie-Parametern E und den Halbstufen-Reduktionspotentialen $E^{1/2}$ von Carbokationen, wobei der Fehler von E bei ± 1.7 liegt. Nach Gleichung (2.12)^[102] berechnet man aus den Halbstufen-Reduktionspotentialen Elektrophilie-Parameter E von $E(\mathbf{20a}) = -1.69$ und $E(\mathbf{20b}) = -2.70$, die um etwa zwei Einheiten größer sind als die in dieser Arbeit abgeleiteten Werte (Tabelle 2.5).



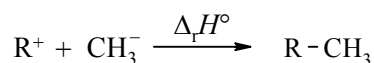
$$E = 12.1 E_{\text{red}} - 0.58 \quad (2.12)$$

Tab. 2.5 Reaktivitätsparameter aus Halbstufen-Redoxpotentialen $E^{1/2}$

Kation	$E^{1/2}/V^{[96,97]}$	$E^{[a]}$	$E^{[b]}$
20a	- 0.092	- 1.69	- 3.46
20b	- 0.175	- 2.70	- 4.96

[a] mittels Gleichung (2.12); [b] aus Tabelle 2.3

Ebenfalls hat sich gezeigt, daß auch die berechneten Methyl-Anion-Affinitäten $\Delta_r H^\circ$ von Carbenium-Ionen in vielen Fällen gute Korrelationen mit dem Elektrophilie-Parameter E ergeben (Gleichung 2.13)^[101].



$$E = - 0.4305 \Delta_r H^\circ - 92.72 \quad (2.13)$$

Tabelle 2.6 zeigt, daß die aus den Methyl-Anion-Affinitäten der Flavylionen **20a,b** berechneten Elektrophilie-Parameter gut mit den aus den kinetischen Experimenten direkt ermittelten E -Werten übereinstimmen.

Tab. 2.6 Gegenüberstellung der aus experimentellen Daten und der aus Methyl-Anion-Affinitäten berechneten Elektrophilie-Parameter

Kation n	$\Delta_f H^\circ(R^+)^{[a]}$ kcal mol ⁻¹	$\Delta_f H^\circ(R-Me)^{[a]}$ kcal mol ⁻¹	$\Delta_r H^\circ(Me)^{[b]}$ kcal mol ⁻¹	$E^{[c]}$	$E^{[d]}$
20a	203.2	29.6	- 207.0	- 3.61	- 3.46
20b	161.6	- 8.47	- 203.5	- 5.11	- 4.96

[a] Bildungsenthalpien berechnet mit der semiempirischen AM1-Methode^[103].[b] Methyl-Anion-Affinität: $\Delta_r H^\circ = \Delta_f H^\circ(R-Me) - [\Delta_f H^\circ(R^+) + \Delta_f H^\circ(CH_3^-)]$ mit $\Delta_f H^\circ(CH_3^-) = 33.4$ kcal mol⁻¹ (aus Lit.^[104]).

[c] Berechnet mit Gleichung (2.13).

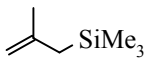
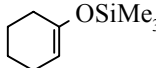
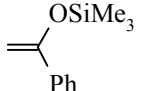
[d] aus Tabelle 2.3

2.4.5 Einordnung der Flavylium-Ionen in die Reaktivitätsskala

2.4.5.1 Vergleich der Flavylium-Ionen untereinander

Zum Vergleich der Elektrophilie der Flavylium-Ionen kann der Elektrophilie-Parameter E verwendet werden, jedoch ist auch ein Vergleich auf der Basis von relativen Reaktivitäten möglich, da für beide Verbindungen **20a** und **20b** die gleichen Referenznucleophile zur Ermittlung der Geschwindigkeitskonstanten verwendet wurden (Tabelle 2.7).

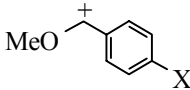
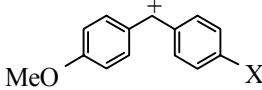
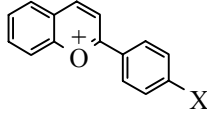
Tab. 2.7 Relative Reaktivitäten der Flavylium-Ionen **20a** und **20b**

Nucleophil		$k(\mathbf{20a})/$ $\text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1}$	$k(\mathbf{20b})/$ $\text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1}$	$\frac{k(\mathbf{20a})}{k(\mathbf{20b})}$
 75a		5.12	2.56×10^{-1}	20
 43a		72.6	1.80	40
 43b		5.69×10^2	19.1	30

Es zeigt sich, daß die weit vom Reaktionszentrum entfernte Methoxygruppe durch ihren +M-Effekt noch eine starke Auswirkung auf die Reaktivität hat.

Der Elektronendonator-Effekt der Methoxygruppe in 4'-Position vermindert die Elektrophilie von **20b** im Vergleich zu **20a** um etwa 1.5 logarithmische Einheiten. Dieser Effekt ist geringfügig kleiner als bei den stärker elektrophilen Carboxonium- bzw. Benzhydryl-Kationen, die in Tab. 2.8 dargestellt sind. Der Grund ist der geringere Elektronenbedarf der Flavylium-Ionen, die ihre positive Ladung durch Delokalisierung über das ausgedehnte π -System gut stabilisieren können.

Tab. 2.8 Einfluß einer *p*-Methoxygruppe auf die Elektrophilie verschieden Aryl-substituierter Carbenium-Ionen

Elektrophil		$E(X = H)^{[7,101,105]}$	$E(X = OMe)^{[7,101,105]}$	ΔE
	87a,b	3.26	0.14	3.12
	88a,b	2.11	0.00	2.11
	20a,b	-3.46 ^[a]	-4.96 ^[a]	1.50

[a] aus dieser Arbeit

2.4.5.2 Position der Flavylum-Ionen in der Reaktivitätsskala

Ordnet man die Flavylum-Ionen **20a** und **20b** in die Elektrophilie-Skala (Abbildung 0.1, Seite 4) ein, so liegen sie etwa in der Mitte, etwas mehr auf Seite der schwächeren Elektrophile. So ist das Flavylum-Ion **20a** vergleichbar mit dem Tropylium-Ion (**89**, $E = -3.72^{[100]}$), das *p*-Methoxyflavylum-Ion **20b** mit akzeptor-substituierten Diazonium-Ionen.

Eine Einschätzung des synthetischen Potentials erlaubt die Betrachtung der linken Seite der Reaktivitätsskala (Abbildung 0.1, Seite 4). Die Nucleophil-Seite und Elektrophil-Seite sind in dieser Darstellung so angeordnet, daß Elektrophile und Nucleophile auf gleicher Höhe bei Zimmertemperatur mit einer Geschwindigkeitskonstante von $10^{-5} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ miteinander reagieren. Als Faustregel folgt daraus, daß die Elektrophile bei Raumtemperatur nur mit solchen Nucleophilen reagieren, die auf gleicher Höhe oder tiefer als sie selbst angeordnet sind. Dies bedeutet, daß das Flavylum-Ion (**20a**) bei 20 °C durch Nucleophile mit einem Nucleophilie-Parameter von $N > -1$ und das *p*-Methoxyflavylum-Ion (**20b**) durch Nucleophile mit $N > 0.5$ angegriffen werden kann.

Von den daraus ableitbaren Möglichkeiten sind vor allem Reaktionen mit starken Nucleophilen wie Phenylmagnesiumbromid^[51] oder Lithiumphenylacetylid^[52] literaturbekannt. Ebenfalls wurden von *Kröhnke*^[36] Reaktionen mit *in situ* generierten Carbanionen ($N = 17 - 22$)^[106] von 1,3-Diketonen, Nitromethan, Cyanoessigestern oder Malonnitrilen beschrieben. *N,N*-Dimethylanilin^[36,37,54] ($N = 5.6$ ^[107]) ist das schwächste der bisher untersuchten Nucleophile. Es ergibt mit **1a**-ClO₄ das 4-Aryl-4*H*-flaven **39** (Schema 2.15), wie aufgrund der Einordnung der Flavylium-Ionen **20a,b** in die Reaktivitätsskala zu erwarten ist.

Die hier beschriebenen Umsetzungen von **20a,b** sind somit die mit den bisher schwächsten Nucleophilen, und das synthetische Potential der Flavylium-Ionen ist sicher noch nicht ausgeschöpft. Allerdings wurden bei den präparativen Arbeiten zwei Einschränkungen deutlich:

Zum einen die Problematik der Produktstabilität, da Folgereaktionen wie Oxidation der Produkte unter normalen Arbeitsbedingungen nicht ausgeschlossen werden können, ebenso Disproportionierungsreaktionen der gebildeten 4*H*-Flavene. Die zweite Einschränkung begrenzt die Auswahl geeigneter Nucleophile. Es kann nicht unbegrenzt zu immer weniger reaktiven Systemen gegangen werden, da sonst, wie anhand der Umsetzung mit 3-Methylanisol (**81**) gezeigt, die Hydridabstraktion aus dem Produkt einsetzt und die Reaktion mehr oder minder dominiert.

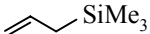
2.4.6 Elektrophilie des 1-Benzopyrylium-Ions

Aufgrund der geringen Anzahl literaturbekannter Reaktionen mit 1-Benzopyrylium-Ion (**1**) sind auch erwartungsgemäß nur sehr wenige thermodynamische oder kinetische Daten bekannt.

Man findet für das 1-Benzopyrylium-Ion (**1**) einen pK_{R^+} -Wert, der von *Degani*^[108,109] mit -1.96 angegeben wird. Daraus schätzt man mittels Gleichung (2.11)^[101] einen *E*-Parameter von -4.02 ab. Da bei den Flavylium-Ionen gezeigt wurde, daß die aus dem pK_{R^+} -Wert abgeleiteten *E*-Parameter deutlich vom tatsächlichen *E*-Wert abweichen, wurde der hier berechnete *E*-Parameter nur als grobe Orientierungshilfe für die Auswahl geeigneter Nucleophile angesehen.

Versuche zu kinetischen Messungen erfolgen mit Allyltrimethylsilan (**47a**), Tributylsilan (**74b**) und Triphenylsilan (**74c**) in Dichlormethan bei 20 °C. Die Konzentrationsabnahme des 1-Benzopyrylium-Kations (**1**) wird mittels Leitfähigkeitsmessung verfolgt, da das Absorptionsmaximum ($\lambda_{\max} = 330$ nm) außerhalb des Meßbereichs des Schölly-Gerätes liegt. Die Auswertung der einzelnen Messungen erfolgt wie in Kapitel 2.4.3 beschrieben, wobei anstelle der Absorption die Leitfähigkeit betrachtet wird. Dabei folgen die Reaktionen des 1-Benzopyrylium-Kations (**1**) mit Allyltrimethylsilan (**47a**) einem Geschwindigkeitsgesetz zweiter Ordnung, und man erhält eine Geschwindigkeitskonstante von $k(20\text{ °C}) = 4.18 \times 10^1$ L mol⁻¹ s⁻¹. Um festzustellen, ob die präparativen Beobachtungen – keine Produktisolation – durch die Empfindlichkeit der Produkte begründet ist oder ob auch Auswirkungen auf die kinetischen Messungen auftreten, wurden auch die Reaktionen mit Tributylsilan (**74b**) und Triphenylsilan (**74c**) untersucht. In beiden Fällen verlaufen auch hier die Reaktionen nach einem Geschwindigkeitsgesetz zweiter Ordnung mit gut reproduzierbaren Einzelmessungen, und man ermittelt die in Tabelle 2.9 angegebenen Geschwindigkeitskonstanten.

Tab. 2.9 Geschwindigkeitskonstanten der Reaktionen des 1-Benzopyrylium-Kations (**1**) mit den Nucleophilen **47a** und **74b,c** und die daraus berechneten *E*-Parameter.

Nucleophil		$s^{[7,101]}$	$N^{[7,101]}$	$k(20\text{ °C})/$ $\text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1}$	$E^{[a]}$
 47a		0.94	1.79	$(4.18 \pm 0.30) \times 10^1$	- 0.07
Bu ₃ SiH	74b	0.64	4.45	3.68 ± 0.01	- 3.57
Ph ₃ SiH	74c	0.68	2.06	$(2.51 \pm 0.04) \times 10^{-1}$	- 1.47

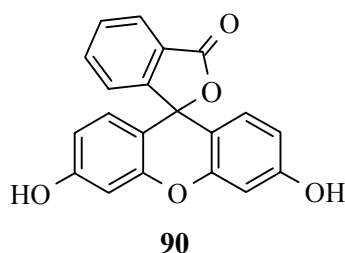
[a] berechnet mittels Gleichung (1.1)

Obwohl die Einzelmessungen für die jeweiligen Nucleophile einem Geschwindigkeitsgesetz zweiter Ordnung folgen, die Meßwerte reproduzierbar und die Einzelmessungen bis zu hohen Umsätzen auswertbar sind, sind die ermittelten Geschwindigkeitskonstanten mit Gleichung (1.1) nicht vereinbar. Aus der Reaktion mit Allyltrimethylsilan (**47a**) wird das 1-Benzopyrylium-Ion (**1**) als deutlich reaktiver eingestuft ($E = -0.07$) als die Flavylium-Ionen (E (**20a**) = - 3.46; E (**20b**) = - 4.96). Errechnet man aus dem mittels Referenz-Nucleophil **47a** bestimmten *E*-Parameter und Gleichung (1.1) nun die Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktion mit Tributylsilan (**47b**) ($k_{\text{ber}} = 6.36 \times 10^2 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$) und Triphenylsilan (**47c**) ($k_{\text{ber}} = 2.26 \times 10^1 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$), so sind diese um mehr als zwei Zehnerpotenzen größer als die experimentell ermittelten Werte. Auch wenn bei Hydridübertragungen öfters eine Diskrepanz zwischen berechneten und experimentell beobachteten Geschwindigkeitskonstanten festgestellt wurde, scheinen die Abweichungen hier auffällig groß. Wegen der Problematik der Produkt-Identifizierung ist allerdings die Signifikanz der hier bestimmten Geschwindigkeitskonstanten fraglich, so daß auf eine Weiterverfolgung dieser Thematik verzichtet wurde.

3 Xanthylium-Ionen

3.1 Einleitende Bemerkungen

Die erste Verbindung mit Xanthylium-Struktur, das Fluorescein (**90**), wurde von *Baeyer* hergestellt^[110].



Im Gegensatz zu den 1-Benzopyrylium-Salzen, die in der Natur häufig vorkommen, sind natürliche Xanthylium-Salze bisher unbekannt.

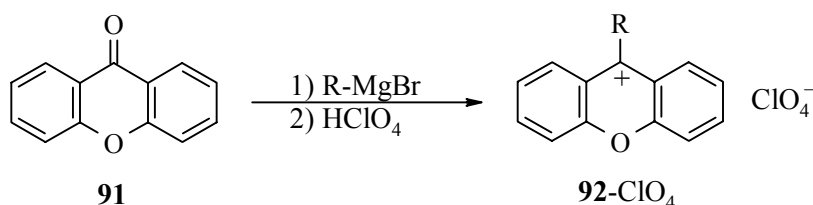
Die Xanthylium-Farbstoffe werden vorwiegend zum Färben, in der Mikroskopie und als Laser-Farbstoffe verwendet, wobei ihre umfangreiche Chemie in Übersichten ausführlich behandelt wird^[111,112,113]. Nur kurz im Gespräch war der Einsatz von Xanthylium-Salzen in „organischen“ Batterien^[114]. Etwas größere Bedeutung fanden Xanthyreste als Schutzgruppen für primäre Hydroxy- und Aminogruppen^[115,116].

3.2 Darstellung von Xanthylium-Salzen

Der Aufbau solcher Systeme kann durch Ringschlußreaktionen erfolgen. Allerdings sind die Herstellungsverfahren nicht generell anwendbar und häufig vom Substitutionsmuster abhängig^[117].

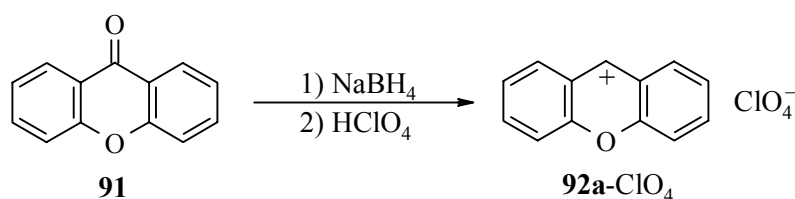
Eine wesentlich größere Bedeutung besitzt die Aromatisierung von 9-Oxo-9*H*-xanthenen, z. B. **91**, da diese durch zahlreiche Ringschlußreaktionen mit variablem Substitutionsmuster einfach aufgebaut werden können^[118].

Substituenten in 9-Stellung lassen sich flexibel mit metallorganischen Reagentien wie dem Grignard-Reagenz einführen. Die Aromatisierung durch Eliminierung der tertiären Hydroxy-Gruppe im sauren Medium gelingt im Anschluß problemlos^[119] (Schema 3.1).



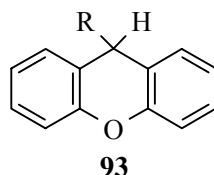
Schema 3.1

Alternativ kann ohne Einführung eines weiteren Substituenten die Oxo-Funktion nur durch Reduktion in eine Hydroxy-Gruppe umgewandelt werden, die dann sauer abgespalten wird^[120] (Schema 3.2).



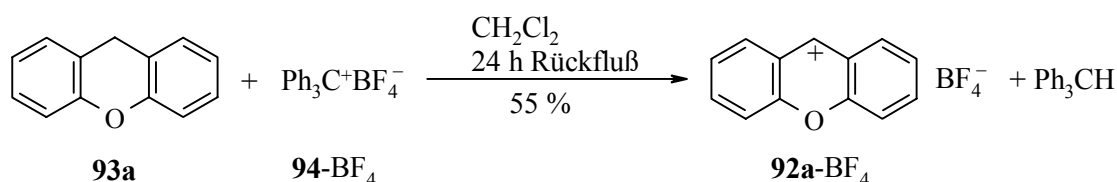
Schema 3.2

Eine weitere Möglichkeit stellt die Dehydrierung von 9H-Xanthenen **93** dar. So kann das Xanthylium-Salz mit einem Oxidationsmittel in Gegenwart starker Säuren ($O_2/HClO_4$ ^[121], $PbO_2/HClO_4$ ^[122]) gebildet werden. Auch geeignete Hydridakzeptoren (Tritylium-Salze^[123], Nitrosonium-Ionen^[124]) können eingesetzt werden.



3.3 Auswahl und Synthese geeigneter Systeme

Da als Gegenionen in Xanthylium-Salzen ausschließlich Anionen starker anorganischer Säuren mit geringer Nucleophilie (z. B.: Cl^- , ClO_4^- , HSO_4^- , SbF_6^-) bekannt sind, sollte es möglich sein, das entsprechende Xanthylium-tetrafluorborat (**92a**- BF_4) zu synthetisieren. Dazu wurde analog der Methode von *Bonthorne*^[123] verfahren, bei der durch Erhitzen von Xanthen (**93a**) mit Tritylium-perchlorat (**94**- ClO_4) in Essigsäure Xanthylium-perchlorat (**92a**- ClO_4) erhalten wird. In Abwandlung dieser Vorschrift erhält man aus Xanthen (**93a**) mit Tritylium-tetrafluorborat (**94**- BF_4) in wasserfreiem Dichlormethan Xanthylium-tetrafluorborat (**92a**- BF_4) in einer Ausbeute von 55 % (Schema 3.3).

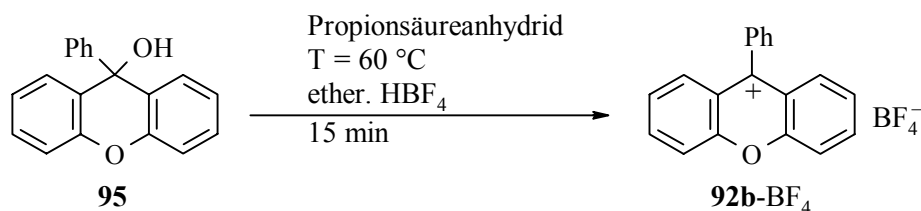


Schema 3.3

Der Grundkörper **92a** unterscheidet sich von den in der Arbeitsgruppe Mayr bevorzugt untersuchten Benzhydryl-Kationen nur dadurch daß die Aromaten durch eine Ether-Funktion in *ortho*-Position verbrückt sind. Untersuchungen der Reaktivität sind daher von Interesse, besonders im Hinblick auf den Effekt der Etherbrücke.

Als zweite Verbindung wurde das 9-Phenylxanthylium-Ion (**92b**) ausgewählt, um den Einfluß eines Substituenten in 9-Position auf die Reaktivität zu studieren. Von Interesse ist hierbei die strukturelle „Analogie“ zu Tritylium-Ionen, da wiederum zwei der Aromaten durch eine Ether-Funktion in *ortho*-Position verknüpft und damit planar fixiert sind.

Das 9-Phenylxanthylium-tetrafluorborat (**92b-BF₄**) erhält man gemäß einer Vorschrift von *Valenino*^[125] durch saure Dehydratisierung von 9-Phenyl-xanthen-9-ol (**95**) (Schema 3.4).



Schema 3.4

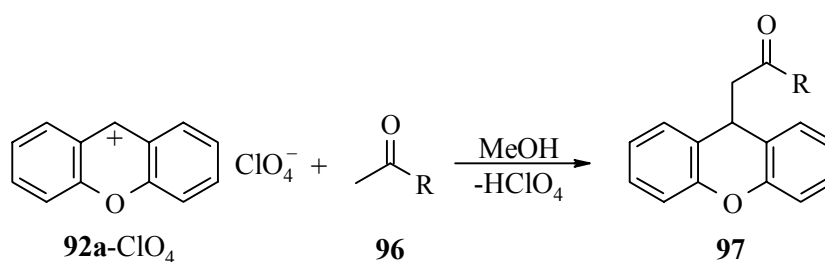
3.4 Xanthylium-Ionen in der organischen Synthese

3.4.1 Literaturbefunde

Reaktionen mit C-Nucleophilen

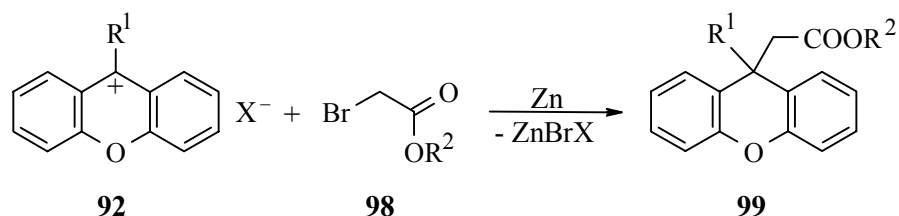
Obwohl einige Xanthylium-Ionen bekannt sind, findet man in der Literatur nur wenige Beispiele für die Verwendung in der organischen Synthese. Aufgrund der positiven Ladung sind Xanthylium-Ionen ideale Partner für Reaktionen mit Nucleophilen. Dabei dominiert der Angriff in 9-Position und profitiert von der Bildung zweier benzoider Systeme.

Kröhnke^[36] beschreibt, daß mit Methylketonen **96** die entsprechenden 9-(2-Oxo-alkyl)-xanthere **97** erhalten werden (Schema 3.5). Dabei reagiert das Kation bereits ohne Zusatz von Base mit der CH-aciden Komponente. Eine Ausdehnung dieser Methode auf andere CH-acide Verbindungen wird von *Hori*^[126] beschrieben.



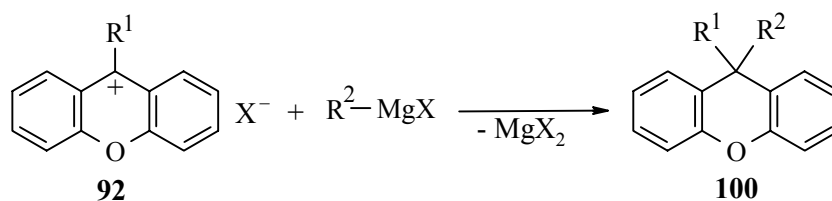
Schema 3.5

Mit Bromessigsäurealkylestern **98** und Zink reagieren Xanthylium-Ionen in einer Reformatsky-ähnlichen Reaktion zu 9-Alkoxy-carbonylmethyl-9*H*-xanthenen **99** (Schema 3.6)^[119].



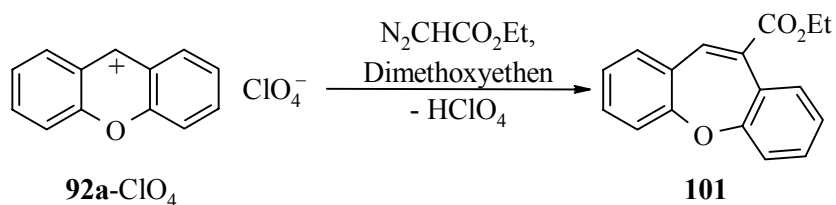
Schema 3.6

Ebenfalls greifen Alkyl- oder Aryl-magnesiumhalogenide an leicht an die 9-Position von Xanthylium-Salze (Schema 3.7)^[127,128].



Schema 3.7

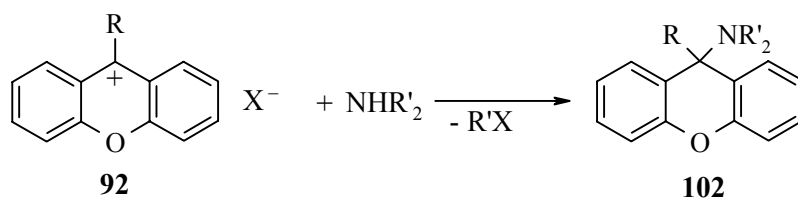
Mit Diazoessigester kommt es zur Ringerweiterung (Schema 3.8)^[129,130].



Schema 3.8

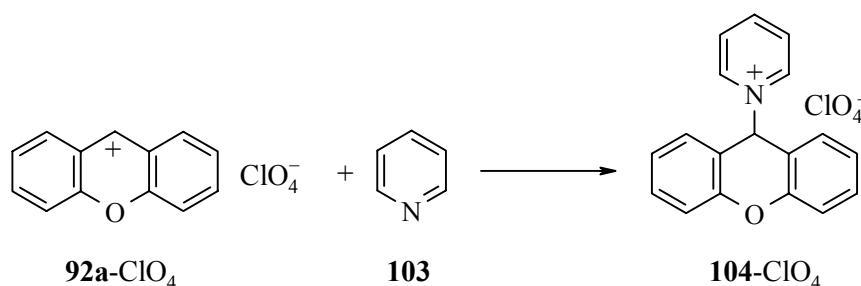
Reaktionen mit N-Nucleophilen

Während nur wenige Reaktionen mit C-Nucleophilen beschrieben sind, wurden Reaktionen mit heterofunktionellen Nucleophilen eingehender studiert, wobei der Schwerpunkt eindeutig bei den N-Nucleophilen liegt. So beschreibt *Decker* schon Anfang des zwanzigsten Jahrhunderts die Reaktion mit Ammoniak^[131], später folgen dann Reaktionen mit aliphatischen^[132,133,134] und cyclischen^[133,134,135] Aminen, wobei der Angriff stets an der 9-Position erfolgt (Schema 3.9).



Schema 3.9

Aber auch Pyridine addieren in 9-Position unter Bildung der entsprechenden Pyridinium-Salze^[134,136,137,138] (Schema 3.10), die jedoch labil sind und leicht durch geeignete Nucleophile (z. B. Alkohole^[137]) wieder gespalten werden.

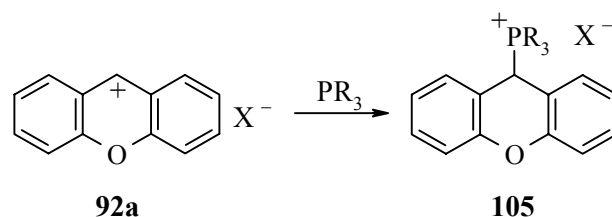


Schema 3.10

Ebenfalls bekannt sind Reaktionen mit Anionen von Imiden^[135] und mit Anilinen^[119,133,137,138]. Letztere haben als ambidente Nucleophile zwei Möglichkeiten: abhängig von den Reaktionsbedingungen (Temperatur, Lösungsmittel) greifen sie entweder mit dem Stickstoff oder mit der *p*-Position an. Sogar ein doppelter Elektrophil-Angriff an Stickstoff und *p*-Position konnte beobachtet werden^[133].

Reaktionen mit P-Nucleophilen

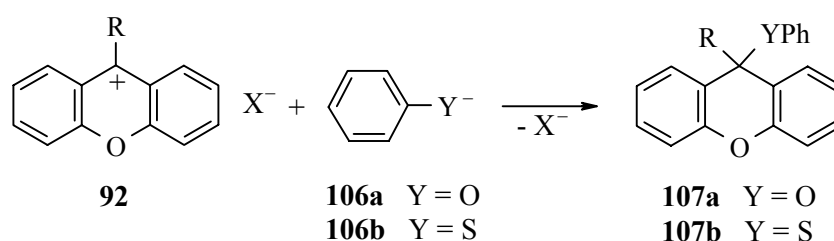
Von den Reaktionen mit P-Nucleophilen haben nur die Reaktionen mit Phosphanen und Phosphiten^[139,140,141,142] Bedeutung erlangt, die wiederum ausschließlich in 9-Position angreifen (Schema 3.11). Die so erhaltenen Verbindungen können in Wittig-Reaktionen eingesetzt werden.



Schema 3.11

Reaktionen mit O- und S-Nucleophilen

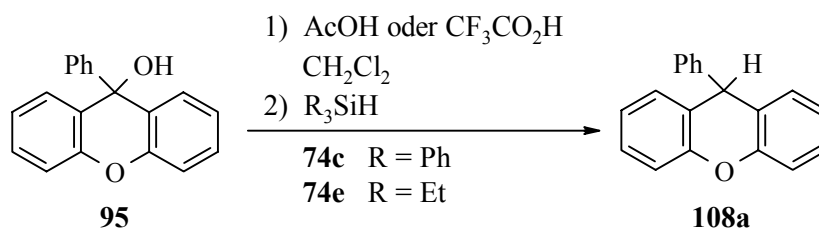
Aus dieser Gruppe sind die Reaktionen mit Phenolaten **106a**^[143] und Thiophenolaten **106b**^[144] bekannt, die durch Angriff an der 9-Position die entsprechenden Ether **107** bilden (Schema 3.12).



Schema 3.12

Reaktionen mit Hydriddonatoren

Mit Silanen **74c,e** reagieren Xanthylium-Salze ebenfalls in der 9-Position (Schema 3.13), wobei man das zugehörige Xanthen **108a** erhält^[145,146].



Schema 3.13

Aber auch andere Hydriddonatoren wie N-Benzyl-dihydronicotinamid (**74f**)^[147,148,149] oder Acridan (**74g**)^[147,149] liefern dasselbe Produkt.

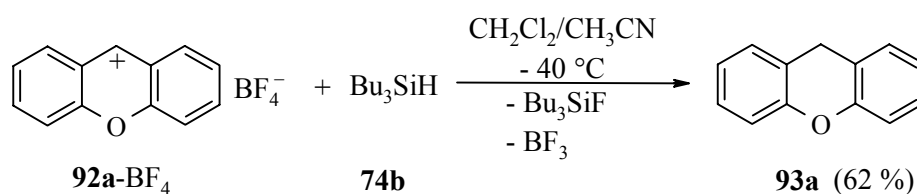
3.4.2 Eigene Arbeiten

3.4.2.1 Umsetzungen von Xanthylium-tetrafluoroborat

Alle Umsetzungen wurden wegen der besseren Löslichkeit des Salzes in einem Gemisch aus Dichlormethan und Acetonitril durchgeführt.

Umsetzung mit Tributylsilan

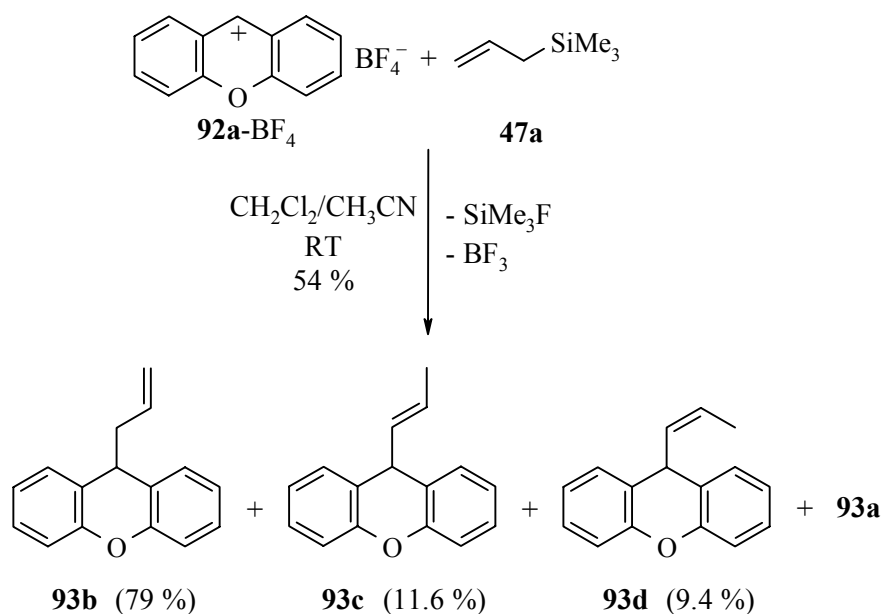
Die Reaktion von **92a-BF₄** mit Tributylsilan (**74b**) verläuft sehr schnell und wurde daher bei -40 °C durchgeführt. Das Ende wird durch das Verschwinden der roten Farbe von **92a** angezeigt, und nach Aufarbeitung erhält man Xanthen (**93a**) (Schema 3.14).



Schema 3.14

Umsetzung mit Allyltrimethylsilan

Die Reaktion von **92a**-BF₄ mit Allyltrimethylsilan (**47a**) bei Raumtemperatur liefert 54 % eines Gemischs aus **93b**, **93c** und **93d**, das nicht getrennt werden konnte. Daneben wurde noch etwas Xanthen (**93a**) als weitere Fraktion isoliert (Schema 3.15).



Schema 3.15

Bei den unter den Verbindungen angegebenen Werten handelt es sich um die gaschromatographisch bestimmten Anteile der Komponenten in der Mischung. Man sieht, daß **93b** noch das Hauptprodukt ist. Die beiden anderen Komponenten sind vermutlich die Doppelbindungsisomere **93c**, **93d** mit innenständiger Doppelbindung, wobei das *trans*-Produkt noch im ¹H-NMR-Spektrum erkennbar ist. Das *cis*-Produkt ist vermutlich verdeckt. Die Annahme wird durch das Massenspektrum gestützt, da das Gemisch einen einzigen Peak (M⁺ - H) bei *m/z* = 221 u zeigt.

Um nun zu klären, ob die Doppelbindungsisomerisierung während der Reaktion erfolgt oder erst im Rahmen der Aufarbeitung eintritt, wurden NMR-Experimente durchgeführt in der Form, daß **92a**-BF₄ in deuteriertem Acetonitril vorgelegt und dann Allyltrimethylsilan (**47a**) in leichtem Unterschub zugegeben wird, um störende Nucleophilsignale zu vermeiden.

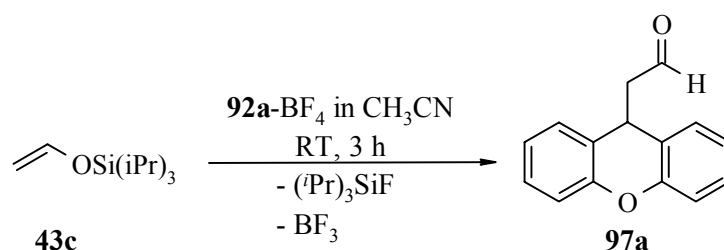
Die aufgenommenen NMR-Spektren zeigen, daß sich alle drei Komponenten während der Reaktion bilden. Vermutlich ist die Desilylierung so langsam, daß eine intramolekulare Umlagerung von **93b** zu **93c,d** erfolgen kann. In der Praxis wird zur Beschleunigung der Desilylierung häufig Tetrabutylammoniumfluorid zugesetzt, was sich im NMR-Experiment jedoch nicht realisieren läßt.

Eine Alternative ist der Wechsel der Abgangsgruppe im Nucleophil: da die Destannylierung schneller verläuft als die Desilylierung, wurde der NMR-Versuch mit Allyltributylstannan (**47b**) wiederholt. Ein Effekt bleibt jedoch aus, denn das Spektrum zeigt wiederum **93b** und **93c**.

Die zusätzliche Bildung von Xanthen **93a** resultiert aus einer Hydridübertragung von einem der Produkte **93b-d** auf noch vorhandenes **92a-BF₄**, und ist begünstigt durch die Möglichkeit einer guten Ladungsdelokalisierung über das aromatische System.

Umsetzungen mit Silylenolethern

Um aus **92a-BF₄** und Triisopropylsiloxy-ethen (**43c**) den Aldehyd **97a** zu erhalten, wird zu 15 Äquivalenten Nucleophil eine Lösung von **92a-BF₄** in Acetonitril über 2 h zugetropft (Schema 3.16). Allerdings läßt sich **97a** weder durch Chromatographie oder Destillation von Siloxanresten befreien noch gelingt die Reinigung über die Bildung des Bisulfitaddukts.

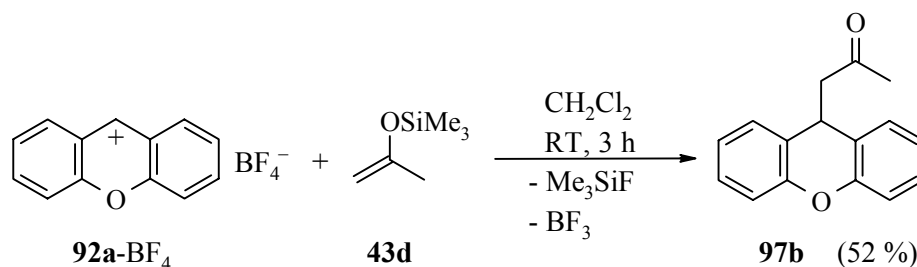


Schema 3.16

Der Grund für die Abweichung von der üblichen Vorgehensweise zur Umsetzung mit Nucleophilen liegt in der Beobachtung, daß im Standardfall (Salz vorlegen, Nucleophil zugeben) ausschließlich Xanthen (**93a**) erhalten wird. Vermutlich wird unter diesen Bedingungen zunächst **97a** gebildet, doch kommt es dann zu einer raschen Hydridübertragung von **97a** auf **92a-BF₄**. Dies wird auch dadurch bestätigt, daß sich bei

Verwendung geringer Nucleophilüberschüsse (1.3 eq) die Reaktionsmischung nicht entfärbt (rot, neues Kation) und daß nie mehr als 50 % Xanthen (**93a**) bezogen auf die Mengen des eingesetzten **92a**-BF₄ isoliert werden konnten.

Setzt man dagegen **92a**-BF₄ mit 2-(Trimethylsiloxy)-propen (**43d**) um, indem 1. 3 eq. **43d** zu **92a** gegeben werden, erhält man das erwartete Keton **97b** in 52 % Ausbeute und beobachtet keine Hydridübertragung (Schema 3.17), was auf die im Vergleich zu **43c** höhere Nucleophilie von **43d** zurückgeführt werden kann.



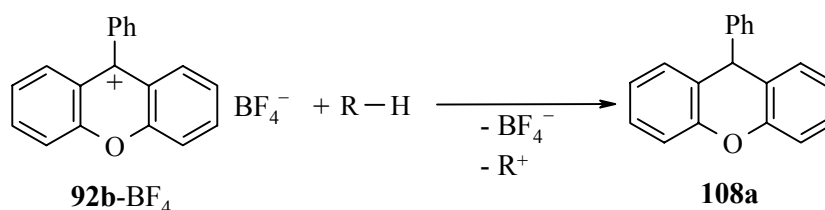
Schema 3.17

3.4.2.2 Umsetzungen von 9-Phenylxanthylium-tetrafluoroborat

Alle Reaktionen des 9-Phenylxanthylium-tetrafluoroborats **92b**-BF₄ erfolgen in Dichlormethan bei Raumtemperatur mit Reaktionszeiten von 15 min bis zu einem Monat. Da hier der Wasserstoff in der 9-Position durch einen Phenylrest ersetzt wurde, sind Hydridübertragungen, wie oben beschrieben, nicht möglich. Zur Beendigung der Reaktion entfernt man das Lösungsmittel im Vakuum und reinigt den Rückstand chromatographisch. Diese Methode ist der wäßrigen Aufarbeitung vorzuziehen, da es hierbei zur Bildung von 9-Phenylxanthenol (**95**) aus nicht umgesetztem Salz **92b**-BF₄ kommt, das sich chromatographisch nicht von den Produkten abtrennen läßt.


Umsetzung mit Hydriddonatoren

Die Reaktionen von **92b**-BF₄ mit Tributylstannan (**74a**), Tributylsilan (**74b**), Triphenylsilan (**74c**) und 1,4-Cyclohexadien (**74i**) liefern das erwartete 9-Phenylxanthen (**108a**) (Schema 3.18, Tab. 3.1).



Schema 3.18

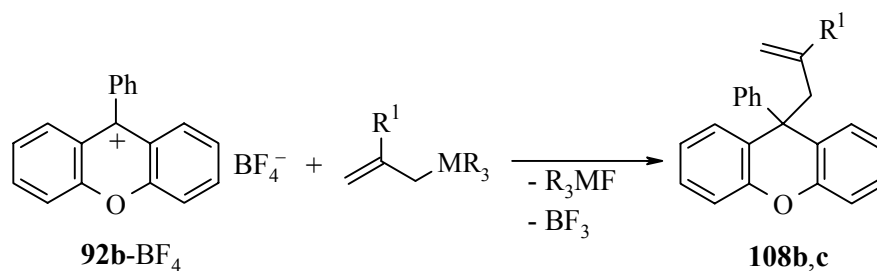
Tab. 3.1 Ausbeuten der Reaktionen von 9-Phenylxanthylium-tetrafluoroborat (**92b**-BF₄) mit Hydriddonatoren in CH₂Cl₂ bei Raumtemperatur.

Hydriddonor		Reaktionszeit t/ h	Ausbeute/ %
Bu ₃ SnH	74a	1	85
Bu ₃ SiH	74b	15	99
Ph ₃ SiH	74c	1	77
	74i	22.5	16

Wie man anhand der in Tabelle 3.1 gezeigten Ergebnisse sieht, sind die Silane und Stannane zur Hydrierung von **92b** besser geeignet als 1,4-Cyclohexadien (**74i**), das nur eine geringe Reaktivität gegenüber **92b** hat.

Umsetzungen mit Allylsilanen und -stannanen

Bei den Reaktionen von **92b**-BF₄ mit Allylsilanen und -stannanen erfolgt der nucleophile Angriff ebenfalls unter Einführung eines neuen Rests in 9-Position (Schema 3.19). Die Produkte werden dabei in guten Ausbeuten erhalten (Tab. 3.2).



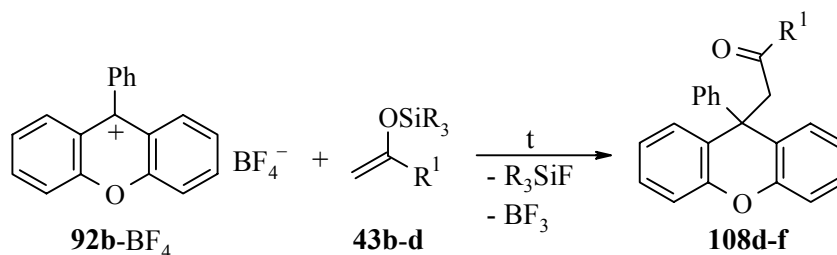
Schema 3.19

Tab. 3.2 Ausbeuten der Reaktionen von 9-Phenylxanthylium-tetrafluoroborat (**92b**-BF₄) mit Allylsilanen und -stannanen in CH₂Cl₂ bei Raumtemperatur.

Nucleophil	R ¹	MR ₃	t	Produkt	Ausbeute/%
47a	H	SiMe ₃	2.5 h	108b	72
47b	H	SnBu ₃	15 min	108b	80
75a	Me	SiMe ₃	3 d	108c	66
75b	Me	SnBu ₃	5 h	108c	88

Umsetzungen mit Silylenolethern

Die Reaktionen von **92b**-BF₄ mit den Silylenolethern **43b-d** verlaufen ebenfalls ausschließlich unter Angriff des Nucleophils an der 9-Position (Schema 3.20, Tab. 3.3).



Schema 3.20

Tabelle 3.3 Ausbeuten der Reaktionen von 9-Phenylxanthylium-tetrafluoroborat (**92b**-BF₄) mit Silylenolethern in CH₂Cl₂ bei Raumtemperatur.

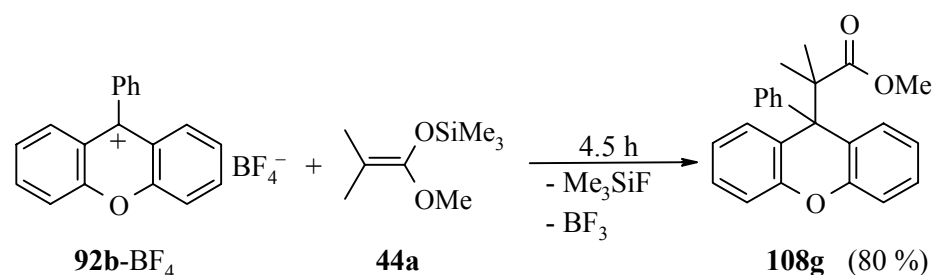
Nucleophil	R	R ¹	t/h	Produkt	Ausbeute/%
43b	Me	Ph	2	108d	20 % ^[a]
43c	<i>i</i> Pr	H	4	108e	--- ^[b]
43d	Me	Me	21.5	108f	61 %

[a] Das Produkt enthält noch Acetophenon, das nicht abgetrennt werden konnte.

[b] Das Produkt ist noch mit Siloxanresten verunreinigt.

Umsetzungen mit Silylketenacetalen

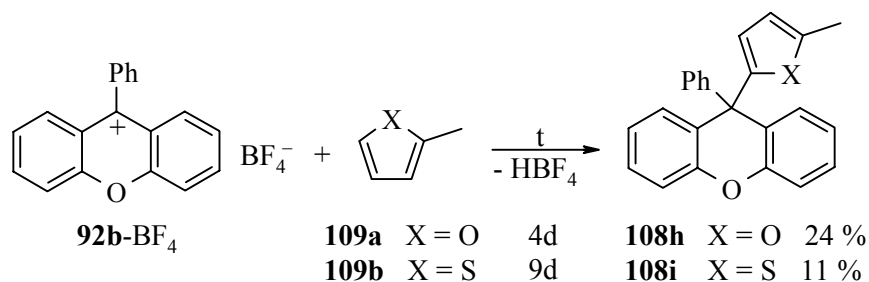
Aus der Gruppe der reaktiven Silylketenacetale wurde **44a** als exemplarischer Vertreter gewählt, da für alle Nucleophile dieser Art keine Probleme in den Reaktionen zu erwarten sind. Auch hier erfolgt der Angriff wiederum in 9-Position von **92b** unter Bildung von **108g**.



Schema 3.21

Reaktionen mit Heteroaromaten

Die Umsetzung von **92b-BF₄** mit 2-Methylfuran (**109a**) und 2-Methylthiophen (**109b**) liefert die erwarteten Produkte **108h,i** (Schema 3.22).

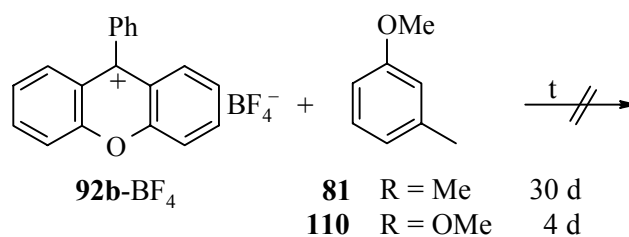


Schema 3.22

Dabei erfolgt der Angriff des Elektrophils an der unsubstituierten 5-Position des Heteroaromaten. Die trotz langer Reaktionszeiten schlechten Ausbeuten resultieren zum einen aus der Tatsache, daß es sich bei den hier gewählten Heteroaromaten um nicht sehr starke Nucleophile handelt. Der zweite Grund ist die sterische Hinderung des Angriffs, da der Phenylrest im Kation **92b** aus der Molekülebene herausgedreht ist.

Reaktionen mit Benzolderivaten

Versuche, **92b-BF₄** mit Aromaten wie *m*-Methylanisol (**81**) oder Resorcindimethylether (**110**) zur Reaktion zu bringen, gelingen nicht (Schema 3.23). Vermutlich ist hier die sterische Hinderung des nucleophilen Angriffs so groß, daß keine Reaktion mehr erfolgt.

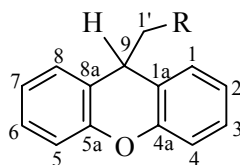


Schema 3.23

Wie die literaturbekannten Reaktionen (Kapitel 3.4) zeigen, sind die hier verwendeten C-Nucleophile die am wenigsten reaktiven Vertreter, die bisher mit den Xanthylium-Ionen **92a,b** zur Reaktion gebracht wurden. Allerdings tritt teilweise das Problem der Hydridabstraktion aus den Reaktionsprodukten auf. In der Literatur ist dieses Phänomen nicht beschrieben, weil nur Umsetzungen mit sehr starken Nucleophilen untersucht wurden. Im Falle von **92b** können solche Probleme nicht auftreten, so daß hier Umsetzungen mit einer breiten Palette von Nucleophilen möglich sind.

3.4.2.3 Vergleich der NMR-Spektren

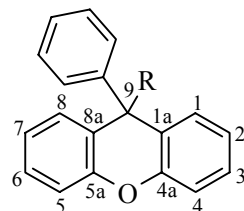
Wie man anhand der in den beiden vorangegangenen Kapiteln beschriebenen Reaktionen erkennt, erfolgt der nucleophile Angriff am Xanthylium-Ion **92a** in Übereinstimmung mit der Literatur ausschließlich in 9-Position. Aufgrund des symmetrischen Xanthylylrests sind die einzelnen Produkte achiral, so daß einfache Kopplungsmuster resultieren (Tabelle 3.4). Vergleicht man die Verschiebungen der aromatischen Protonen, so findet man eine gute Konsistenz. Gleiches gilt für 9-H, das durch die zwei benachbarten Protonen zum Triplett aufspaltet und deutlich den elektronischen Effekt des eingeführten Substituenten spürt. Eine elektronenziehende Gruppe (CHO, COCH₃) bewirkt hier eine Tieffeld-Verschiebung von ca. 0.6 ppm.

Tab. 3.4 Vergleich der ^1H -NMR-Verschiebungen (CD_3Cl , 300 MHz)

Produkte	R	1-H bis 8-H	9-H	1'-H
93a	H	7.22 – 6.98	4.03	---
93b	-CH=CH ₂	7.40 – 6.97	4.03	2.49 – 2.44
97a	-CHO	7.27 – 7.16 7.14 – 7.04	4.65	2.87
97b	-COCH ₃	7.26 – 7.17 7.10 – 7.00	4.60	2.79

Auch für die Reaktionsprodukte des 9-Phenylxanthylium-tetrafluorborats (**92b**-BF₄) mit verschiedenen Nucleophilen ist ein guter Vergleich der NMR-Spektren möglich (Tabelle 3.5). Da jedoch im ^1H -NMR die Signale der aromatischen Protonen dominieren, ist hier die Betrachtung der ^{13}C -Verschiebungen wesentlich aussagekräftiger (Tab. 3.5). Betrachtet man die Daten für C-9, so findet man einen deutlichen Effekt des neu eingeführten Rests. Handelt es sich hierbei um eine CH₂-Gruppe, so liegen die Verschiebungen bei ca. 45 ... 50 ppm. Ist das Nachbaratom jedoch ein quartäres Zentrum, so erfährt das C-9 eine Tieffeld-Verschiebung unabhängig davon, ob das C-1'-Atom zu einem aromatischen oder aliphatischen Rest gehört. Für die quartären C-Atome (C-1a, C-4a, C-5a, C-8a) findet man stets zwei Singulets, wobei die etwas höheren δ -Werte sicherlich C-4a/C-5a zuzuordnen sind. Die Symmetrie des Moleküls – senkrechte Spiegelebene durch C-9 und das Sauerstoffatom – spiegeln auch die Verschiebungen der anderen C-Atome des Xanthyliumgerüsts wider. Man beobachtet ebenfalls ein paarweises Auftreten von je zwei C-Atomen, jedoch haben diese Paare recht unterschiedliche chemische Verschiebungen. Dieses Verhalten ist vergleichbar mit 1,2-disubstituierten Aromaten, die zwei verschiedene Substituenten tragen. Das quartäre C_{Ph}-1-Atom weist eine recht einheitliche Verschiebung auf, die typisch für einen monosubstituierten Aromaten ist. Die anderen ^{13}C -Shifts des Phenylrests liegen ebenfalls im erwarteten ppm-Bereich für monosubstituierte Aromaten, wobei sich das C_{Ph}-4 in den Spektren sowohl durch die Signalintensität wie auch durch die um 2 ppm niedrigere Verschiebung von den anderen Phenyl-Kohlenstoffen klar unterscheidet.

Tab. 3.5 Vergleich der ^{13}C -Verschiebungen (CD_3Cl , 400 MHz) für die Reaktionsprodukte von **92b**- BF_4 mit Nucleophilen



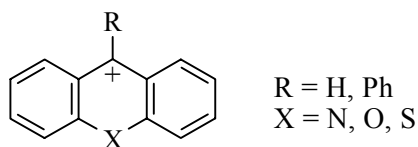
Produkte	R	C_{1a} , C_{4a} , C_{5a} , C_{8a}	C-9	C-1 bis C-8	$\text{C}_{\text{Ph-1}}$	$\text{C}_{\text{Ph-2}}$, $\text{C}_{\text{Ph-3}}$, $\text{C}_{\text{Ph-5}}$, $\text{C}_{\text{Ph-6}}$	$\text{C}_{\text{Ph-4}}$
108b	$-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$	150.96, 149.29	46.97	129.35, 127.51, 122.95, 115.83	127.38	128.89, 128.03	126.22
108c	$-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$	151.13, 150.56	47.27	129.92, 127.56, 122.82, 115.87	127.36	128.89, 128.01	126.12
108e	$-\text{CH}_2-\text{COCH}_3$	150.67, 149.15	44.68	129.02, 127.94, 123.05, 116.26	126.67	128.20, ?	126.36
108g	$-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{COOCH}_3$	152.33, 146.69	51.79	133.21, ?, 121.64, 112.66	127.47	?, 127.86	125.95
108h		152.44, 146.13	50.00	130.39, 129.32, 128.78, 116.31	126.76	128.10, 127.83	126.36
108i		151.66, 149.09	51.71	129.86, 129.75, 122.82, 116.39	129.72	128.17, 127.72	126.76

3.5 Elektrophilie von Xanthylium-Ionen

3.5.1 Einleitung

Da für die Xanthylium-Ionen **92a,b** nur wenige präparative Umsetzungen in der Literatur bekannt sind (vgl. Kapitel 3.4), in denen vornehmlich starke Nucleophile verwendet wurden, besteht Interesse an einer kinetischen Einordnung der Systeme. So findet man für **92a,b** Geschwindigkeitskonstanten für Hydridübertragungen^[147,148,149], die Reaktion mit Wasser^[150,151,152] und für die Reaktion mit 2,2,2-Trifluorethylamin (**111**)^[151]. Ebenfalls literaturbekannt sind thermodynamische Daten wie pK_{R^+} -Werte und Halbstufen-Reduktionspotentiale, die Aussagen über die Kationenstabilität zulassen.

Weiterhin gibt es qualitative Aussagen zur Reaktivität als Elektrophile, die sich jedoch auf die Variation des Heteroatoms im Ring beziehen^[126].



Elektrophilie: O > S > N-CH₃

Die gezeigte Reihung der Elektrophile ergibt sich aus verschiedenen Untersuchungen. So wurde beobachtet, daß das *N*-Methyl-acridinium-Ion (X = N-CH₃) mit Aminen^[138] langsamer reagiert als das Thioxanthylium-Ion (X = S), welches wiederum langsamer reagiert als das Xanthylium-Ion (**92a**). Weiterhin reagieren das Thioxanthylium-Ion und das Xanthylium-Ion (**92a**) (X = C) mit P-Nucleophilen^[139,140,153] (Kapitel 3.4.3), wobei jedoch keine Reaktivitätsabstufungen studiert wurden. Für das 9-Phenylxanthylium-Ion (**92b**) und das 9-Phenylthioxanthylium-Ion (X = S) wurden Reaktionen mit CH-aciden Komponenten untersucht^[126], wobei **92b** ebenfalls reaktiver als das 9-Phenylthioxanthylium-Ion war.

Da die literaturbekannten kinetischen Daten, die zur Beurteilung der Reaktivität der Xanthylium-Ionen zur Verfügung stehen, nicht mittels C-Nucleophilen bestimmt wurden,

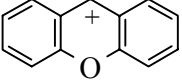
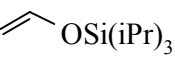
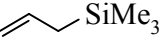
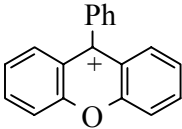

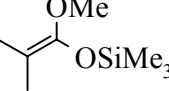
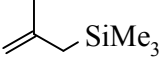
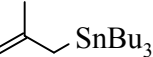
ist es notwendig, kinetische Untersuchungen mit C-Nucleophilen durchzuführen. Die Eingliederung dieser Systeme in unsere Reaktivitätsskala (Seite 4, Abbildung 0.1) erfolgt mittels der in Kapitel 2.4 beschriebene Methode.

Da die Absorptionsmaxima von **92a** ($\lambda_{\max} = 260 \text{ nm}, 375 \text{ nm}$) und **92b** ($\lambda_{\max} = 265 \text{ nm}, 373 \text{ nm}$) außerhalb des Meßbereichs der Schölly-Apparatur liegen, wird der Reaktionsverlauf mittels Leitfähigkeit verfolgt. Die praktische Durchführung und Auswertung der Messungen erfolgt jedoch analog den UV-Absorptionsmessungen.

3.5.2 Bestimmung der Elektrophilie von Xanthylium-Ionen

Zur Untersuchung der Reaktivität der Xanthylium-Ionen **92a,b** wurden die Reaktionen mit verschiedenen π -Nucleophilen und Hydridendonatoren durchgeführt, für die in der Literatur^[7,100] *N*- und *s*-Parameter angegeben sind. So wurden für das Xanthylium-Ion (**92a**) kinetische Messungen mit Allyltrimethylsilan (**47a**), Triisopropylsiloxy-ethen (**43c**) und Tributylsilan (**74b**) durchgeführt. Im Falle des 9-Phenylxanthylium-Ions (**92b**) wurden Tributylstannan (**74a**), Tributylsilan (**74b**), (2-Methylallyl)-tributylstannan (**75b**), (2-Methylallyl)-trimethylsilan (**75a**), 2-(Trimethylsiloxy)-propen (**43d**) und 2-Methyl-1-methoxy-1-(trimethylsiloxy)-propen (**44a**) verwendet. Mit Ausnahme der Reaktionen von **92b** mit **75a** und **44a** folgen alle Reaktionen einem Geschwindigkeitsgesetz zweiter Ordnung, und die erhaltenen Daten sind in Tabelle 3.6 aufgeführt.

Übersicht über die verwendeten Nucleophile

 92a	 43c	 47a	Bu ₃ SiH 74b	
 92b	 43d	 44a	Bu ₃ SnH 74a	Bu ₃ SiH 74b
	 75a	 75b		

Tab. 3.6 Geschwindigkeitskonstanten und Aktivierungsparameter für die Reaktionen der Xanthylium-Ionen **92a,b** mit Nucleophilen

Reaktionen	$k(20\text{ °C})/$ $\text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1}$	$\Delta H^\ddagger/$ kJ mol^{-1}	$\Delta S^\ddagger/$ $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
92a + 47a	$(1.59 \pm 0.12) \times 10^1$	37.10 ± 1.07	-95.31 ± 3.82
92a + 74b	$(1.39 \pm 0.05) \times 10^2$	32.16 ± 0.82	-94.02 ± 3.37
92a + 43c	$(1.37 \pm 0.17) \times 10^3$	27.37 ± 1.10	-91.39 ± 4.86
92b + 74a	$(5.24 \pm 1.48) \times 10^2$	29.87 ± 2.03	-90.82 ± 8.67
92b + 74b	1.00×10^{-1}	---[a]	---[a]
92b + 43d	$(4.13 \pm 0.63) \times 10^{-1}$	---[a]	---[a]
92b + 75b	$(4.24 \pm 0.57) \times 10^1$	27.52 ± 1.63	-119.76 ± 6.83

[a] Messungen nur bei 20 °C

Nach Abschluß dieser Experimente wurden in der Arbeitsgruppe Mayr einige dieser Verbindungen als Referenznucleophile definiert^[100,154] und vereinbart, daß nur diese Nucleophile für die Berechnung neuer *E*-Parameter verwendet werden sollen. Daher wird der *E*-Parameter für **92a** lediglich aus der Reaktion mit Allyltrimethylsilan (**47a**) bestimmt. Der *E*-Parameter für **92b** wird nur aus den Reaktionen mit **43d** und **75b** ermittelt (Tabelle 3.7).

Tab. 3.7 Bestimmung der Elektrophilie-Parameter der Xanthylium-Ionen **92a,b**

Kation	Nucleophil	<i>s</i>	<i>N</i>	<i>E</i>
92a	47a	0.94	1.79	-0.51
92b	43d	0.89	7.48	-5.83
92b	75b	0.91	5.41	-5.65
				$E_{\text{gemittelt}} = -5.74 \pm 0.09$

Dabei erhält man für das Xanthylium-Ion (**92a**) einen *E*-Parameter von $E = -0.51$ und für das 9-Phenylxanthylium-Ion (**92b**) einen gemittelten Wert von $E = -5.74$.

Der Befund, daß für verschiedene Nucleophile nahezu derselbe E -Wert für **92b** erhalten wurde (Tabelle 3.7), beweist, daß diese Reaktionen die Lineare-Freie-Enthalpie-Beziehung (1.1) in ausreichender Genauigkeit erfüllen, um eine Bestimmung der Elektrophilie-Parameter E zu rechtfertigen. Eine graphische Illustration dieser Behauptung findet sich in Abbildung 3.1.

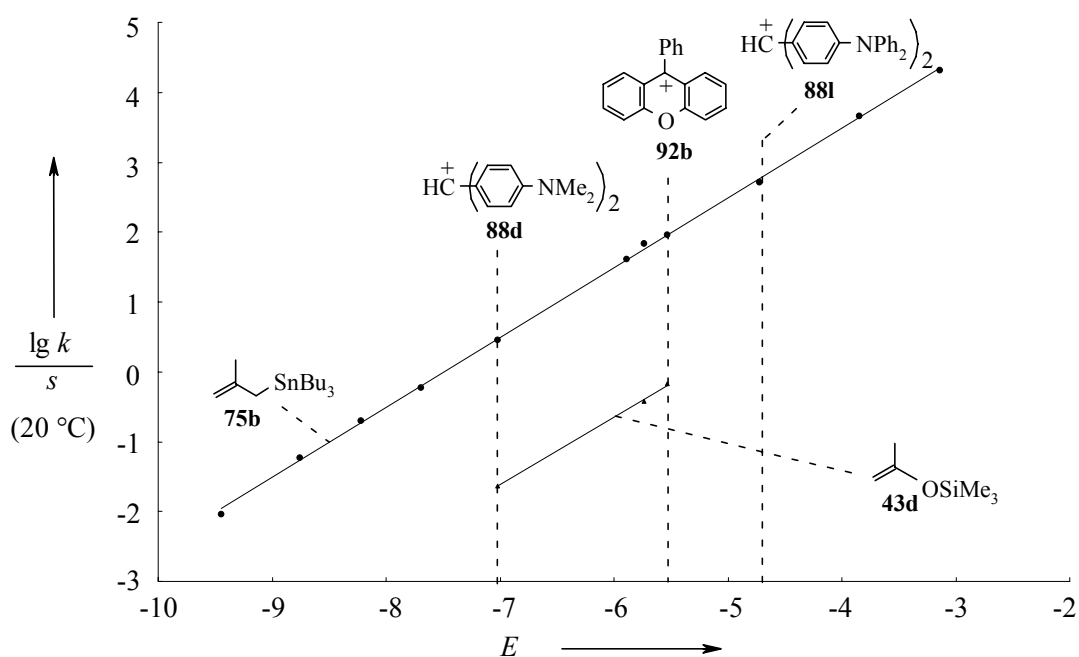


Abb. 3.1 Korrelation zwischen $(\lg k)/s$ (20 °C) und dem Elektrophilie-Parameter des 9-Phenyl-xanthylium-Ions (**92b**).

Die Verwendbarkeit der E -Parameter $E(\mathbf{92a}) = -0.51$ und $E(\mathbf{92b}) = -5.74$ zur Voraussage von Geschwindigkeitskonstanten wird weiterhin durch Tabelle 3.8 demonstriert, in der die berechneten Geschwindigkeitskonstanten der Reaktionen von **92a,b** mit Triisopropylsilyloxyethen (**43c**), Tributylstannan (**74a**) und -silan (**74b**) mit den gemessenen Werten verglichen werden. Obwohl sowohl π -Nucleophile wie auch Hydridendonatoren eingesetzt werden, beläuft sich die maximale Abweichung der Geschwindigkeitskonstanten auf einen Faktor von 2.5, wodurch die Gültigkeit des Reaktivitätsmodells zusätzlich bestätigt wurde.

Tab. 3.8 Gegenüberstellung gemessener und berechneter Geschwindigkeits-konstanten für die Reaktion von **92a,b** mit Nucleophilen (eigene Arbeiten).

Kation	Nucleophil	$s^{[7,100]}$	$N^{[7,100]}$	$k_{\text{ber}}^{[a]}/$ $\text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1}$	$k_{\text{gem}}^{[b]}/$ $\text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1}$
92a ($E = -0.51$)	43c	0.85	3.81	6.38×10^2	1.37×10^3
92a	74b	0.64	4.48	3.47×10^2	1.39×10^2
92b ($E = -5.74$)	74a	0.55	9.96	2.09×10^2	5.24×10^2
92b	74b	0.64	4.48	1.56×10^{-1}	1.00×10^{-1}

[a] berechnet nach Gleichung (1.1)

[b] aus Tabelle 3.6

In der Literatur sind Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktionen von **92a,b** mit Wasser, *N*-Benzyl-dihydronicotinamid (**74f**), Acridan (**74g**) und 2,2,2-Trifluorethylamin (**111**) beschrieben (Tabelle 3.9).

Tab. 3.9 Gegenüberstellung gemessener und berechneter Geschwindigkeits-konstanten für die Reaktion von **92a,b** mit Wasser, *N*-Benzyl-dihydronicotinamid (**74f**), Acridan (**74g**) und 2,2,2-Trifluorethylamin (**111**) (Literaturdaten).

Kation	Nucleophil	Solvent	$s^{[7]}$	$N^{[7]}$	$k_{\text{Literatur}}^{[a]}/$ $\text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1}$	$k_{\text{ber}}^{[b]}/$ $\text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1}$
92a	74f ^[148]	[c]	0.97	9.45	6.0×10^7	4.7×10^8
92a	74f ^[147]	[c]	0.97	9.45	2.7×10^8	4.7×10^8
92a	H ₂ O ^[151]	[d]	0.80	5.80	2.3×10^4	1.7×10^4
92a	74g ^[147]	[c]	1.06	6.16	3.5×10^5	9.7×10^5
92a	111 ^[151]	[d]	0.77	9.55	6.6×10^6	9.1×10^6
92b	H ₂ O ^[152]	[d]	0.80	5.80	2.3×10^1	1.1
92b	111 ^[152]	[d]	0.77	9.55	2.6×10^3	8.6×10^2

[a] alle Werte bei T = 25 °C; [b] berechnet nach Gleichung (1.1); [c] CH₃CN : H₂O (30 % : 70 %, v/v);

[d] CH₃CN : H₂O (1 : 4, v/v)

Vergleicht man diese Werte mit den Geschwindigkeitskonstanten, die man aus den *N*- und *s*-Parametern der Nucleophile und den *E*-Parametern der Kationen **92a,b** mittels Gleichung (1.1) berechnet, so findet man ebenfalls eine gute Übereinstimmung. Die maximale Abweichung beträgt einen Faktor von ca. 21 (**92b** + H₂O), in allen anderen Fällen ist sie kleiner als Faktor 10. Da zur Berechnung der *k*-Werte in Tabelle 3.9 die Reaktivitätsparameter *s* und *N* einer früheren Korrelation^[7] verwendet wurden, können sich die berechneten Werte noch etwas ändern. Es ist jedoch eindeutig, daß die für **92a,b** ermittelten *E*-Parameter (Tab. 3.7) als eine gute Beschreibung ihrer Elektrophilie betrachtet werden können.

Wie bereits in Kapitel 2.4.5 beschrieben, korrelieren auch thermodynamische Größen, wie pK_{R+}-Werte und Halbstufen-Reduktionspotentiale, aber auch quantenmechanisch berechnete Methyl-Anion-Affinitäten mit den *E*-Parametern.

Vergleicht man aus den literaturbekannten pK_{R+}-Werten mit Gleichung (2.11) berechneten *E*-Parameter mit den durch kinetische Messungen ermittelten Daten, so findet man erhebliche Abweichungen (Tabelle 3.10). Dabei wird **92a** als weniger elektrophil eingeschätzt als aus den Reaktivitätsmessungen hervorgeht, während für **92b** eine größere Reaktivität gegenüber Nucleophilen vorhergesagt wird.

Tab. 3.10 Vergleich gemessener *E*-Parameter mit aus pK_{R+}-Werten berechneten *E*-Parametern

Kation	pK _{R+}	<i>E</i> _{ber} ^[a]	<i>E</i> ^[b]
92a	− 0.83 ^[108,147,148,150]	− 2.25	− 0.51
	− 0.84 ^[155,156,157,158]	− 2.25	
	− 0.85 ^[159,160,161,162]	− 2.24	
92b	0.75 ^[163]	− 3.26	− 5.74
	0.81 ^[158]	− 3.29	
	1.00 ^[164]	− 3.42	
	1.01 ^[165]	− 3.42	
	1.10 ^[159,160,161,162,166]	− 3.48	

[a] berechnet mittels Gleichung (2.11); [b] aus Tabelle 3.7

Während die Abnahme der Elektrophilie um 5 logarithmische Einheiten bei der Einführung einer Phenylgruppe (**92a** → **92b**) in der erwarteten Größenordnung liegt (z. B. $E(\text{Ph}_2\text{CH}^+) = 5.90^{[100]}$, $E(\text{Ph}_3\text{C}^+) = -0.27^{[7]}$), ist der Unterschied der pK_{R^+} -Werte von **92a** und **92b** von weniger als zwei Einheiten erstaunlich klein.

Schätzt man die E -Parameter von **92a** und **92b** (mittels Gleichung 2.12) aus den Halbstufen-Reduktionspotentialen ab (Tab. 3.11), so erhält man für das Xanthylium-Ion (**92a**) einen um 3 kleineren Wert, für **92b** einen um 0.6 Einheiten kleineren Wert als aus den kinetischen Messungen hervorgeht. Während für **92a** eine große Abweichung auftritt, kann man die Voraussage für **92b** als gut bezeichnen.

Tab. 3.11 Vergleich der E -Parameter von **92a,b** mit aus Halbstufen-Reduktionspotentialen berechneten E -Parametern.

Kation	$E^{1/2}/V$ [a]	$E^{[b]}$	$E^{[c]}$
92a	$-0.21^{[150]}$	-3.12	-0.51
	$-0.25^{[153]}$	-3.61	-0.51
92b	$-0.48^{[166]}$	-6.39	-5.74

[a] gegen SCE bei 25 °C

[b] mittels Gleichung (2.12)

[c] aus Tabelle 3.7

Aus der Korrelationsgleichung (2.13) zwischen E und $\Delta_f H^0(\text{Me})$ ermittelt man für das Xanthylium-Ion (**92a**) einen E -Parameter von $E = +0.35$ und für das 9-Phenyl-xanthylium-Ion (**92b**) $E = -5.16$, so daß man von einer akzeptablen Vorhersage sprechen kann (Tabelle 3.12).

Tab. 3.12 Gegenüberstellung der aus experimentellen Daten und der aus Methyl-Anion-Affinitäten berechneten Elektrophilie-Parameter für **92a,b**

Kation	$\Delta_f H^0(\text{R}^+)/$ kcal mol ⁻¹ [a]	$\Delta_f H^0(\text{R-Me})/$ kcal mol ⁻¹ [a]	$\Delta_f H^0(\text{Me})^{[b]}/$ kcal mol ⁻¹	$E_{\text{ber}}^{[c]}$	$E^{[d]}$
92a	198.4	15.6	- 216.2	0.35	- 0.51
92b	222.1	52.1	- 203.4	- 5.16	- 5.74

[a] Bildungsenthalpien berechnet mit der semiempirischen AM1-Methode^[103].[b] Methyl-Anion-Affinität: $\Delta_f H^0 = \Delta_f H^0(\text{R-Me}) - [\Delta_f H^0(\text{R}^+) + \Delta_f H^0(\text{CH}_3^-)]$ mit $\Delta_f H^0(\text{CH}_3^-) = 33.4$ kcal mol⁻¹ (aus Lit.^[104]).

[c] Berechnet mit Gleichung (2.13).

[d] aus Tabelle 3.7

3.5.3 Einordnung der Xanthylium-Ionen in die Reaktivitätsskala

Vergleich der Xanthylium-Ionen untereinander

Da für die beiden Systeme **92a,b** keine kinetischen Messungen mit gleichen Referenznucleophilen durchgeführt wurden, werden zum Vergleich der Reaktivität die E -Parameter verwendet. Dabei erkennt man, daß der Phenyl-Substituent in 9-Position eine Absenkung der Reaktivität gegenüber Nucleophilen um ca. fünf Größenordnungen auf der logarithmischen E -Skala bewirkt.

Ein Vergleich der relativen Reaktivitäten gegenüber Nucleophilen wie Tributylsilan (**74b**), Wasser oder 2,2,2-Trifluorethylamin (**111**) ist jedoch anhand literaturbekannter Geschwindigkeitskonstanten möglich (Tabelle 3.13).

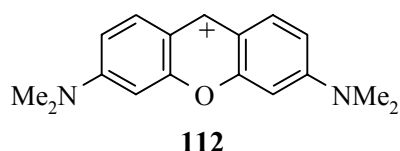
Tab. 3.13 Betrachtung der relativen Reaktivitäten der Xanthylium-Ionen **92a,b** gegenüber Nucleophilen

Nucleophil	$k(\mathbf{92a})/$ L mol ⁻¹ s ⁻¹	$k(\mathbf{92b})/$ L mol ⁻¹ s ⁻¹	$\frac{k(\mathbf{92a})}{k(\mathbf{92b})}$
74b ^[a]	1.4×10^2	1.0×10^{-1}	1400
H ₂ O ^[151]	2.4×10^4	2.3×10^1	1000
111 ^[151]	6.6×10^6	2.6×10^3	2538

[a] diese Arbeit

Das Fehlen des 9-Phenylrests beschleunigt nach diesen Daten eine Reaktion von **92a** gegenüber **92b** um einen Faktor von 10^3 , sobald die durch den 9-Phenylrest bewirkte Stabilisierung durch Ladungsdelokalisierung über das zusätzliche aromatische System entfällt.

Ebenfalls interessant ist der Einfluß von Substituenten am Xanthyliumsystem. Vergleicht man Pyronin G (**112**) mit dem unsubstituierten System **92a**, so findet man für Elektronen-Donor-Substituenten in *p*-Position zum positiven Kohlenstoffatom den erwarteten stark stabilisierenden Effekt, wie er auch bei den Benzhydryl-Ionen **88c** (R = H) und **88d** (R = NMe₂) beobachtet wird (Tab. 3.14). Er fällt für das Oxo-verbrückte System jedoch geringer aus, wie aufgrund des Sättigungseffekts zu erwarten ist.

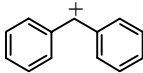
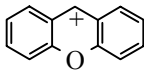
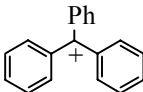
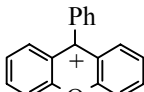
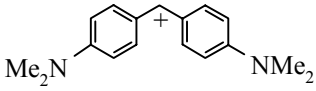
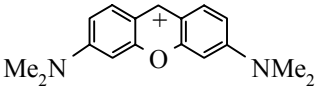


Tab. 3.14 Vergleich des Einflusses von Elektronen-Donor-Substituenten auf die Elektrophilie von Carbokationen

Kation	$E(R = H)$	$E(R = NMe_2)$	ΔE
	5.90 ^[100]	-7.02 ^[100]	12.92
	-0.51	-9.67 ^[7]	9.16

Wie bereits gezeigt, hat das Xanthylium-Ion (**92a**) eine strukturelle Ähnlichkeit mit dem Benzhydryl-Kation **88c** (R = H), das 9-Phenylxanthylium-Ion (**92b**) mit dem Tritylium-Ion (**94**), die sich nur durch eine *ortho*-Sauerstoffverbrückung zweier Phenylreste unterscheiden. Die in Tabelle 3.15 durchgeführte Gegenüberstellung der *E*-Parameter der Kationen veranschaulicht, daß die Etherbrücke einen immensen Einfluß auf die Reaktivität hat: die positive Ladung kann sehr viel besser delokalisiert werden, die Kationenstabilität erhöht sich massiv.

Tab. 3.15 Einfluß einer Oxo-Verbrückung auf die Carbokationen-Stabilität

unverbrückte Kationen E	verbrückte Kationen E	ΔE
 5.90 ^[7]	 - 0.51 ^[a]	6.41
 - 0.27 ^[7]	 - 5.74 ^[a]	5.47
 - 7.02 ^[100]	 - 9.67 ^[7]	2.65

[a] diese Arbeit

Allerdings macht sich auch hier mit zunehmender Zahl von Donorsubstituenten der Sättigungseffekt bemerkbar.

Position der Xanthylium-Ionen in der Reaktivitätsskala

Ordnet man die Xanthylium-Ionen **92a,b** in die Elektrophilie-Skala ein (Abb. 3.2), so liegt **92a** ($E = -0.51$) im oberen Drittel zwischen dem Bis-(*p*-methoxyphenyl)-methylium-Ion (**88b**, $E = 0$)^[100] und dem Bis-(dihydrofuranyl)-annelierten Benzhydryl-Kation (**88e**, $E = -1.36$)^[100] und zählt zu den reaktiven Elektrophilen, vergleichbar mit **88f** ($E = -0.56$)^[100]. **92b** ($E = -5.74$) zählt zu den schwächeren Elektrophilen. Es liegt in seiner Reaktivität zwischen dem *m*-Nitro-phenyldiazonium-Ion (**113**, $E = -5.20$)^[167] und dem Bis-[*p*-(*N*-methyl-*N*-phenyl)-phenyl]-methylium-Ion (**88g**, $E = -5.89$)^[100] und ist vergleichbar mit dem *p*-Trifluormethyl-phenyldiazonium-Ion (**114**, $E = -5.70$)^[167].

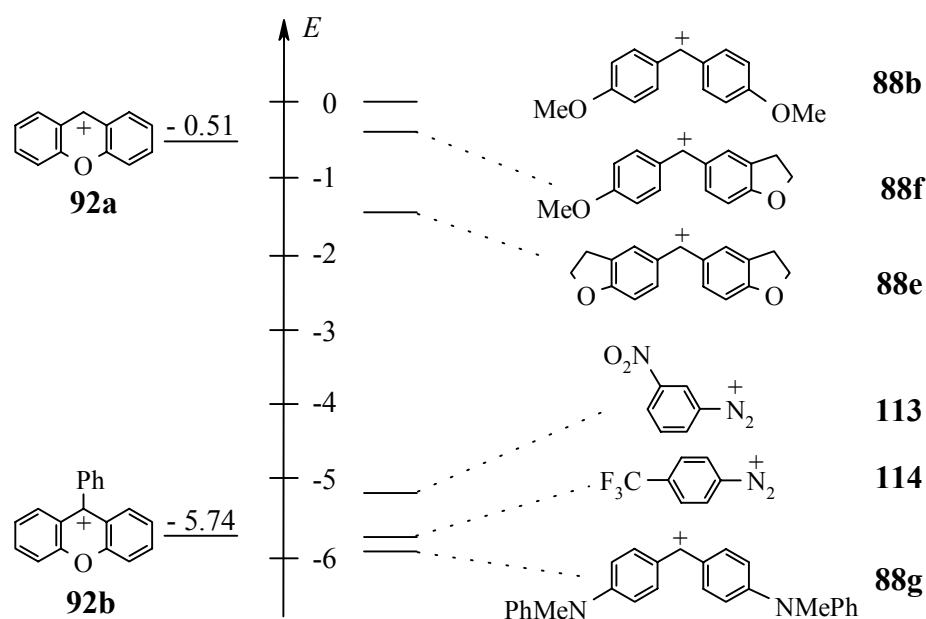


Abb. 3.2 Vergleich der Elektrophilie der Xanthylium-Ionen **92a,b** mit der Elektrophilie anderer Kationen

Eine Bestätigung dieser Einstufung und gleichzeitig einen Hinweis auf das synthetische Potential erhält man, wenn man die Nucleophilseite der Skala betrachtet (Abb. 0.1, Seite 4). Nucleophile reagieren bei Raumtemperatur nur, wenn diese auf gleicher Höhe oder tiefer als das Elektrophil stehen. Dies bedeutet, das Xanthylium-Ion (**92a**) reagiert nur mit Nucleophilen, für die $N \geq -4.5$ ist, das 9-Phenylxanthylium-Ion (**92b**) nur, wenn $N \geq 1.0$ ist.

Wie die Übersicht zu den Reaktionen der Xanthylium-Ionen in Kapitel 3.4 bereits gezeigt hat, wurden **92a,b** überwiegend mit starken Nucleophilen umgesetzt. So beschreiben *Kröhnke*^[36] und *Hori*^[126] die Reaktion von **92a** mit *in situ* generierten Anionen CH-acider Verbindungen. Aber auch metallorganische Reagenzien^[119,127,128] und Diazoalkane^[129,130] reagieren. Wesentlich ausführlicher studiert wurden die Reaktionen mit N-Nucleophilen^[119,131-138] und P-Nucleophilen^[139-142]. Aber auch Phenolate^[143], Thiophenolate^[144] und Hydridendonatoren^[145-149] gehen Reaktionen ein.

All dies steht im Einklang mit der Position von **92a,b** in der Reaktivitätsskala. Um dies noch etwas zu verdeutlichen, sind in Tabelle 3.16 Umsetzungen von Nucleophilen zusammengestellt, für die s - und N -Parameter bekannt sind. In der rechten Spalte findet man die mittels Gleichung (1.1) aus $E(\mathbf{92a,b})$, N und s berechneten Geschwindigkeitskonstanten.

Tab. 3.16 Vorhersage von Geschwindigkeitskonstanten für literaturbekannte präparative Umsetzungen von **92a,b** mit Nucleophilen

Kation	Nucleophil ^[a]		$s^{[7]}$	$N^{[7]}$	$k_{\text{ber}}(20\text{ °C})^{[b]}/$ $\text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1}$
92a $E = -0.51$	Pyridin ^[137]	103	0.67	13.76	7.54×10^8
	PBu ₃ ^[129]	115	0.70	15.93	6.22×10^{10}
	PPh ₃ ^[140]	62	0.90	13.01	1.78×10^{11}
92b $E = -5.74$	Ph ₃ SiH ^[145]	74c	0.72	1.91	1.75×10^{-3}
	Et ₃ SiH ^[145]	74e	0.74	3.02	9.71×10^{-3}

[a] Alle literaturbekannten Reaktionen wurden bei Raumtemperatur durchgeführt.

[b] berechnet mittels Gleichung (1.1)

Mit dem Xanthylium-Ion (**92a**) wurden ausnahmslos sehr starke Nucleophile ($N > 13$) umgesetzt, so daß die Reaktionen sehr schnell ablaufen (Tabelle 3.16). Für die Reaktionen des 9-Phenylxanthylium-Ions (**92b**) mit den Silanen^[145] **74c,e** berechnet man dagegen k -Werte im Bereich von $10^{-3} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$, die langsame Reaktionen andeuten. Arbeitet man mit präparativ üblichen Konzentrationen ($c = 0.1 \text{ mol L}^{-1}$), lassen sich die Reaktionen realisieren. So isoliert Carey^[145] bei der Umsetzung von **92b** mit Triethylsilan (**74e**) nach 48 h bei Raumtemperatur Xanthen (**93a**) in 77 – 80 % Ausbeute, und in dieser Arbeit wurde gezeigt, daß man auch mit dem deutlich weniger reaktiven Triphenylsilan (**74c**) nach 1 h 77 % **93a** erhält.

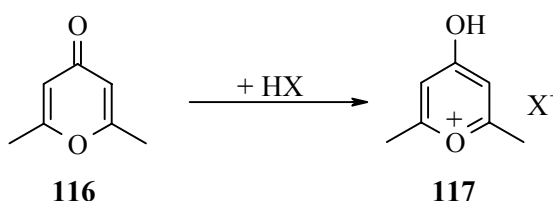
Ebenfalls im Einklang mit der Einordnung von **92a** in die Elektrophilie-Skala ist die in der Literatur beschriebene Hydridabstraktion aus Acridan^[147,153] ($N = 3.6$, $s = 1$), für die sich mittels Gleichung (1.1) eine Geschwindigkeitskonstante von $k(20\text{ °C}) = 1.23 \times 10^3 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ vorhersagen läßt.

Gleichgewichtsstudien (pK_{R^+}), Redoxpotentiale ($E_{1/2}$) sowie quantenchemisch berechnete Methyl-Anion-Affinitäten zeigen, daß das 9-Phenylxanthylium-Ion (**92b**) stabiler ist als das Xanthylium-Ion (**92a**). Versucht man aber mittels der Korrelationsgleichungen 2.11 – 2.13 (Seiten 49 – 51) diese Daten in Elektrophilie-Parameter zu „übersetzen“, erhält man E -Werte, die z. T. stark von den aus kinetischen Messungen abgeleiteten Elektrophilie-Parametern abweichen. Die Übereinstimmungen in bestimmten Fällen wirken eher zufällig, als daß irgendeine Gesetzmäßigkeit zu erkennen ist, so daß die Gleichungen (2.11) und 2.12 als ungeeignet eingestuft werden müssen, um für die hier untersuchten Xanthylium-Ionen **92a,b** E -Parameter vorherzusagen. Lediglich aus der Korrelation mit den Methyl-Anion-Affinitäten (Gleichung 2.13) lassen sich die E -Parameter von **92a,b** mit akzeptabler Präzision voraussagen.

4 Pyrylium-Ionen

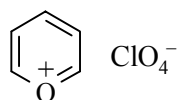
4.1 Einleitende Bemerkungen

Das erste Pyrylium-Salz **117** wurde Ende des 19. Jahrhunderts von *Collie* und *Tickle*^[2] aus 2,6-Dimethyl-4-oxo-4*H*-pyran (**116**) unter Einwirkung von Säure erhalten (Schema 4.1).



Schema 4.1

Bereits 1911 synthetisierten *Baeyer* und *Piccard*^[168,169] die ersten 2,4,6-trisubstituierten Pyrylium-Salze, die Kohlenstoffreste tragen, über eine Grignard-Reaktion mit **116**. Ausgehend von diesen frühen Erkenntnissen leitete dann vor allem *Dilthey*^[170] ab 1916 mit Einführung der Mehrkomponenten-Synthesen eine bis heute anhaltende Entwicklung der Pyrylium-Chemie ein. Allerdings gelang die Isolation des unsubstituierten Grundkörpers aufgrund seiner Unbeständigkeit erst 1953^[171].

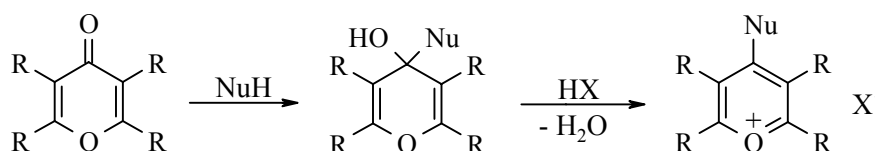


Im Gegensatz zu den benzoanellierten Vertretern (Kap. 2) sind monocyclische Pyrylium-Salze in der Natur nicht bekannt. Das Interesse an der technischen Anwendung^[172,173] wuchs seit den sechziger Jahren, z. B. als photographische oder reprographische Hilfsstoffe. Aber auch die Verwendung als Laserfarbstoffe mit Absorptionen im IR-Bereich wird diskutiert, wie durch zahlreiche Patente deutlich wird^[172,173].

4.2 Synthese von Pirylium-Salzen

Pirylium-Salze zeichnen sich durch eine hohe Bildungstendenz und gute Zugänglichkeit aus. Sie können je nach gewünschtem Substitutionsmuster aus einer Vielzahl von unterschiedlichen Edukten dargestellt werden. Grundsätzlich teilt man die Synthesen in zwei große Gruppen ein.

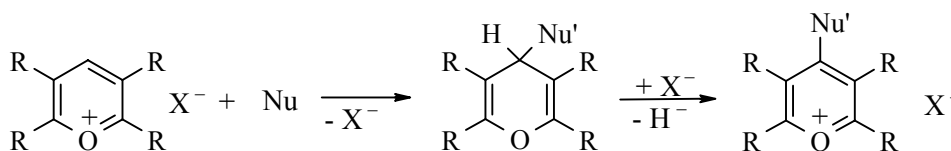
Die erste Gruppe sind Synthesen, die vom vorgebildeten Heterocyclus ausgehen. In diesem Bereich findet hauptsächlich die Aromatisierung von 2-Oxo-2*H*- bzw. 4-Oxo-4*H*-pyranen Verwendung (Schema 4.2).



Schema 4.2

Mit Hilfe nucleophiler Reagenzien erfolgt der Angriff an die Carbonylfunktion. Die gebildete Hydroxy-Gruppe wird dann sauer eliminiert unter Ausbildung des Piryliumsystems.

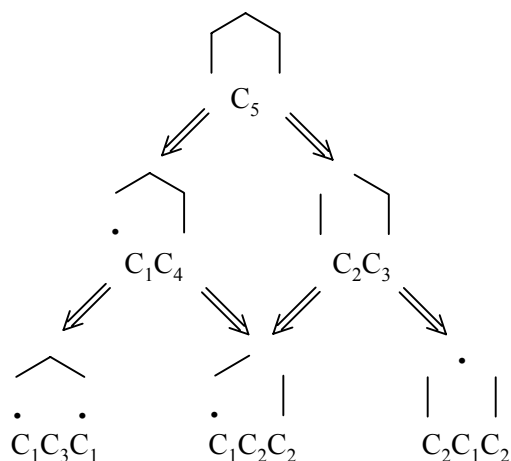
Eine Alternative stellt die Umwandlung von Pirylium-Salzen dar. Dazu addiert man direkt an Pirylium-Salze mit freier 4-Position das Nucleophil und rearomatisiert das gebildete 4*H*-Pyran durch nachfolgende Hydridabstraktion (Schema 4.3).



Schema 4.3

Bei beiden Methoden muß zum Erhalt eines gewünschten Pirylium-Salzes bereits ein definiertes heterocyclisches Edukt eingesetzt werden.

Wesentlich attraktiver ist die zweite Synthese-Gruppe. Hier werden aus variablen Teilstücken die benötigten C₅-Bausteine aufgebaut und dann in einer Ringschlußreaktion zum Pyrylium-Kation cyclisiert. Einen Überblick über die Baustein-Kombinationen zeigt Schema 4.4.



Schema 4.4

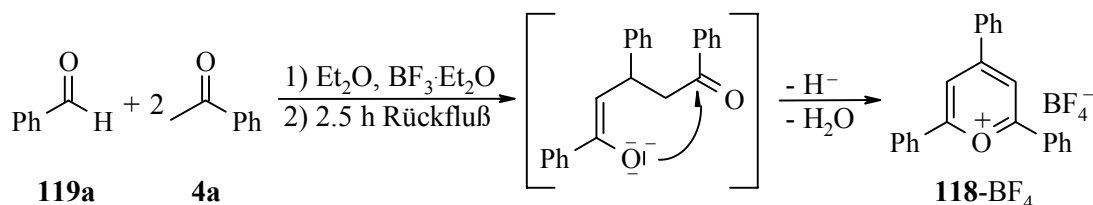
Die ebenfalls denkbare C₁C₁C₃-Kombination ist nicht bekannt.

Hier gibt es die vielfältigsten Möglichkeiten, Pyrylium-Salze darzustellen. Da eine Diskussion der einzelnen Wege den Rahmen dieser Arbeit sprengen würde, sei für konkrete Synthesebeispiele auf die einschlägige Literatur verwiesen^[174,175,176,177,178].

In der Praxis handelt es sich bei den meisten Darstellungsvarianten um Eintopf-Synthesen, die hauptsächlich unter sauren Bedingungen erfolgen, da in Gegenwart von Basen nucleophile Additionen erfolgen. Die Einfachheit der Methode entschädigt dabei für die teilweise nur mäßigen Ausbeuten. Als Gegenionen fungieren vor allem große, wenig nucleophile Anionen starker Säuren wie BF₄⁻, ClO₄⁻, OTf⁻ etc.

Als Vertreter zur Untersuchung der Reaktivität von Pyrylium-Salzen wurde das 2,4,6-Triphenylpyrylium-tetrafluoroborat (**118**-BF₄) ausgewählt, das bereits häufig untersucht wurde und in zahlreichen früheren Untersuchungen die Rolle eines Referenzsystems spielte. Es wurden aber auch andere 2,4,6-trisubstituierte Pyrylium-Ionen studiert. Den Vorzug gegenüber einem 2,4,6-trialkylierten Vertreter erhält **118** aufgrund der besseren Stabilisierung, womit sowohl eine bequemere Synthese wie auch eine einfachere Handhabung der Verbindung einhergeht.

Die Darstellung von **118-BF₄** erfolgt nach der von *Awartani*^[179] beschriebenen Mehrkomponenten-Synthese (C₂C₂C₁) aus zwei Äquivalenten Acetophenon (**4a**) und Benzaldehyd (**119a**) unter Zugabe von Bortrifluorid-Etherat (Schema 4.5).



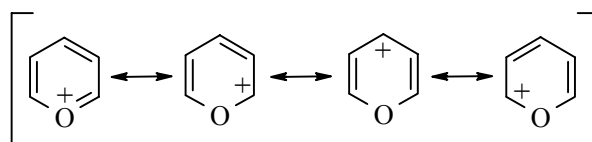
Schema 4.5

Dabei kommt es im ersten Schritt zu einer Aldolkondensation zwischen **119a** und **4a**. Mit dem gebildeten Enon reagiert das zweite Äquivalent **4a** unter Michael-Addition. Dann erfolgt Cyclisierung, Abspaltung eines Hydrid-Ions und Dehydratisierung unter Bildung von 2,4,6-Triphenylpyrylium-tetrafluorborat (**118-BF₄**)^[180].

4.3 Pyrylium-Salze in der organischen Synthese

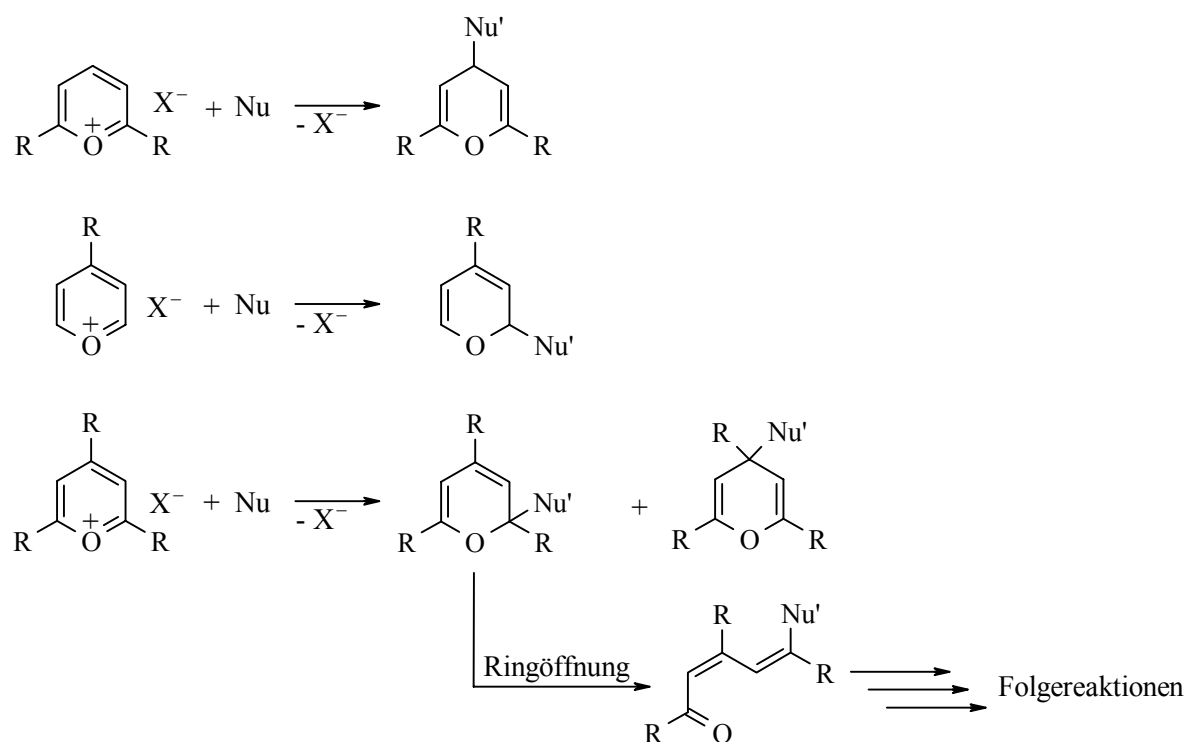
4.3.1 Literaturüberblick

Die Reaktivität von Pyrylium-Ionen wird im wesentlichen durch nucleophile Addition an der 2-, 4- oder 6-Position bestimmt, was sich anhand der mesomeren Grenzstrukturen verdeutlichen läßt (Schema 4.6).



Schema 4.6

Dabei ist das bevorzugte Angriffszentrum vom Substitutionsmuster abhängig. Im einfachsten Fall gilt: Tragen nur die 2- und 6-Position Substituenten, so erfolgt der Angriff in 4-Position, ist dagegen nur die 4-Position substituiert, so erfolgt der Angriff in 2- und 6-Position. Sind alle Positionen (2,4,6) mit identischen Resten belegt, so ist der Angriff in 2,6-Position bevorzugt. Besonders im letzten Fall treten häufig beide Isomere auf, wobei die Anteile von der Struktur des Nucleophils und den Substituenten abhängen (Schema 4.7).



Schema 4.7

Dabei kann die Reaktion nach Einführung des Nucleophils unter Erhalt des Pyranrings enden. Die 2-Addukte gehen jedoch häufig Folgereaktionen ein; im einfachsten Fall erfolgt eine electrocyclic Ringöffnung zum stabilen Endprodukt. Weitaus häufiger beobachtet man allerdings Recyclisierung unter Ringtransformation. Hier unterscheidet man zwei große Gruppen:

1. Reaktionen unter Erhalt des 6-Rings,
wobei es je nach eingesetztem Nucleophil zum Austausch des Heteroatoms im Ring kommt,
2. Reaktionen unter Veränderung der Ringgröße:
 - a) Ringkontraktion zu 5-gliedrigen Heterocyclen
 - b) Ringexpansion zu 7-gliedrigen Carbo- oder Heterocyclen.

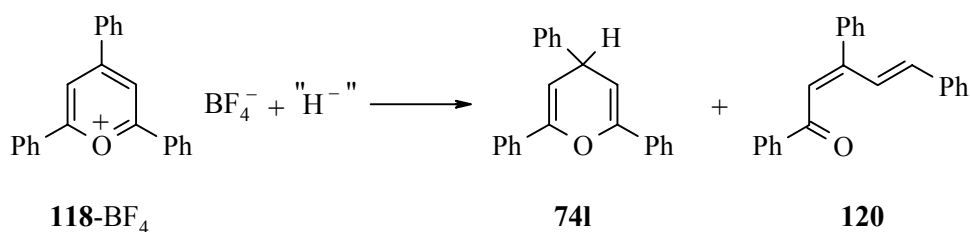
Ebenfalls bekannt sind Reaktionen an den lateralen Substituenten des Pirylium-Kations.

Dies macht die Schlüsselstellung der Pirylium-Salze deutlich, denn ihre große Bildungstendenz einerseits und ihre hohe Reaktivität gegenüber Nucleophilen andererseits prädestinieren diese Systeme als „Drehscheibe“ für wertvolle Syntheserouten. Für konkrete Beispiele sei auf die einschlägige Literatur verwiesen^[181,182,183].

4.3.2 Eigene Arbeiten

Umsetzungen mit Hydridüberträgern

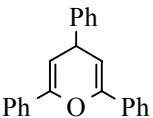
Das 2,4,6-Triphenylpyrylium-tetrafluoroborat (**118-BF₄**) wird mit Tributylstannan (**74a**), *N*-Benzyl-dihydronicotinamid (**74f**), Trimethylaminboran (**74j**), Triethylaminboran (**74k**) und 2,4,6-Triphenyl-4*H*-pyran (**74l**) umgesetzt (Schema 4.8, Tabelle 4.1).



Schema 4.8

Dabei beobachtet man den Angriff des Hydrids in 2- und/oder 4-Position, wobei das 2-Addukt sofort unter electrocyclischer Ringöffnung in das acyclische Dienon **120** umlagert.

Tab. 4.1 Reaktionsbedingungen und Ausbeuten der Umsetzungen von 2,4,6-Triphenylpyrylium-tetrafluoroborat (**118**-BF₄) mit Hydriddonatoren

Nucleophil		Lösungsmittel	T/ °C	t/ h	Ausbeute (74I)/%	Ausbeute (120)/%
Bu ₃ SnH	74a ^[a]	CH ₂ Cl ₂ /CH ₃ CN	RT	19	---	63
BNADH ^[b]	74f	CH ₂ Cl ₂	RT	24	54	---
BNADH	74f	CH ₃ CN	Rückfluß	22	12	8
Me ₃ NBH ₃	74j	CH ₂ Cl ₂ /CH ₃ CN	RT	72	32	28
Et ₃ NBH ₃	74k	CH ₂ Cl ₂ /CH ₃ CN	RT	20	47	35
Et ₃ NBH ₃	74k	CH ₃ CN	Rückfluß	22	10	--- ^[c]
	74I	CH ₃ CN	Rückfluß	17	18	24

[a] wäßrige Aufarbeitung mit gesätt. Natriumhydrogencarbonat-Lsg.

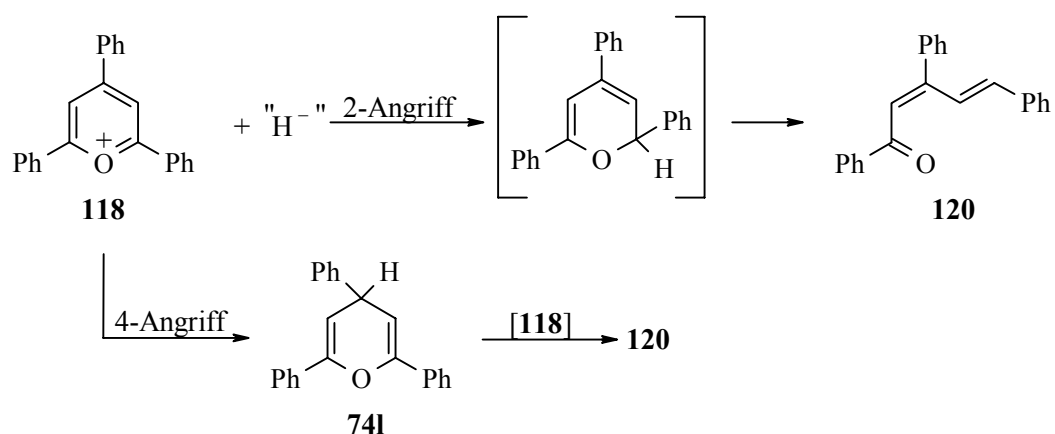
[b] BNADH = N-Benzyl-dihydronicotinamid

[c] auf Dünnschichtchromatogramm sichtbar

Betrachtet man die bei Raumtemperatur erhaltenen Reaktionsprodukte, so fällt auf, daß mit Tributylstannan (**74a**) ausschließlich **120** gebildet wird, während die Aminborane **74j,k** ein Gemisch von **74I** und **120** liefern und mit BNADH (**74f**) ausschließlich **74I** erhalten wird. Da die ¹H-NMR spektroskopische Untersuchung der bei Raumtemperatur erhaltenen Rohprodukte das Vorliegen von **74I** und/oder **120** zeigt, kann ausgeschlossen werden, daß die Umlagerung erst bei der Aufarbeitung erfolgt. Die Abhängigkeit des Produktverhältnisses vom Hydrierungsreagenz ist in der Literatur bekannt. So beschreibt *Ostensen*^[184], daß die Reaktion von **118** mit Natriumformiat in Acetonitril unter Rückfluß ausschließlich **120** ergibt. *Balaban*^[185] dagegen erhält mit Natriumborhydrid in Essigsäure ein 13 : 77 Gemisch von **74I** und **120**. *Beddoes*^[186] beobachtet bei der Verwendung von Natrium- bzw. Ammoniumcyanoborhydrid ebenfalls die Bildung von **74I** und **120** im Verhältnis von 24 : 76.

Als Gründe für die alternative Bildung von **74l** als kinetisch kontrolliertem und/oder **120** als thermodynamisch kontrolliertem Produkt werden in der Literatur die Struktur des Hydriddonors^[183] und elektronische Effekte im Pyrylium-Ion^[185] genannt.

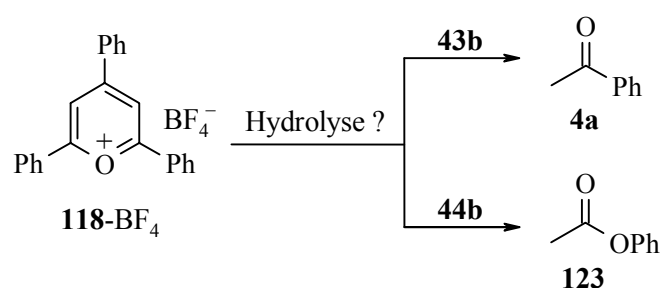
Falls *Ostensen*^[184,187] Annahme zutrifft, daß **120** das thermodynamisch kontrollierte Produkt darstellt, sollte eine Erhöhung der Reaktionstemperatur dessen Ausbeute steigern. Allerdings ist die Interpretation problematisch, weil bei Erhitzen unter Rückfluß generell schlechtere Ausbeuten erhalten werden wegen der teilweisen Zersetzung der Produkte. So läßt sich beim Erhitzen unter Rückfluß von **74k** mit **118**-BF₄ das Dienon **120** nicht beobachten, während unter denselben Bedingungen die Umsetzung von **118**-BF₄ mit BNADH (**74f**) ein Gemisch von **74l** und **120** ergibt. Auch beim Erhitzen von **74l** mit **118**-BF₄ entsteht, wie von *Ostensen*^[184,187] beschrieben, das acyclische Dienon **120**. Der Grund für die bevorzugte Bildung von **74l** bzw. **120** ist noch nicht eindeutig geklärt (Schema 4.9)^[184].



Schema 4.9

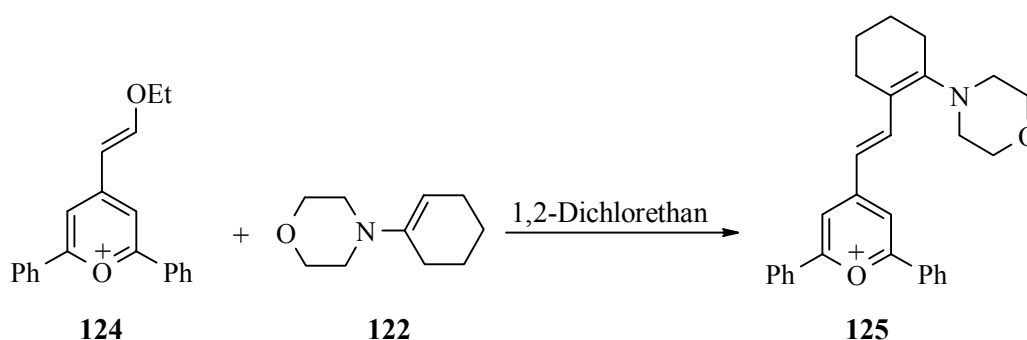
Umsetzungen mit C-Nucleophilen und P-Nucleophilen

Die Umsetzungen mit 1-Phenyl-1-(trimethylsiloxy)-ethen (**43b**), 1-Phenyloxy-1-(trimethylsiloxy)-ethen (**44b**), Piperidino- (**121**) und Morpholinocyclohexen (**122**) ergeben nicht die erwarteten Reaktionsprodukte. Trotz wasserfreien Arbeitens werden bei den Umsetzungen mit **43b** und **44b** die jeweiligen „Hydrolyseprodukte“ der Nucleophile **4a** und **123** erhalten (Schema 4.10).



Schema 4.10

Im Falle der Enamine **121,122** kommt es möglicherweise aufgrund sterischer Effekte nicht zur Reaktion. Gestützt wird diese Annahme durch eine von *Dorofeenko*^[188] beschriebene Umsetzung, wonach **122** bevorzugt eine Reaktion am lateralen Substituenten eingeht (**125**) und keine nucleophile Addition an das Pyrylium-Ion **124** erfolgt (Schema 4.11).



Schema 4.11

Absolut unverständlich ist jedoch das Ausbleiben einer Reaktion bei der Umsetzung mit Tributylphosphit (**126**), da in der Literatur Umsetzungen mit P-funktionellen Verbindungen wie $\text{P}(\text{CH}_2\text{OH})_3$, $\text{P}(\text{SiMe}_3)_3$ oder PH_3 bekannt sind^[189].

4.4 Elektrophilie von Pyrylium-Ionen

Während die Zahl der literaturbekannten Umsetzungen von Pyrylium-Ionen recht groß ist, gibt es nur wenige kinetische, thermodynamische oder elektrochemische Daten, so daß eine sichere Quantifizierung der Reaktivität nicht möglich ist.

Wie bereits erläutert, korrelieren die pK_{R^+} -Werte mit dem Elektrophilie-Parameter (Gleichung 2.11), so daß aus dem von *Williams*^[190] ermittelten Wert $\text{pK}_{\text{R}^+} = 5$ der Elektrophilie-Parameter zu $E = -6$ berechnet werden kann.

Aus den Halbstufen-Reduktionspotentialen lassen sich nach Gleichung (2.12) die in Tabelle 4.2 gezeigten E -Parameter abschätzen.

Tab. 4.2 Berechnung von Elektrophilie-Parametern für das 2,4,6-Triphenylpyrylium-Ion (**118**) aus Halbstufen-Reduktionspotentialen $E^{1/2}$ (gegen SCE).

$E^{1/2}/\text{V}$	Lit.	$E^{[\text{a}]}$
-0.17 ^[b]	[191]	-2.64
-0.29 ^[c]	[191]	-4.09
-0.31	[186]	-4.33
-0.32	[192]	-4.45
-0.35	[193]	-4.82

[a] berechnet mittels Gleichung (2.12)

[b] in Dichlormethan

[c] in Acetonitril

Besonders gut zum Vergleich geeignet sind Geschwindigkeitskonstanten für die Kombination von **118** mit Nucleophilen, die durch *s*- und *N*-Parameter charakterisiert sind.

So ermittelte *Williams*^[190] für die Reaktion mit Wasser (*s* = 0.80, *N* = 5.80)^[7] eine Geschwindigkeitskonstante von $k(25\text{ °C}) = 13\text{ L mol}^{-1}\text{ s}^{-1}$. *Katritzky*^[194] bestimmte dagegen einen 100fach größeren Wert von $k(20\text{ °C}) = 1.3 \times 10^3\text{ L mol}^{-1}\text{ s}^{-1}$.

Weitere kinetische Messungen erfolgten durch *Katritzky*^[195] für die Kombinationen von **118** mit verschiedenen Aminen und von *Beddoes*^[186] für die Reduktion von **118** mit verschiedenen Cyanoborhydriden. Da für diese Nucleophile allerdings keine *s*- und *N*-Parameter bekannt sind, ist ein direkter Vergleich nicht möglich.

Zur Bestimmung der Elektrophilie des 2,4,6-Triphenylpyrylium-Kations (**118**) wurden UV-spektroskopische bzw. konduktometrische Messungen der Geschwindigkeit der Reaktion mit Tributylstannan (**74a**), *N*-Benzyldihydronicotinamid (**74f**), Trimethylaminboran (**74j**) und Triethylaminboran (**74k**) analog der in Kapitel 2.4 erläuterten Methode durchgeführt. Die Verwendung von Hydridendonatoren, die nun nicht mehr zu den Referenznucleophilen^[100] zählen, war nötig, da bei den Umsetzungen mit C-Nucleophilen keine Reaktionsprodukte beobachtet werden konnten. Im Falle der Reaktion von **118** mit **74a** wurden zusätzlich kinetische Messungen unter Verfolgung der Leitfähigkeit durchgeführt. Prinzipiell sollten mit beiden Methoden identische Ergebnisse zu erwarten sein. Die Reaktionen mit den Nucleophilen **74f,j,k** ließen sich konduktometrisch nicht verfolgen. Dabei wurde nur für die Reaktion von **118** mit Tributylstannan (**74a**) unter Verfolgung der Leitfähigkeit eine Kinetik zweiter Ordnung gefunden ($k(20\text{ °C}) = 2.31 \times 10^{-1}\text{ L mol}^{-1}\text{ s}^{-1}$). Mittels Gleichung (1.1) und *s* = 0.55, *N* = 9.96 erhält man einen Elektrophilie-Parameter von $E = -11.1$.

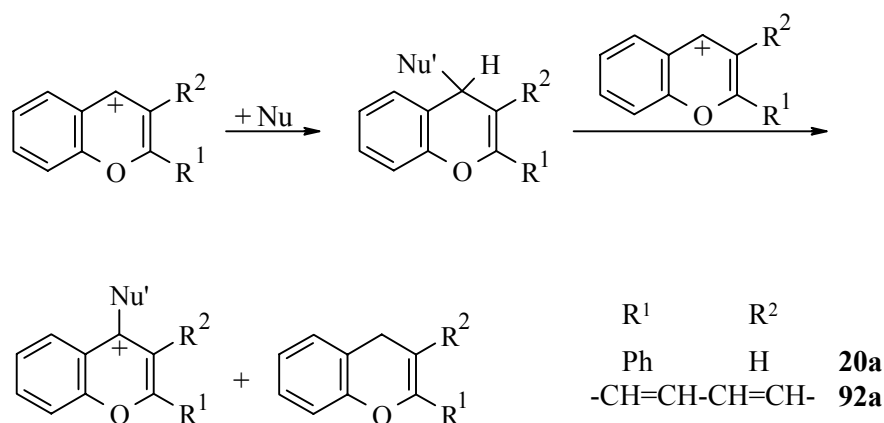
Allerdings folgt weder bei dieser Reaktion noch bei allen anderen Elektrophil-Nucleophil-Kombinationen die Abnahme der UV-Absorption einem Geschwindigkeitsgesetz zweiter Ordnung. Da die Absorptionseindwerte aller Messungen unterhalb 5 % liegen, kann eine Störung durch nicht umgesetztes Kation **118** bzw. durch ein farbiges Reaktionsprodukt ausgeschlossen werden.

Das Fazit an dieser Stelle lautet somit, daß es bisher nicht gelungen ist, die Reaktivität von **118** in Form eines *E*-Parameters sicher zu quantifizieren. Möglicherweise ist für die auftretenden Probleme ein radikalischer Mechanismus verantwortlich.

5 Hydridübertragung als Konkurrenzreaktion bei Reaktionen heteroaromatischer Kationen mit Nucleophilen

5.1 Präparative Befunde

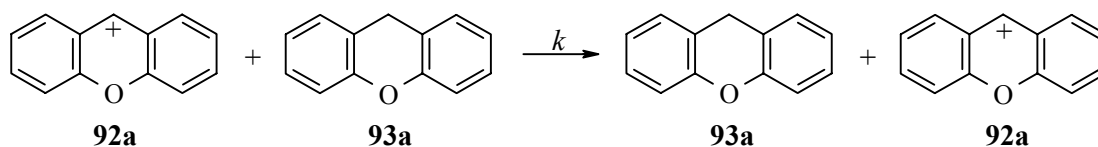
Wie bereits bei den präparativen Umsetzungen der Carbokationen **20a** und **92a** mit Nucleophilen beobachtet wurde, treten in einigen Fällen Produkte auf, die durch Hydridabstraktion aus dem Additionsprodukt entstehen. Der Grund für diese Folgereaktion ist, daß dabei ein Kation gebildet wird, das stabiler ist als die jeweiligen Edukte (Schema 5.1). Solche Folgereaktionen wurden bereits von *Ostensen*^[55,184] beobachtet.



Schema 5.1

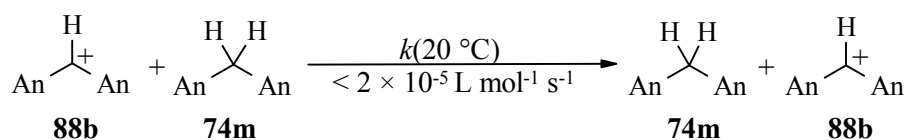
Im folgenden soll der Frage Beachtung geschenkt werden, wann diese Hydridübertragung auftritt. Daher erscheint es sinnvoll, einige der aus den Umsetzungen erhaltenen 4*H*-Pyrane hinsichtlich ihrer Reaktivität als Hydridendonatoren zu quantifizieren.

Für Xanthen (**93a**) ist der Nucleophilie-Parameter mit $N = 0.62$ ($s = 1$)^[196a] bekannt. Somit ergibt sich für die in Schema 5.2 dargestellte Identitätsreaktion unter Verwendung des *E*-Parameters des Xanthylium-Ions ($E(\mathbf{92a}) = -0.51$) nach Gleichung (1.1) eine Geschwindigkeitskonstante von $k(20\text{ °C}) = 1.2\text{ L mol}^{-1}\text{ s}^{-1}$.



Schema 5.2

Vergleicht man dieses Resultat mit den Verhältnissen bei den strukturell verwandten Benzhydryl-Systemen (Schema 5.3), so ist **93a** ein recht starker Hydriddonor.



Schema 5.3

Geht man davon aus, daß An_2PhCH ($N = -4.7$, $s = 1$)^[196b] ein stärkerer Hydriddonor ist als An_2CH_2 (**74m**), so errechnet man nach Gleichung (1.1) für die Identitätsreaktion in Schema 5.3 eine Geschwindigkeitskonstante von weniger als $2 \times 10^{-5} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Während sich die E -Parameter von **88b** ($E = 0$)^[100] und **92a** ($E = -0.51$) kaum unterscheiden, ist Xanthen (**93a**) ein viel stärkerer Hydriddonor als das entsprechende Diarylmethan **74m**. Die geringen Ausbeuten bei Umsetzungen heteroaromatischer Carbokationen mit Nucleophilen finden dadurch ihre Erklärung.

5.2 Versuche zur kinetischen Messung von Hybridübertragungen

Als neu zu charakterisierende Nucleophile wurden daher die 4*H*-Flavene **69a,b**, 4-Phenacyl-4*H*-flaven (**78a**) und 9-Phenylxanthen (**108a**) ausgewählt.

Zur Bestimmung der N -Parameter wird nach der in Kapitel 2.4 beschriebenen Methode vorgegangen. Durch Verwendung eines bereits gut charakterisierten Elektrophils mit bekanntem E -Parameter ist es über Gleichung (1.1) möglich, aus den gemessenen Geschwindigkeitskonstanten mit der Annahme $s = 1$ den zugehörigen N -Parameter zu ermitteln.

Als Referenzelektrophil wurde das Bis-(*p*-methoxyphenyl)-methylum-Ion (**88b**, $E = 0$) gewählt, dessen Absorptionsbande ($\lambda_{\max}(\mathbf{88b}) = 530 \text{ nm}$) nicht mit den Absorptionsbanden der heteroaromatischen Kationen überlagert (alle $\lambda_{\max} < 500 \text{ nm}$). **88b** wird durch Ionisation des Chlorids **88b-Cl** mit einer geeigneten Lewissäure *in situ* generiert. Bei der Zugabe der Flavene **69a,b** und **78** wird jedoch statt der Abnahme ein Anstieg der Absorption beobachtet. Der Grund ist, daß alle hier verwendeten Nucleophile generell mit den Lewissäuren (BF_3 , TiCl_4 , TMSOTf , $\text{ZnCl}_2 \cdot \text{Et}_2\text{O}$, GaCl_3) intensiv gelb gefärbte Produkte ergeben, so daß es in Anwesenheit überschüssiger Lewissäure nicht möglich ist, kinetische Messungen durchzuführen. Daher wurde **88b-Cl** durch Zugabe eines Äquivalents der starken Lewissäure GaCl_3 ionisiert.

Bei Zugabe der 4*H*-Flavene **69a** oder **69b** wurde nun bei $-70 \text{ }^\circ\text{C}$ der Abfall der Benzhydryl-Kationenbande beobachtet. Allerdings waren beide Reaktionen sehr schnell: so dauerte die Reaktion mit 4*H*-Flaven (**69a**) ca. 48 s, die Reaktion mit *p*-Methoxy-4*H*-flaven (**69b**) nur ca. 12 s. Bei der Reaktion des 9-Phenylxanthens (**108a**) mit **88b-GaCl₄** beobachtet man dagegen bei $20 \text{ }^\circ\text{C}$ innerhalb von ca. 40 min einen linearen Abfall der Absorption bei 514 nm, woraus hervorgeht, daß diese Reaktion keinem Geschwindigkeitsgesetz zweiter Ordnung folgt.

Die schnellen Reaktionen der 4*H*-Flavene **69a,b** mit **88b** wurden anschließend mit der stopped-flow-Technik^[197] untersucht. Dabei ergab sich, daß beide Reaktionen deutlich von einem Geschwindigkeitsgesetz zweiter Ordnung abweichen. Man beobachtet schnelle Anfangsreaktionen, an die sich eine langsame Folgereaktion anschließt.

Da auch die Reaktion von Tritylium-tetrafluoroborat **94** ($E = -0.27^{[7]}$; $\lambda_{\max} = 430 \text{ nm}$) mit 9-Phenylxanthen (**108a**) keinem Geschwindigkeitsgesetz zweiter Ordnung folgt, muß festgestellt werden, daß es bisher nicht möglich war, die Geschwindigkeiten der Hydridabstraktionen aus den 4*H*-Flavenen **69a,b** und dem 9-Phenylxanthenen (**108a**) zu bestimmen.

6 1,1,3-Triarylallyl-Kationen

6.1 Einleitung und Problemstellung

Schon 1928 erkannte *Alder*^[198], daß die Cyclohexen-Bildung in der später nach ihm benannten [4+2]-Reaktion durch Akzeptorsubstituenten im Dienophil beschleunigt werden. Die MO-Theorie begründet dieses Phänomen mit der Absenkung des LUMOs im Dienophil, was zu einer Verminderung der Energiedifferenz zwischen dem HOMO des Diens und dem LUMO des Dienophils führt^[199,200,201].

Da die Allyl-Kationen **127a-d** (Abb. 6.1) als akzeptor-substituierte Styrole betrachtet werden können, repräsentieren sie eine Klasse von Verbindungen, anhand derer kinetische Aspekte von Diels-Alder-Reaktionen unter Verwendung von Gleichung (1.1) untersucht werden können.

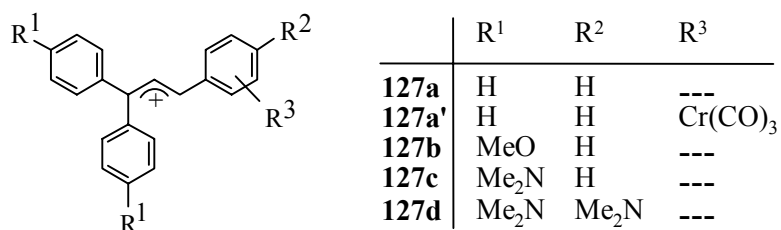
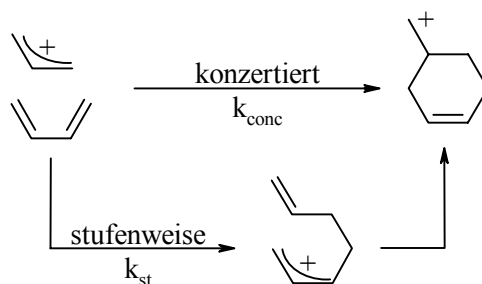


Abb. 6.1 1,1,3-triarylsubstituierte Allyl-Kationen

Dies soll in folgender Weise erfolgen:

Wenn die Cycloaddition eines Allyl-Kations mit Dienen stufenweise verläuft, wobei der erste Reaktionschritt geschwindigkeitsbestimmend ist, sollte es möglich sein, die Reaktionsgeschwindigkeit mittels Gleichung (1.1) vorherzusagen. In diesem Fall wird bei der Kombination von Elektrophil und Nucleophil eine neue σ -Bindung gebildet analog den Reaktionen, für die Gleichung (1.1) abgeleitet wurde (Schema 6.1).



Schema 6.1

Wenn dagegen eine höhere als die berechnete Reaktionsgeschwindigkeit beobachtet wird, kann auf einen konzertierten Reaktionsablauf geschlossen werden. Das Verhältnis zwischen gemessener und mittels Gleichung (1.1) vorhergesagter Reaktionsgeschwindigkeit sollte ein „Maß für die Konzertiertheit“ dieser Reaktionen darstellen.

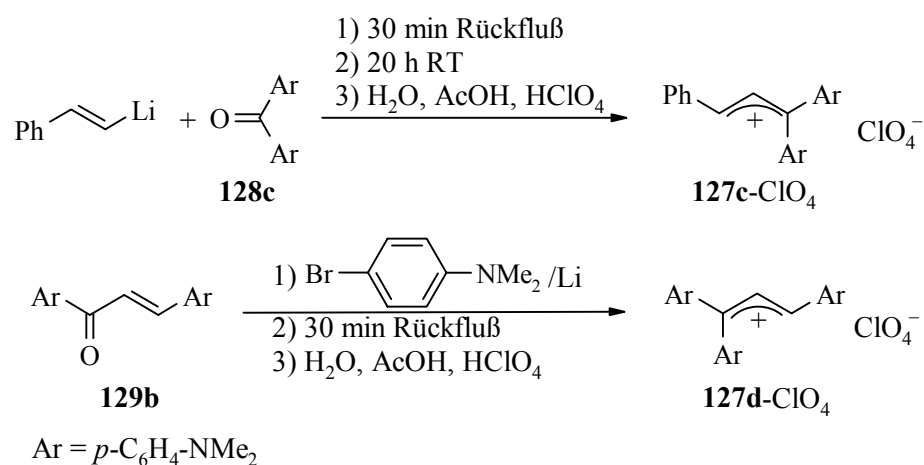
Während N - und s -Parameter für einige Diene bereits bekannt sind^[7,100,202], müssen die Elektrophilie-Parameter für die Allyl-Kationen **127a-d** erst bestimmt werden. Dazu werden **127a-d** mit Referenz-Nucleophilen umgesetzt, die nicht in der Lage sind, Cycloadditionen einzugehen.

6.2 Synthesen 1,1,3-triarylsubstituierter Allyl-Kationen

6.2.1 Literaturbefunde

Stabile variabel substituierte Allyl-Kationen sind seit Mitte des 20. Jahrhunderts in der organischen Chemie bekannt und Gegenstand vieler Untersuchungen. Sie wurden meist durch Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf cyclische oder acyclische konjugierte Diene erzeugt^[203,204]. Sie können aber auch durch Umsetzung von Allylhalogeniden, Allylalkoholen oder Olefinen (durch Hydridabstraktion) mit Antimonpentafluorid in Schwefeldioxid oder in SO_2ClF erhalten werden^[205,206,207,208]. In neuerer Zeit finden auch zahlreiche metallkomplexierte (Pd) Allyl-Kationen Interesse, die aus den Acetaten als Vorläufer erhalten werden. Da dies ein sehr umfangreiches Gebiet ist, sei auf die einschlägige Literatur verwiesen^[209].

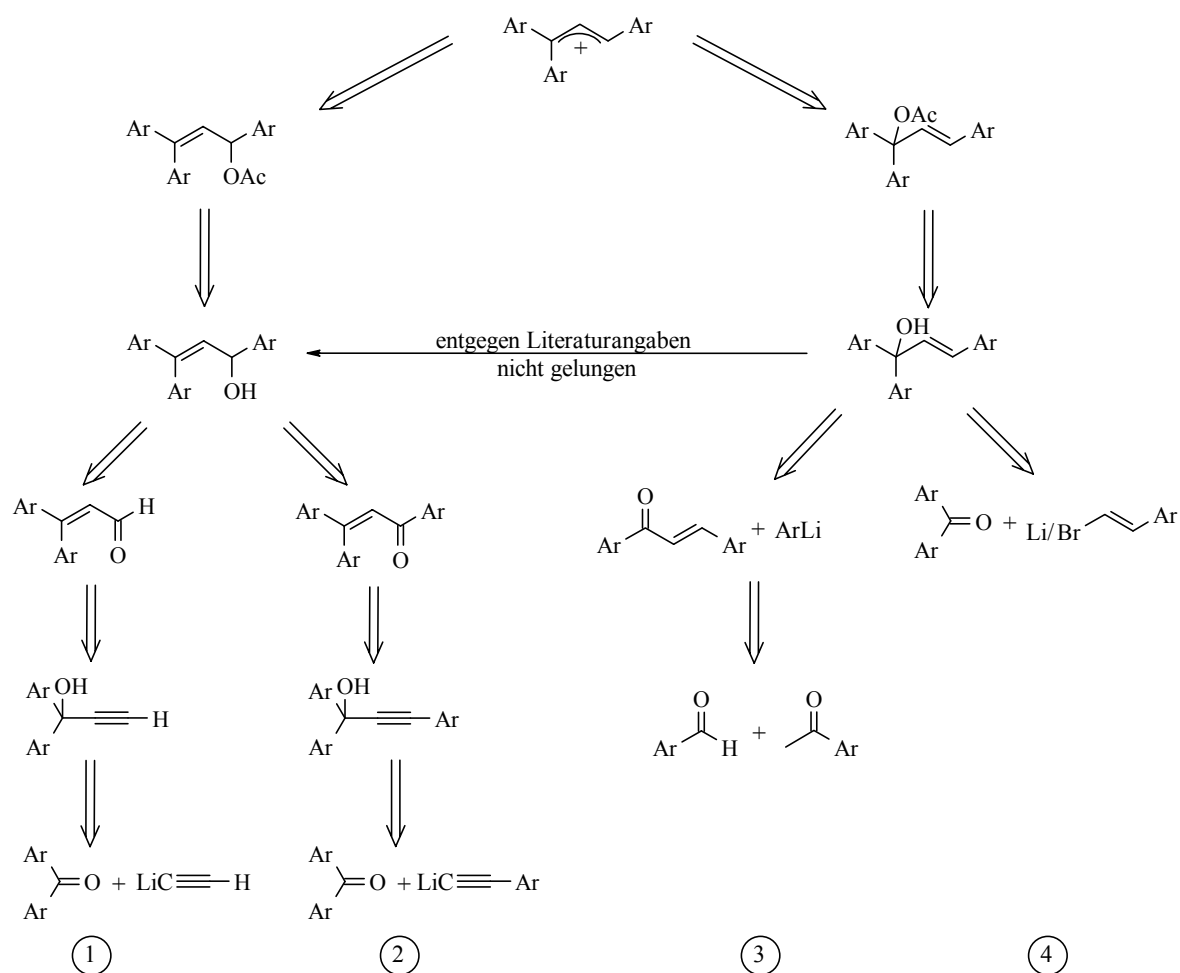
Allyl-Kationen als stabile Salze zu isolieren, ist nur in wenigen Fällen, wie den oben gezeigten 1,1,3-triarylsubstituierten Allyl-Kationen **127** möglich. So beschreibt *Wizinger*^[210] für die *p*-dimethylamino-substituierten Vertreter **127c,d** und ihre Vinylhomologen die Synthese der Perchlorate. Dabei erhält er **127c**-ClO₄ ausgehend von β -Styryllithium und Michlers Keton **128c**, während **127d**-ClO₄ durch die Umsetzung des Enons **129b** mit *p*-(Dimethylamino)-phenyllithium gebildet wird (Schema 6.2).



Schema 6.2

6.2.2 Eigene Arbeiten

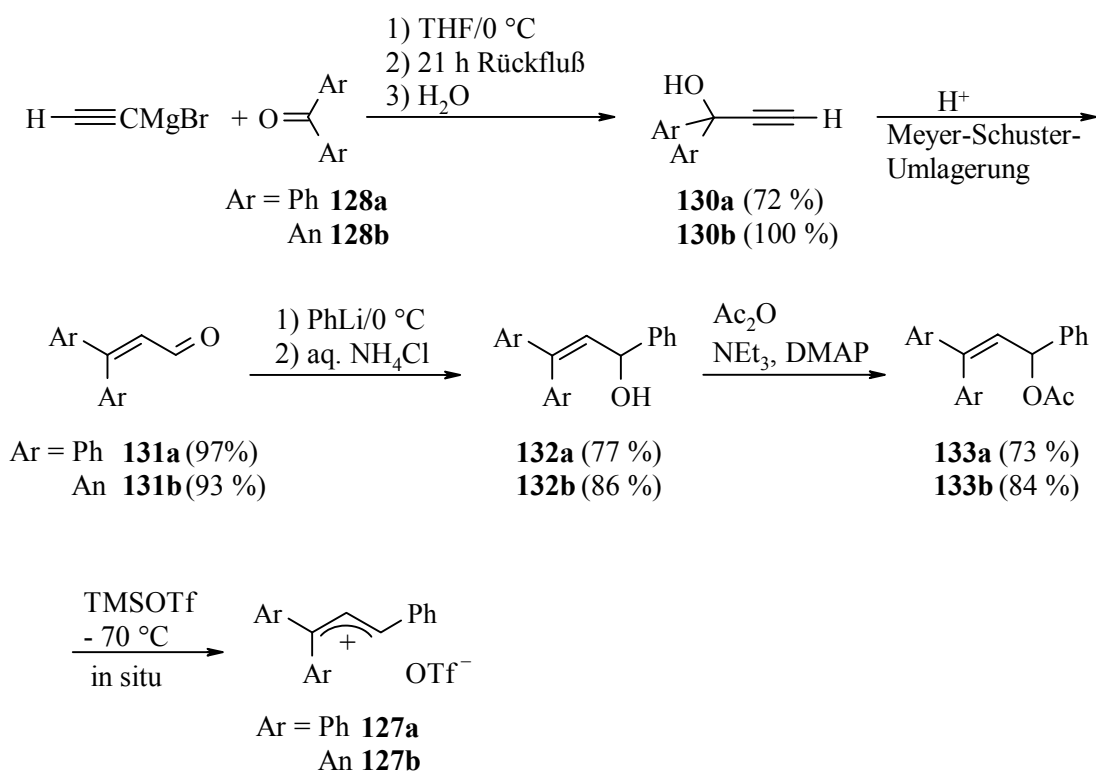
Betrachtet man die in Schema 6.3 gezeigte Retrosynthese-Übersicht, so erkennt man, daß für die Darstellung von 1,1,3-triarylsubstituierten Allyl-Kationen vier generelle Syntheserouten denkbar sind, wobei je zwei Wege über den sekundären (1 und 2) und den tertiären Allylalkohol (3 und 4) führen.



Schema 6.3

Synthese der 1,1,3-Triarylallyl-Kationen **127a,a',b**

Ausgehend von den Diarylketonen **128a,b** erhält man mit Ethynylmagnesiumbromid^[211,212,213] in THF die Propargylalkohole **130a,b**, die durch eine nachfolgende Meyer-Schuster-Umlagerung in die entsprechenden 3,3-Diarylpropenale **131a**^[214] und **131b**^[215] überführt wurden. Die Umsetzung^[216] mit Phenyllithium in THF ergibt die sekundären 1,1,3-Triarylallylalkohole **132a,b**, die durch Behandlung mit Essigsäureanhydrid/Triethylamin/DMAP^[216] in die Allylacetate **133a,b** umgewandelt wurden (Schema 6.4).

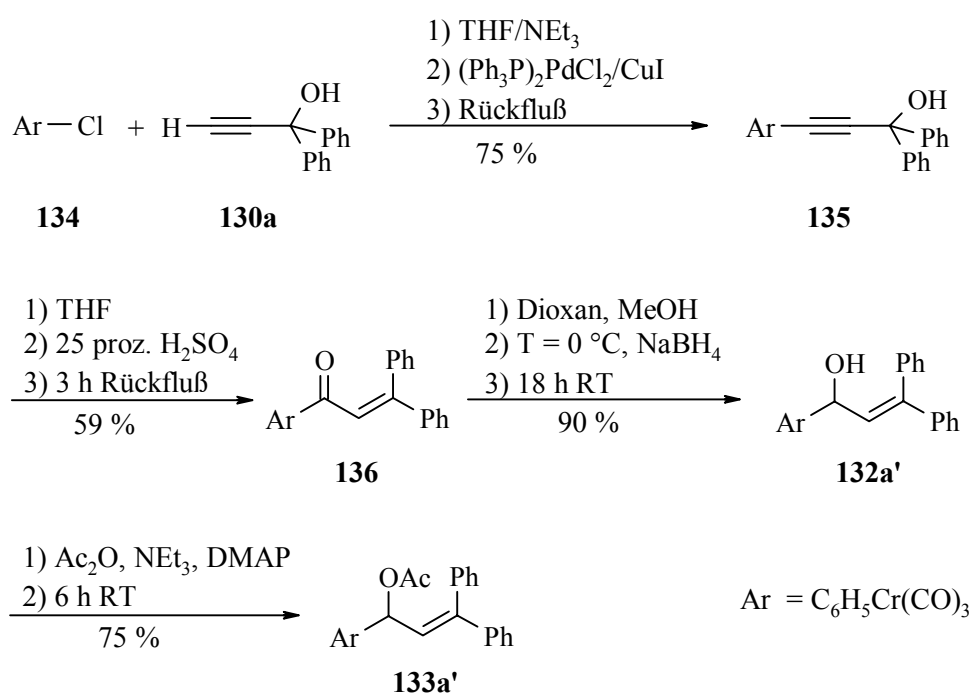


Schema 6.4

Aufgrund der Tendenz der 1,1,3-Triarylallyl-Kationen zur Cyclisierung unter Bildung von Indanyl-Kationen^[217] (vgl. Kapitel 7) werden diese bei tiefen Temperaturen ($T = -70\text{ }^\circ\text{C}$) aus **133a,b** durch Zugabe von Lewisäure (TMSOTf) generiert und können auch NMR-spektroskopisch untersucht werden (siehe experimenteller Teil). Die Handhabung aller Lösungen erfolgt stets bei Temperaturen unterhalb $-40\text{ }^\circ\text{C}$.

Daher führt die von Ziegler^[218] für **127b** vorgeschlagene Syntheseroute analog *Weg 4* nicht zum gewünschten Produkt. Überführt man den dort intermediär gebildeten tertiären Allylalkohol bei $0\text{ }^\circ\text{C}$ durch Säurezugabe (aq. HClO_4) direkt in das korrespondierende Salz, so isoliert man nicht **127b-ClO₄**, sondern ein Indanylium-Salz (Kapitel 7).

Den chrom-komplexierten Allylkohol **132a'** synthetisiert man über *Weg 2* ausgehend vom Propargylalkohol **130a** durch Sonogashira-Kupplung^[219] mit **134**^[220]. Das Produkt **135** wird durch Meyer-Schuster-Umlagerung^[221] in das Enon **136** überführt, das dann mit Natriumborhydrid zum sekundären Alkohol **132a'** reduziert wird^[222]. Durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid/Triethylamin/DMAP^[216] erhält man das Acetat **133a'** (Schema 6.5). Die Verbindung dekomplexiert jedoch sehr leicht, so daß sie für kinetische Untersuchungen nicht geeignet ist.

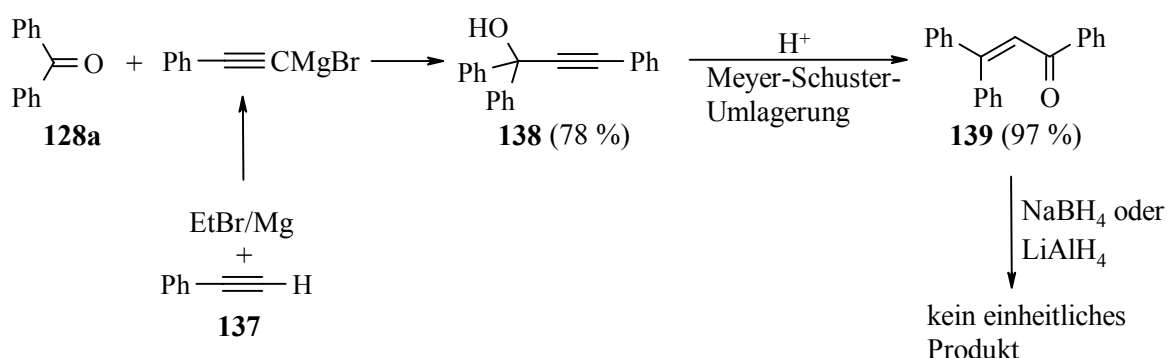


Schema 6.5

Zur Darstellung von **127a** wurden versuchsweise auch die *Wege 2 – 4* beschritten.

Weg 2

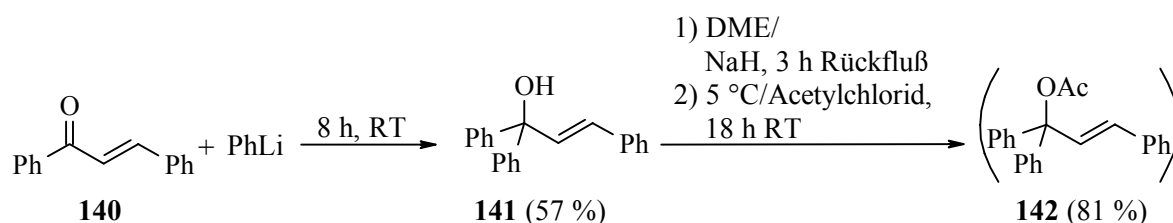
Ausgehend von Benzophenon (**128a**) und Phenylacetylen (**137**) erhält man mittels Grignard-Reaktion den Propargylalkohol **138**^[223], der durch eine Meyer-Schuster-Umlagerung^[224] in das triphenylsubstituierte Enon **139** überführt wurde. Die Versuche, **139** mittels Natriumborhydrid^[222] oder Lithiumaluminiumhydrid^[225] zum sekundären Allylkohol **132a** zu reduzieren, lieferten jedoch alle nicht das gewünschte Produkt, so daß dieser Weg aufgegeben wurde (Schema 6.6).



Schema 6.6

Weg 3

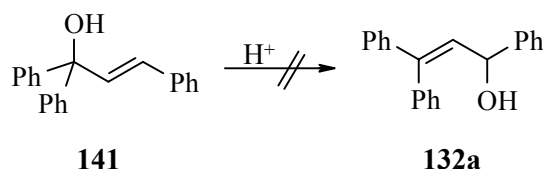
Ausgehend von Benzylidenacetophenon^[226] (**140**) erhält man nach einer Vorschrift von *Lüttringhaus*^[227] mit Phenyllithium 1,1,3-Triphenyl-2-propen-1-ol (**141**). Die Umwandlung in das tertiäre Acetat **142** geschieht nach *Bosnich*^[228] mittels Natriumhydrid/Acetylchlorid (Schema 6.7).



Schema 6.7

Obwohl sich dieser Weg als durchaus gangbar erweist, ist besonders der letzte Reaktionsschritt sehr aufwendig. Ein weiterer Nachteil ist die Reinigung der von *Bosnich*^[228] als sehr empfindlich beschriebenen Verbindung **142**. Bereits Spuren von Protonen führen zur Umlagerung in das sekundäre Acetat **133a**, weshalb die Chromatographie zur Reinigung nicht angewendet werden kann. Auch die Kristallisation von **142** gelang nicht, und sogar das ¹H-NMR-Spektrum zeigt aufgrund von Protonen im Deuteriochloroform nur die Struktur des sekundären Acetats **133a**.

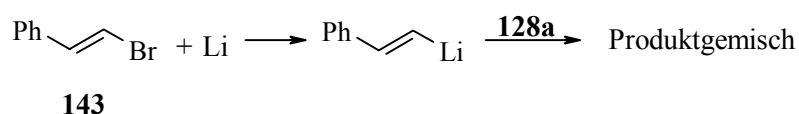
Eine Kombination von *Weg 3* und *Weg 2* scheiterte, da die säureinduzierte Umlagerung des tertiären Allylalkohols **141** in den sekundären Allylalkohol **132a** entgegen Literaturangaben^[229] mißlang (Schema 6.8).



Schema 6.8

Weg 4

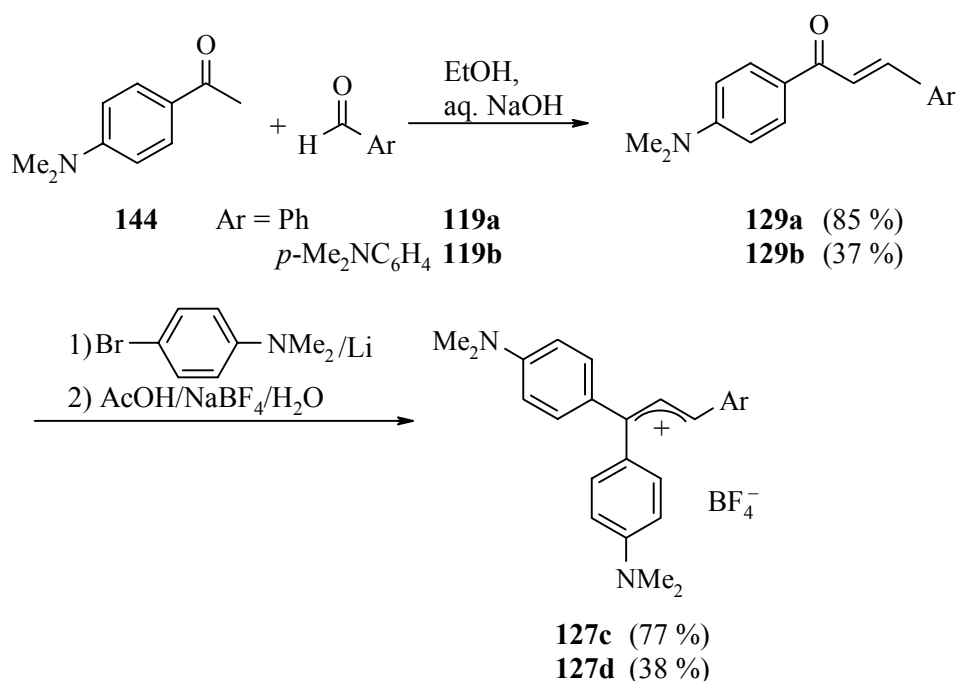
Der Versuch der Synthese von **141** in Anlehnung an eine Vorschrift von *Ziegler*^[218] durch Umsetzung von β -Bromstyrol (**143**)/Lithium mit Benzophenon (**128a**) führt zu komplexen Produktgemischen (Schema 6.9), so daß dieser Weg nicht weiter verfolgt wurde.



Schema 6.9

Synthese der 1,1,3-Triarylallyl-Kationen 127c,d

In Anlehnung an die Vorschrift von *Wizinger*^[210] setzt man *p*-(Dimethylamino)-acetophenon (**144**)^[230] mit Benzaldehyd (**119a**) bzw. *p*-(Dimethylamino)-benzaldehyd (**119b**) in einer basen-induzierten Aldolkondensation um^[231]. Behandelt man die gebildeten Enone **129a** bzw. **129b** mit *p*-(Dimethylamino)-phenyllithium^[232,233], säuert an und gibt diese Mischung in eine wäßrige Natriumtetrafluoroborat-Lösung, so kristallisiert **127c,d**-BF₄ aus, das durch Umkristallisieren aus Dichlormethan/Pentan gereinigt wird (Schema 6.10).



Schema 6.10

Auch für diese hochstabilisierten Allyl-Kationen ist die Cyclisierungsreaktion zu den Indanyl-Kationen (vgl. Kapitel 7) bekannt^[234], allerdings erfolgt sie erst unter verschärften Bedingungen beim Erhitzen in Schwefelsäure.

6.3 Reaktionen mit Nucleophilen

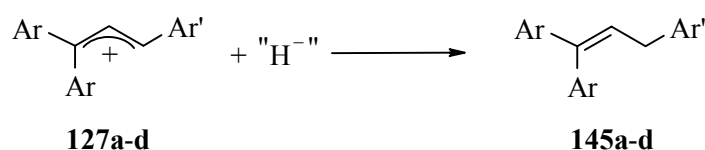
6.3.1 Allgemeines

Umsetzungen der Allyl-Kationen **127a-d** mit Nucleophilen sind in der Literatur nicht bekannt. Einige der Produkte, die hier erhalten wurden, wurden früher auf anderen Wegen dargestellt. Die Reaktionsbedingungen der Umsetzungen hängen vom jeweiligen Substitutionsmuster ab. **127a,b** generiert man in Dichlormethan durch Ionisation mit TMSOTf bei $-70\text{ }^\circ\text{C}$ aus den entsprechenden Acetaten **133a,b** und gibt dann die Nucleophile (1.1 – 1.5 eq.) zu. Die Kationen **127c,d** werden als Tetrafluoroborate eingesetzt.

6.3.2 Reaktionsprodukte der Umsetzungen mit Nucleophilen

Umsetzungen mit Hydriddonatoren

Die Reaktionen der Allyl-Kationen **127a-d** erfolgen gemäß der in Schema 6.11 formulierten Gleichung unabhängig vom Typ des Hydriddonors unter Angriff an der weniger substituierten Allylposition.



Schema 6.11

Die Ausbeuten sind in Tabelle 6.1 zusammengefaßt.

Tab. 6.1 Reaktionsbedingungen und Ausbeuten der Umsetzungen der Allyl-Kationen **127a-d** mit Hydriddonatoren

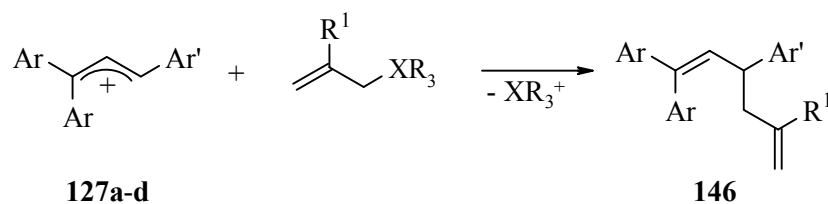
Nr.	Ar	Ar'	Hydriddonor	Produkt	Ausbeute/%
127a	Ph	Ph	Bu ₃ SiH	74b 145a	74
127b	<i>p</i> -MeOC ₆ H ₄	Ph	Et ₃ N·BH ₃	74k 145b	-- ^[a]
127c	<i>p</i> -Me ₂ NC ₆ H ₄	Ph	Bu ₃ SnH	74a 145c	25
127d	<i>p</i> -Me ₂ NC ₆ H ₄	<i>p</i> -Me ₂ NC ₆ H ₄	Et ₃ N·BH ₃	74k 145d	46
127d	<i>p</i> -Me ₂ NC ₆ H ₄	<i>p</i> -Me ₂ NC ₆ H ₄	Bu ₃ SnH	74a 145d	30

[a] verunreinigt mit NEt₃ und einer weiteren nicht identifizierten Substanz

Die schlechten Ergebnisse bei den Umsetzungen mit Tributylstannan (**74a**) sind ungewöhnlich, da dieses Nucleophil normalerweise eine saubere Reaktion zeigt. Sie resultieren vermutlich aus der abnehmenden Qualität des Nucleophils bei längerer Lagerungszeit, die sich jedoch nur durch das Auftreten unerwartet schlechter Ausbeuten feststellen läßt.

Umsetzungen mit Allylsilanen und -stannanen

Auch Allylsilane und -stannanen greifen die Allyl-Kationen **127a-d** ausschließlich an der weniger substituierten Allylposition an (Schema 6.12).



Schema 6.12

Anhand der in Tabelle 6.2 zusammengestellten Daten sieht man die Abhängigkeit der Ausbeuten von der Reaktivität der Reaktionspartner. Dazu sind für jedes Allyl-Kation die verwendeten Nucleophile von oben nach unten nach steigender Nucleophilie angeordnet.

Tab. 6.2 Reaktionsbedingungen und Ausbeuten der Umsetzungen der Allyl-Kationen **127a-d** mit Allylsilanen und -stannanen

Elektrophil			Nucleophil			Produkt
Nr.	Ar	Ar'	Nr.	R ¹	XR ₃	Ausbeuten (Nr.)/%
127a	Ph	Ph	47a	H	SiMe ₃	65 (146aa)
	Ph	Ph	47c	H	SnPh ₃	66 (146aa)
	Ph	Ph	75a	CH ₃	SiMe ₃	71 (146ab) ^[a]
127b	<i>p</i> -MeOC ₆ H ₄	Ph	47a	H	SiMe ₃	15 (146ba)
	<i>p</i> -MeOC ₆ H ₄	Ph	75a	CH ₃	SiMe ₃	45 (146bb)
	<i>p</i> -MeOC ₆ H ₄	Ph	47b	H	SnBu ₃	42 (146ba)
	<i>p</i> -MeOC ₆ H ₄	Ph	75b	CH ₃	SnBu ₃	41 (146bb)
127c	<i>p</i> -Me ₂ NC ₆ H ₄	Ph	75b	CH ₃	SnBu ₃	55 (146cb)
127d	<i>p</i> -Me ₂ NC ₆ H ₄	<i>p</i> -Me ₂ NC ₆ H ₄	75b	CH ₃	SnBu ₃	38 (146db)

[a] Gemisch der Doppelbindungsisomere **146ab** und **146ab'**

[b] auf Raumtemperatur kommen lassen

Ein besonderes Phänomen beobachtet man bei der Umsetzung von **127a** mit (2-Methylallyl)-trimethylsilan (**75a**), denn man erhält 71 % eines 84 : 16 Gemisches aus erwartetem Produkt **146ab** und vermutlich dem Doppelbindungsisomer **146ab'** (Abb. 6.2).

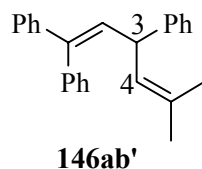


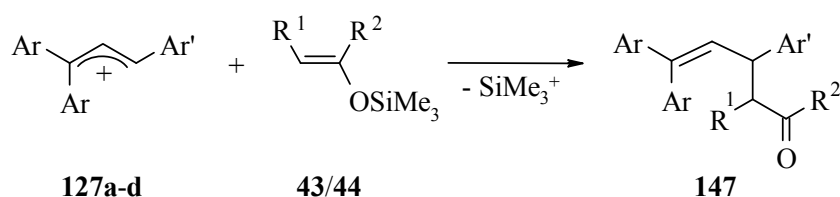
Abb. 6.2

Für den hier gemachten Strukturvorschlag von **146ab'** sprechen im $^1\text{H-NMR}$ zwei gleich intensive Singulets bei $\delta = 1.40$ und 1.74 , die den Methylgruppen zugeordnet werden. Daneben treten bei $\delta = 4.38$ ein Triplet (3-H) und bei $\delta = 5.35$ ein zentriertes Multipllett (4-H) auf, die aufgrund der Integralhöhe zu den genannten Methylgruppen passen. Alle anderen Signale von **146ab'** sind durch die Signale von **146ab** überlagert. Im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum findet man neben **146ab** zusätzliche Signale geringerer Intensität $\delta = 22.91$ und 25.90 (2 q, Methyl), 44.06 (d, C-3), 126.29 (d, C-4), die mit den genannten $^1\text{H-NMR}$ -Signalen durch ein HETCOR-Spektrum korreliert sind. Weiterhin ist der Strukturvorschlag in Einklang mit dem Massenspektrum des Gemisches, das lediglich einen Molekülpeak bei $m/z = 324$ u zeigt, sowie mit der korrekten Elementaranalyse.

Der Grund für die Bildung von **146ab'**, das bereits im Rohprodukt vorliegt, ist allerdings unklar.

Umsetzungen mit Silylenolethern und Silylketenacetalen

Der nucleophile Angriff der Silylenolether **43** bzw. Silylketenacetale **44** erfolgt ebenfalls ausschließlich an der sterisch weniger gehinderten Position (Schema 6.13).



Schema 6.13

Tab. 6.3 Reaktionsbedingungen und Ausbeuten der Umsetzungen der Allyl-Kationen **127a-d** mit Silylenolethern und Silylketenacetalen

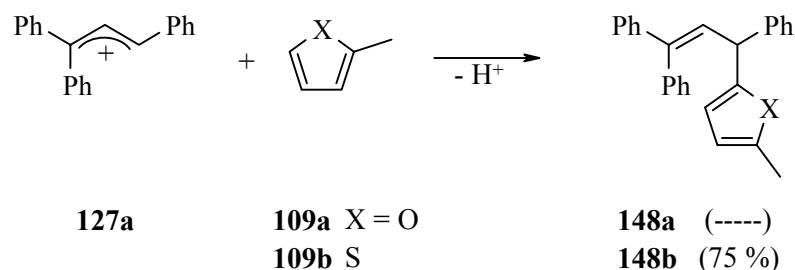
Elektrophil			Nucleophil			Produkt
Nr.	R ¹	R ²	Nr.	R ¹	R ²	Ausbeuten (Nr.)/%
127a	Ph	Ph	43d	H	CH ₃	63 (147aa)
127b	<i>p</i> -MeOC ₆ H ₄	Ph	43b	H	Ph	23 (147bb)
	<i>p</i> -MeOC ₆ H ₄	Ph	44c	-(CH ₂) ₂ -O-		43 (147bc)
127c	<i>p</i> -Me ₂ NC ₆ H ₄	Ph	44b	H	OPh	50 (147cd)
	<i>p</i> -Me ₂ NC ₆ H ₄	Ph	44c	-(CH ₂) ₂ -O-		66 (147cc)
127d	<i>p</i> -Me ₂ NC ₆ H ₄	<i>p</i> -Me ₂ NC ₆ H ₄	44b	H	OPh	28 (147dd)
	<i>p</i> -Me ₂ NC ₆ H ₄	<i>p</i> -Me ₂ NC ₆ H ₄	44c	-(CH ₂) ₂ -O-		37 (147dc)

Umsetzungen mit Aromaten und Heteroaromaten

Arene wurden nur mit dem 1,1,3-Triphenylallyl-Kation (**127a**) umgesetzt, da die Elektrophilie der anderen Triarylallyl-Kationen als zu gering eingeschätzt wurde.

mit 2-Methylfuran und 2-Methylthiophen

Die Reaktion des Kations **127a** mit 2-Methylthiophen (**109b**) erfolgt, wie erwartet, auf der der Methylgruppe des Nucleophils gegenüberliegenden Seite an C-5 (Schema 6.14).

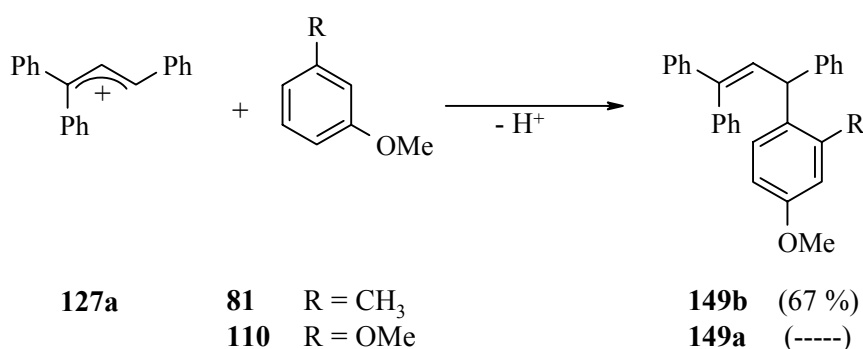


Schema 6.14

Bei der Umsetzung von **127a** mit **109a**, das eine höhere Nucleophilie als **109b** besitzt, isoliert man dagegen ein nicht identifizierbares rotes Polymer. Der Grund könnte in der zur Ionisierung des Vorläufers verwendeten Lewissäure (TMSOTf) liegen, die ggf. zur Polymerisation des Nucleophils führt (Problematik bekannt für Furan + TMSOTf)^[235].

mit substituierten Anisolen

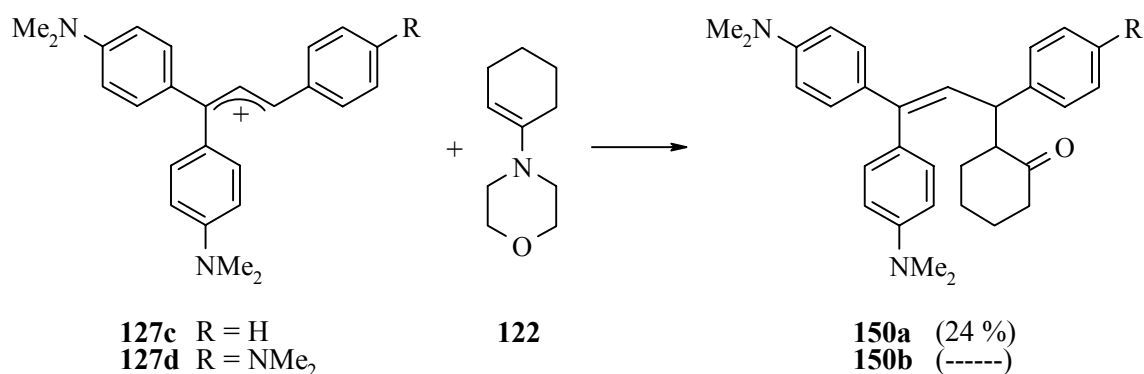
Bei der Umsetzung von **127a** mit *m*-Methylanisol (**81**) greift das Allyl-Kation ausschließlich in *para*-Position zur Methoxygruppe an, obwohl diese sterisch etwas anspruchsvoller als die Methoxygruppe ist. Offensichtlich ist der *para*-dirigierende +M-Effekt der Methoxygruppe stark genug, um die sterische Hinderung zu kompensieren. Dagegen reagiert **127a** mit dem stärker nucleophilen Resorcindimethylether (**110**) nicht zu einem identifizierbaren Produkt (Schema 6.14).



Schema 6.14

Umsetzungen mit Enaminen

Morpholinocyclohexen (**122**) greift die Allyl-Kationen **127c,d** wiederum an der weniger substituierten Allyl-Position an. Durch saure Hydrolyse der intermediär gebildeten Iminiumsalze erhält man die Ketone **150a,b** (Schema 6.15).



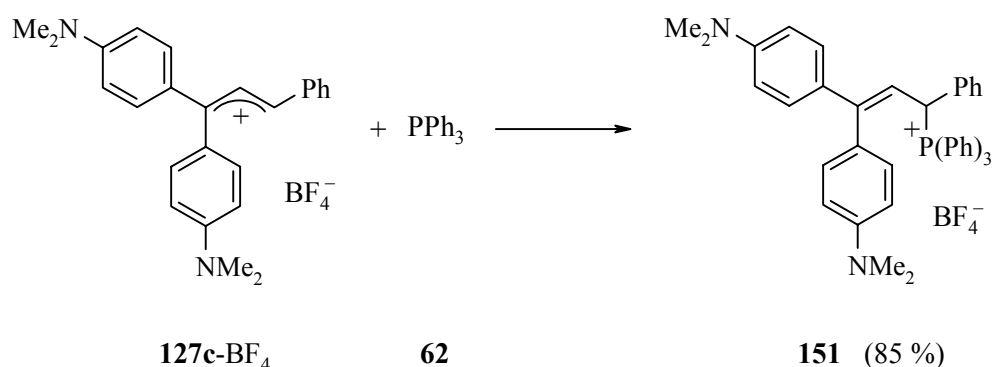
Schema 6.15

Während man aus **127c** noch 24 % **150a** isoliert, läßt sich aus der Umsetzung von **127d** mit **122** kein Produkt erhalten. Dafür, daß die Reaktion doch stattgefunden hat, sprechen zwei Beobachtungen. Erstens verändert die Reaktionslösung ihre Farbe von dunkelblau nach dunkelgrün (typisch für die Reaktion von **127d** mit Nucleophilen), und zweitens war auf dem Dünnschicht-Chromatogramm ein Produkt-Fleck auszumachen.

Daß kein **150b** isoliert wurde, wie auch die schlechte Ausbeute an **150a** läßt sich mit der Beobachtung erklären, daß es bei der Chromatographie der Produkte eine starke Blaufärbung des Säulenmaterials eintrat, d. h. es hat vermutlich Zersetzung während der Reinigung stattgefunden.

Umsetzung mit Triphenylphosphin

Setzt man **127c**-BF₄ mit Triphenylphosphin (**62**) um, so erhält man das Phosphonium-tetrafluoroborat **151**, wobei das Nucleophil erneut ausschließlich in der weniger substituierten Allylposition angreift (Schema 6.16).



Schema 6.16


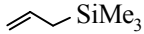
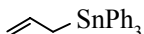
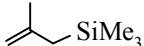
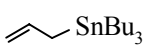
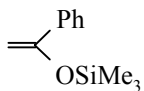


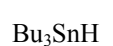
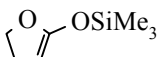
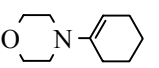
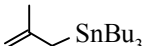
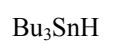
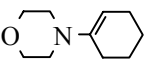
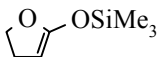
Nachdem nun ein Pool von Nucleophilen untersucht wurde, sollen im nächsten Schritt einige ausgewählt werden, um in kinetischen Messungen die Elektrophilie von **127a-d** zu ermitteln.

6.4 Elektrophilie von 1,1,3-triarylsubstituierten Allyl-Kationen

6.4.1 Bestimmung der Elektrophilie von 1,1,3-triarylsubstituierten Allyl-Kationen

Die kinetischen Messungen von **127a,b** erfolgen mittels Zweistrahlphotometer (Fa. Schöilly) zwischen -70 und -50 °C, um sicherzustellen, daß keine Cyclisierung zum Indanyl-Kation erfolgt, das eine andere Reaktivität besitzt (vgl. Kapitel 7). Zur Eichung legt man die Lewisäure vor, gibt schrittweise ein definiertes Volumen an Allyl-Kationen-Vorläufer-Lösung zu und detektiert die Absorption. Dann spritzt man die Nucleophil-Lösung zu und startet die Messung. Die Auswertung erfolgt wie in Kapitel 2.4 beschrieben. Die kinetischen Messungen von **127c,d** erfolgen ebenfalls mittels Zweistrahlphotometer (J & M), wobei hier jedoch das Gesamtspektrum aufgenommen wird. Die verwendeten Nucleophile sind in Tabelle 6.4 zusammengefaßt. Alle Reaktionen folgen Geschwindigkeitsgesetzen zweiter Ordnung, die erhaltenen Kurven lassen sich in den meisten Fällen bis zu Umsätzen von deutlich mehr als 60 % auswerten.

Tab. 6.4 Geschwindigkeitskonstanten und Aktivierungsparameter für die Reaktionen der Allyl-Kationen **127a-d** mit Nucleophilen

Kation	Nucleophil		$k(20\text{ °C})/$ $\text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1}$	$\Delta H^\ddagger/$ kJ mol^{-1}	$\Delta S^\ddagger/$ $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
127a	 109b		2.50×10^2	24.19 ± 0.76	-116.35 ± 3.56
127a	 47a		2.56×10^2	27.06 ± 1.22	-106.36 ± 5.85
127a	 47c		3.92×10^3	20.40 ± 1.24	-106.39 ± 5.81
127b	 75a		4.66×10^1	31.15 ± 1.75	-106.58 ± 8.13
127b	 47b		8.44×10^2	32.66 ± 1.73	-77.33 ± 7.99
127b	 43b		1.49×10^3	27.56 ± 1.12	-90.01 ± 5.31
127b	 75b		1.18×10^4	20.87 ± 0.94	-95.64 ± 4.49
127c	 75b		6.58×10^{-2}	---[a]	---[a]
127c	 74a		5.89×10^{-1}	---[a]	---[a]
127c	 44c		1.34×10^2	29.43 ± 0.41	-103.69 ± 1.73
127c	 122		1.41×10^2	28.63 ± 1.65	-105.97 ± 6.57
127d	 75b		1.16×10^{-2}	---[a]	---[a]
127d	 74a		1.66×10^{-1}	---[a]	---[a]
127d	 122		2.04×10^1	17.97 ± 2.03	-158.43 ± 7.94
127d	 44c		4.91×10^1	29.37 ± 0.48	-112.24 ± 2.03

[a] nur Messungen bei 20 °C

Setzt man die Geschwindigkeitskonstanten aus Tabelle 6.4 und die *N*- und *s*-Parameter der verwendeten Referenz-Nucleophile aus Tabelle 6.5 in Gleichung (1.1) ein, so erhält man die *E*-Parameter der Allyl-Kationen **127a-d** (Tabelle 6.5).

Tab. 6.5 Bestimmung der Elektrophilie-Parameter der Allyl-Kationen **127a-d**

Kation	Nucleophil	<i>N</i>	<i>s</i>	<i>E</i>	<i>E</i> _{gemittelt}
127a	109b	1.26	0.96	+ 1.24	
127a	47a	1.79	0.94	+ 0.77	1.00 ± 0.24
127a	47c	3.09	0.90	+ 0.99	
127b	75a	4.41	0.96	- 2.67	
127b	47b	5.46	0.89	- 2.17	- 2.66 ± 0.35
127b	43b	6.22	0.96	- 2.91	
127b	75b	7.48	0.89	- 2.90	
127c	75b	7.48	0.89	- 8.81	
127c	44c	12.56	0.70	- 9.56	- 9.06 ± 0.43
127c	122	11.40	0.83	- 8.81	
127d	75b	7.48	0.89	- 9.65	
127d	122	11.40	0.83	- 9.82	- 9.89 ± 0.28
127d	44c	12.56	0.70	- 10.2	

Abbildung 6.3 demonstriert graphisch, daß die für **127a-d** bestimmten Geschwindigkeitskonstanten auf den jeweiligen Korrelationsgeraden liegen. Diese Reaktionen erfüllen damit die Lineare-Freie-Enthalpie-Beziehung (Gleichung 1.1) in ausreichender Genauigkeit, um eine Bestimmung der Elektrophilie-Parameter von **127a-d** zu rechtfertigen.

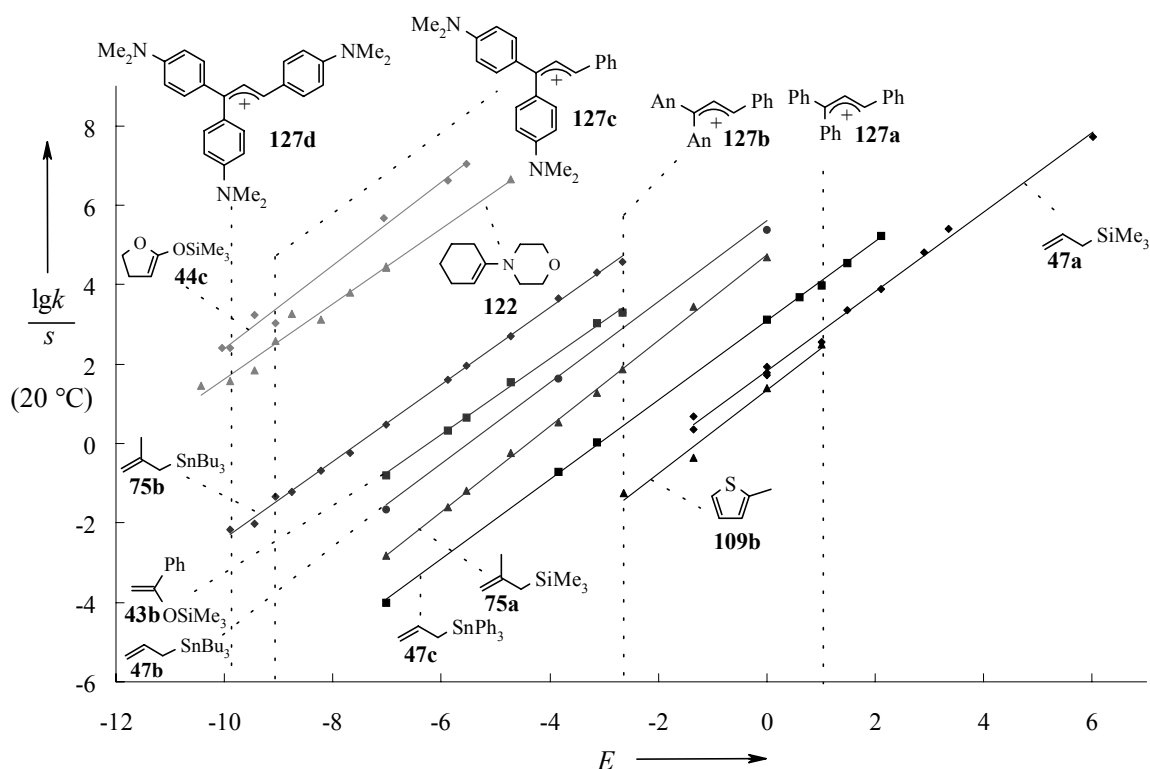


Abb. 6.3 Korrelation zwischen $\lg(k/s)$ (20 °C) und den Elektrophilie-Parametern E der Allyl-Kationen **127a-d**.

Das Potential von Gleichung (1.1), die Elektrophilie recht gut vorherzusagen, zeigt sich auch hier wieder in der geringen Abweichung der berechneten Geschwindigkeitskonstanten für die Hydridabstraktion von Tributylstannan (**74a**, $N = 9.96$, $s = 0.55$) von den gemessenen (Tabelle 6.4). So findet man für **127c** ($k_{\text{ber}} = 3.13 \text{ L mol}^{-1}\text{s}^{-1}$) eine Abweichung um den Faktor 5.3 bzw. für **127d** ($k_{\text{calc}} = 1.09 \text{ L mol}^{-1}\text{s}^{-1}$) um den Faktor 6.6.

Ein Vergleich mit anderen kinetischen, thermodynamischen oder elektrochemischen Daten ist nicht möglich, da für **127a-d** keine entsprechenden Untersuchungen in der Literatur vorliegen. Allerdings kann wiederum die lineare Korrelation (Gleichung 2.13) zwischen dem E -Parameter und Methyl-Anion-Affinitäten von Carbenium-Ionen herangezogen werden (Tabelle 6.6).

Tab. 6.6 Gegenüberstellung der aus experimentellen Daten und der aus Methyl-Anion-Affinitäten berechneten Elektrophilie-Parameter

Kation	$\Delta H_f^0(\text{R}^+)^{[a]}$ / kcal mol ⁻¹	$\Delta H_f^0(\text{R-Me})^{[a]}$ / kcal mol ⁻¹	$\Delta_f H^0(\text{Me})^{[b]}$ / kcal mol ⁻¹	$E^{[c]}$	$E^{[d]}$
127a	260.9	81.5	- 212.8	- 1.11	1.00
127b	179.1	6.63	- 205.9	- 4.08	- 2.66
127c	261.4	100.3	- 194.5	- 8.99	- 9.06
127d	265.0	109.4	- 189.0	- 11.4	- 9.89

[a] Bildungsenthalpien berechnet mit der semiempirischen AM1-Methode^[103].

[b] Methyl-Anion-Affinität: $\Delta_f H^0 = \Delta_f H^0(\text{R-Me}) - [\Delta_f H^0(\text{R}^+) + \Delta_f H^0(\text{CH}_3^-)]$
mit $\Delta_f H^0(\text{CH}_3^-) = 33.4$ kcal mol⁻¹ (aus Lit.^[104]).

[c] Berechnet mit Gleichung (2.13).

[d] aus Tabelle 6.5

Vergleicht man die aus den Bildungsenthalpie-Differenzen berechneten E -Parameter mit den aus kinetischen Messungen ermittelten Werten, so sind die berechneten E -Werte um bis zu zwei Einheiten niedriger als aus den Reaktionsgeschwindigkeiten mit Referenz-Nucleophilen ermittelt. Wiederum zeigt sich, daß die mit der AM1-Methode ermittelten Methyl-Anion-Affinitäten eine erste Abschätzung der Elektrophilie-Parameter E ermöglichen.

6.4.2 Einordnung der Allyl-Kationen in die Reaktivitätsskala

Vergleich der Allyl-Kationen untereinander

Zum Vergleich der Elektrophilie der Allyl-Kationen eignen sich die in Tabelle 6.5 ermittelten Elektrophilie-Parameter.

Wie die linke Seite (vertikaler Vergleich) von Abbildung 6.4 zeigt, steigt die Stabilität der Allyl-Kationen mit der Stärke der Donor-Substituenten im Molekül.

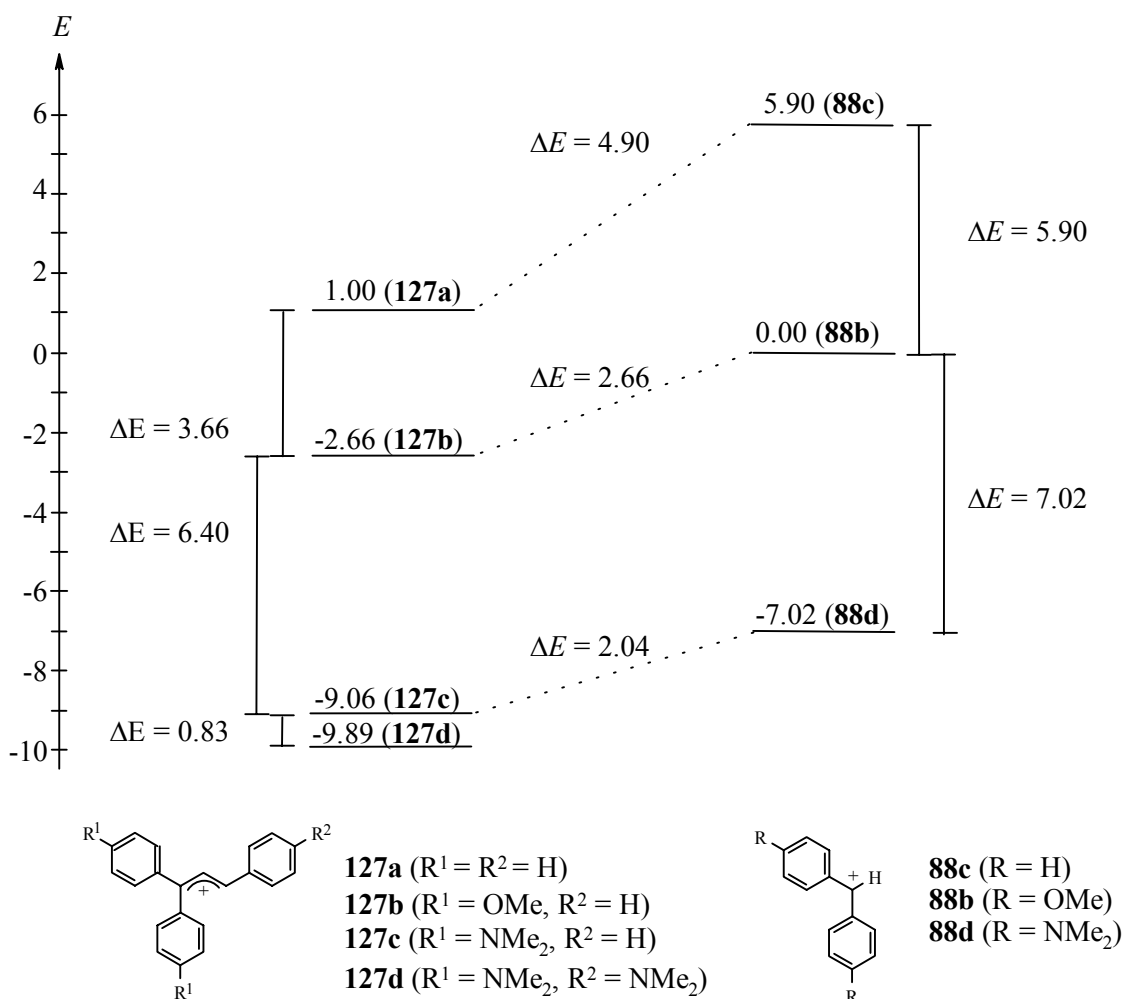


Abb. 6.4 Vergleich der Elektrophilie-Parameter

Aufgrund der Stabilisierung durch den Styrylrest sind die Substituenteneffekte etwas schwächer als bei den entsprechenden Benzhydryl-Kationen **88b-d**. Der Grund ist, daß sich solche Stabilisierungseffekte nicht additiv verhalten, sondern zu einer Sättigung führen. Besonders stark macht sich das bei der Einführung der *p*-Dimethylamino-Gruppe als R^2 (**127d**) bemerkbar, die keinen sehr großen Einfluß auf die Allyl-Kationen-Stabilität mehr hat ($\Delta E = 0.83$).

Die große Lücke, die in Abbildung 6.4 zwischen **127b** und **127c** klafft, könnte sicher durch die Synthese der gemischt-substituierten Systeme, z. B. $R^1 = \text{OMe}$ und H oder OMe und NMe_2 geschlossen werden. Dabei ergäbe sich jedoch das Problem der E/Z-Isomere.

Vergleicht man die *E*-Parameter der Triarylallyl-Kationen **127a-c** mit den Parametern der entsprechend substituierten Benzhydryl-Kationen **88b-d** (horizontaler Vergleich), erkennt man, daß der Gewinn an Stabilisierung ΔE durch den zusätzlichen Styryl-Rest abnimmt, je stärker die Donorsubstituenten in *para*-Position sind. Es tritt also wiederum der typische Sättigungseffekt auf.

Position der Allyl-Kationen in der Reaktivitätsskala

Die Reaktivitäten der Allyl-Kationen **127a-d** umspannen einen Reaktivitätsbereich von 11 Größenordnungen (Abbildung 0.1, Seite 4). Während **127a** noch zu den reaktiven Kationen zählt und mit dem *p*-Anisyl-*p*-phenoxyphenyl-methylium-Ion (**88h**, $E = 0.61$)^[100] vergleichbar ist, bewirken die beiden *p*-Methoxy-Gruppen in **127b** bereits eine deutliche Reaktivitätsminderung, so daß die Reaktivität mit der des Ferrocenyl-phenyl-methylium-Ions (**88i**, $E = -2.92$)^[100] verglichen werden kann. Die Allyl-Kationen **127c,d** zählen dagegen zu den hochstabilisierten Kationen und verhalten sich in ihrer Reaktivität wie das Bis-(lilolidyl)-methylium-Ion (**88j**, $E = -10.04$)^[100] bzw. wie das Bis-(julolidyl)-methylium-Ion (**88k**, $E = -9.45$)^[100].

Eine Einschätzung des synthetischen Potentials erlaubt die Betrachtung der Nucleophil-Seite (Abbildung 6.5 bzw. Abbildung 0.1, Seite 4).

Danach ergibt sich, daß **127a** bei Raumtemperatur mit allen Nucleophilen reagieren sollte, für die $N > -6$ ist, für **127b** muß die Beziehung $N > -2$ erfüllt sein. Allerdings ist hier zusätzlich das Problem der Indanyl-Kation-Bildung (vgl. Kapitel 7) zu berücksichtigen. Für die sehr wenig reaktiven Allyl-Kationen **127c,d** sind lediglich sehr starke Nucleophile als Reaktionspartner geeignet, für die $N > 4$ bzw. $N > 5$ gilt.

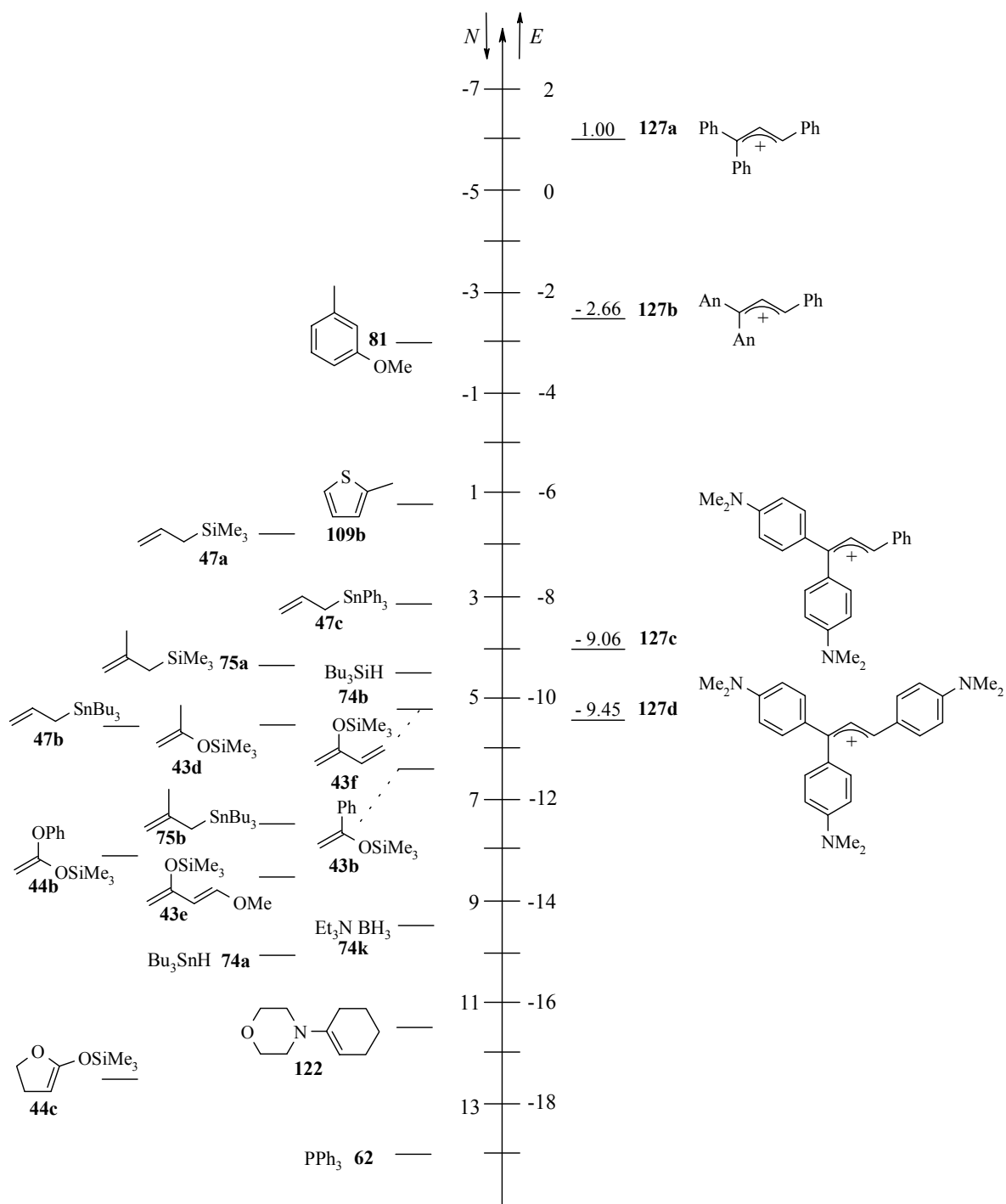


Abb. 6.5 Gegenüberstellung der Allyl-Kationen **127a-d** mit den für die Produktstudien eingesetzten Nucleophilen

Ein Vergleich mit literaturbekannten Umsetzungen zur Überprüfung dieser Vorhersage ist nicht möglich, da solche Untersuchungen noch nicht durchgeführt worden sind. Die in Kapitel 6.3 beschriebenen Reaktionen von **127a-d** mit Nucleophilen sind somit die ersten präparativen Arbeiten, die als Basis zur Einschätzung der Reaktivität der Triarylallyl-Kationen herangezogen werden können. Eine Gegenüberstellung der *E*-Parameter von **127a-d** mit den *N*-Parametern der verwendeten Nucleophile (Abbildung 6.5) ergibt keine Widersprüche zwischen experimentellen Befunden und Vorhersagen. Alle ausgewählten Nucleophile führen zur Produktbildung. Schätzt man allerdings mit den hier erhaltenen kinetischen Daten für eine präparativ übliche Nucleophil-Konzentration über die Halbwertszeit $T_{1/2}$ die zu erwartenden Reaktionszeiten ab, so ist rückblickend festzustellen, daß diese z. T. deutlich länger als nötig gewählt wurden. Besonders deutlich wird die Diskrepanz bei den Umsetzungen von **127c,d**, bei denen für stärkere Nucleophile manchmal längere Reaktionszeiten gewählt wurden als für schwächere Nucleophile. Der Grund war das Problem, das Reaktionsende optisch abzuschätzen: Während die Reaktionsmischungen von **127a** mit Nucleophilen eine deutliche Farbänderung zeigten, erfolgte bei den Umsetzungen von **127b-d** höchstens eine geringfügige Aufhellung, was durch die Bildung eines farbigen Nebenprodukts hervorgerufen werden könnte.

Ob jedoch die langen Reaktionszeiten Grund für die teils mäßigen Ausbeuten sind, ist fraglich. Unbestritten kann dies Einfluß haben, allerdings ist der Hauptgrund eher in der Empfindlichkeit der Produkte zu sehen: Besonders bei den Reaktionsprodukten von **127c,d** beobachtete man häufig bei der chromatographischen Reinigung eine Blaufärbung des Säulenmaterials, was für eine Zersetzung spricht.

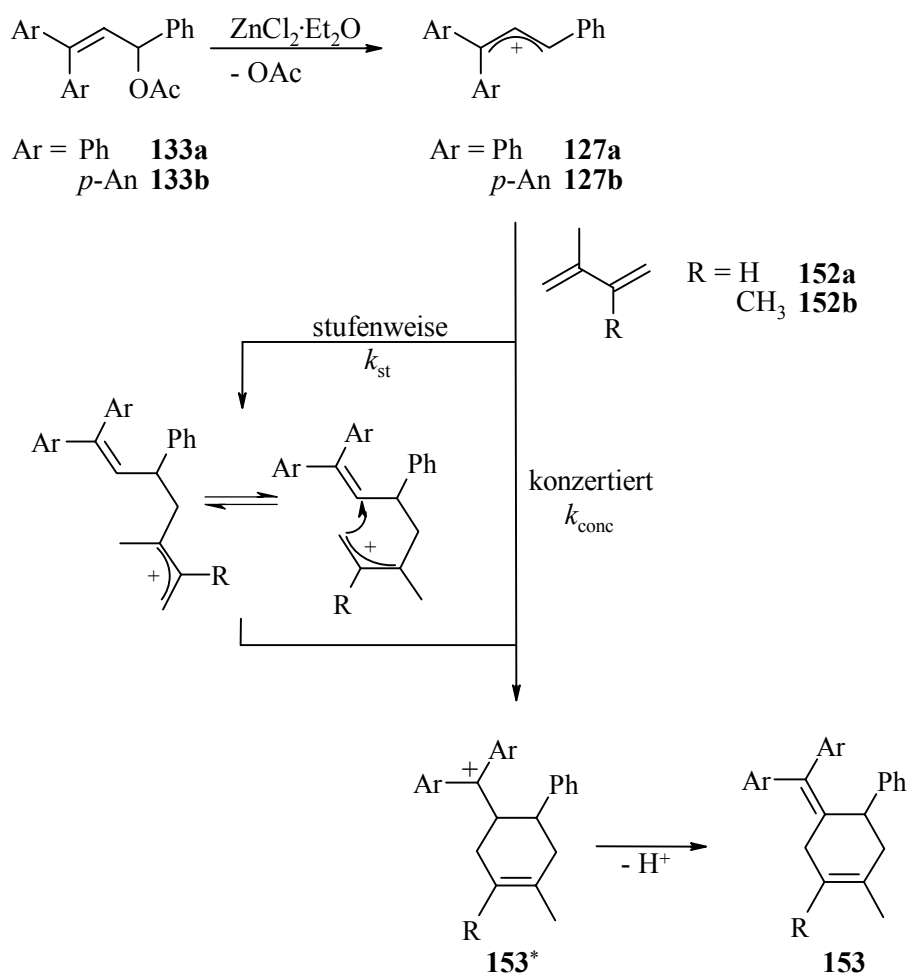
Alternative Reinigungsmethoden wurden in Betracht gezogen, jedoch erwiesen sich weder die Kurzweg-Destillation aufgrund der großen Molmassen der Produkte noch Kristallisationsversuche aus den Rohproduktgemischen als praktikabel.

6.5 Cycloadditionsreaktionen von Allyl-Kationen

6.5.1 Reaktionen mit Dienen

Nachdem es gelungen ist, die Allyl-Kationen **127a-d** in die Reaktivitätsskala einzuordnen, sollten nun auch deren Cycloadditionsreaktionen studiert werden.

Zu diesem Zweck werden die Reaktionen der Allyl-Kationen **127a,b** mit Isopren (**152a**) und 2,3-Dimethylbutadien (**152b**) untersucht (Schema 6.17). Für die Produktstudien, wie auch für die späteren kinetischen Messungen wird zur Ionisierung der Acetate **133a,b** auf Zinkchlorid-Etherat^[236,237] als Lewisäure zurückgegriffen, da bei Verwendung von TMSOTf Trifluormethansulfonsäure entsteht, die Polymerisation auslöst.



Schema 6.17

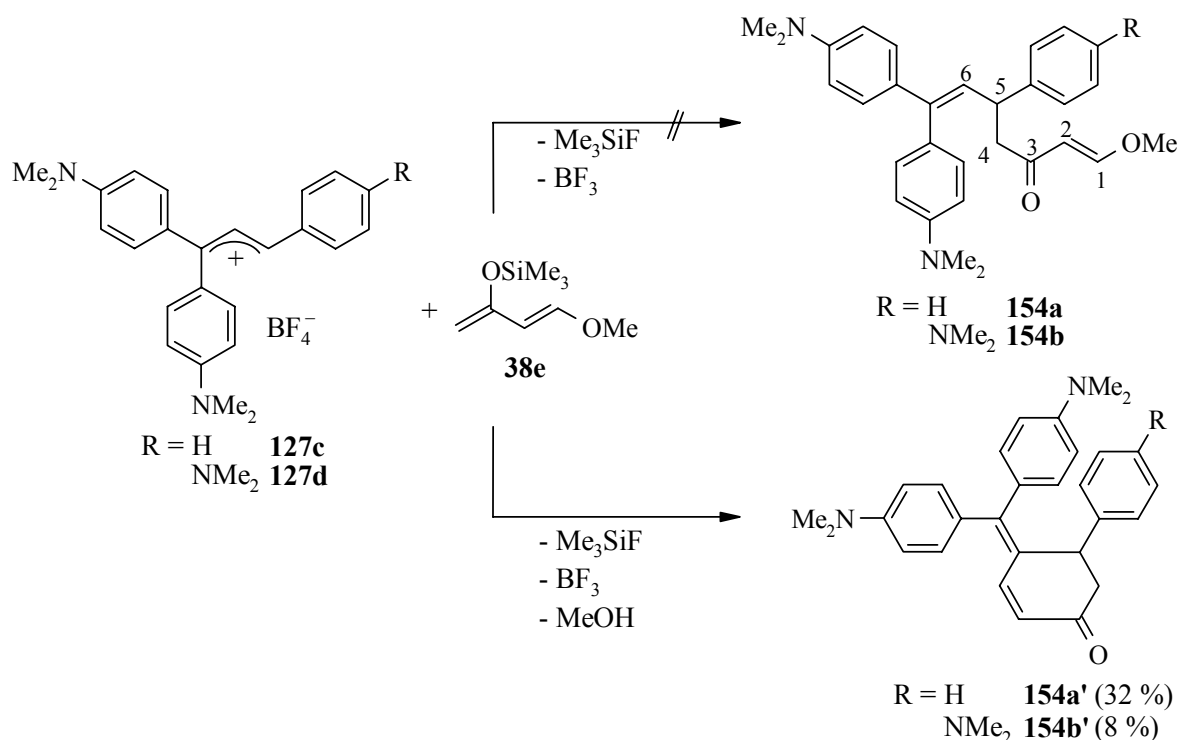
Nach 24 Stunden Reaktionszeit erhält man ausgehend von **127a** die Diels-Alder-Produkte **153aa** und **153ab** in 60 – 70 % Ausbeute (Tabelle 6.7), wobei in den ¹H-NMR-Spektren der Rohprodukte polymere Anteile zu erkennen sind, die auch durch Chromatographie nicht vollständig abgetrennt werden konnten. Im Fall von **127b** erhält man nach fünf Tagen bei – 45 °C die Diels-Alder-Produkte **153ba** und **153bb** in 10 – 20 % Ausbeute (Tabelle 6.7), was etwas gering erscheint. Ob hier nun Produktzersetzung aufgrund der Reaktionszeit eintritt, oder ob die Reaktion einfach nicht besser verläuft, kann nicht entschieden werden. Da es nicht gelingt, die cyclischen Kationen **153*** (Schema 6.17) durch Hydrierung mit Triethylaminboran (**74k**) abzufangen, ist anzunehmen, daß die Deprotonierung bereits unter den Cycloadditionsbedingungen erfolgt.

Tab. 6.7 Produkte und Ausbeuten der Reaktionen der Allyl-Kationen **127a,b** mit den Dienen **152a,b** in Dichlormethan

Produkt	Ar	R	Ausbeute/%
153aa	Ph	H	63 (45) ^[a]
153ab	Ph	CH ₃	69 (57) ^[a]
153ba	<i>p</i> -An	H	11
153bb	<i>p</i> -An	CH ₃	18

[a] Die in Klammern angegebenen Ausbeuten beziehen sich auf Ansätze, bei denen versucht wurde, das intermediär gebildete Kation mit Triethylaminboran (**74k**) als reaktivem Hydriddonor abzufangen.

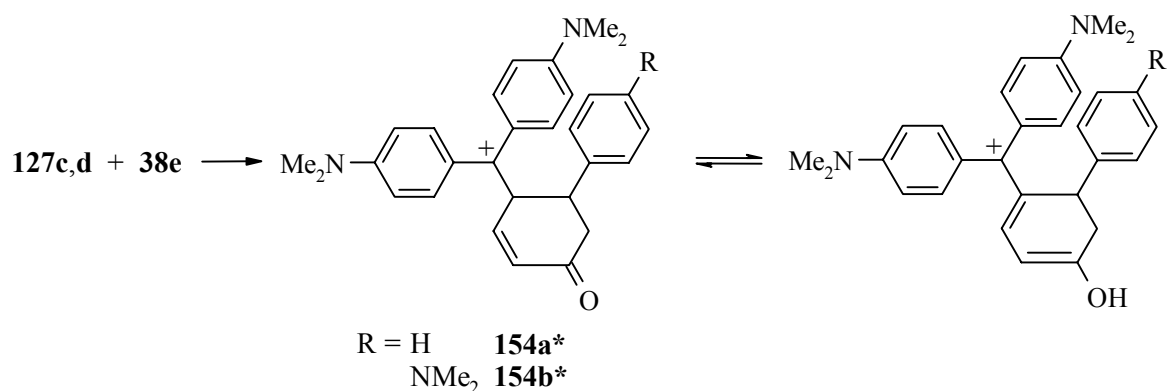
Bei den Umsetzungen von **127c,d** mit Danishefsky-Dien (**38e**) wurden nicht die acyclischen Reaktionsprodukte **154a,b**, sondern die Cyclohexenone **154a',b'** in geringen Ausbeuten isoliert (Schema 6.18).



Schema 6.18

Dieser Strukturvorschlag wird durch die NMR-Spektren der Verbindungen **154a'**, **b'** bestätigt, die sich in wesentlichen Punkten von denen der acyclischen Produkte **154a**, **b** unterscheiden. So fehlt im ¹H-NMR-Spektrum jeweils das Dublett von 6-H bei bzw. oberhalb von 6 ppm, wie es sonst bei den Umsetzungsprodukten von **127c**, **d** mit Nucleophilen beobachtet wird. Weiterhin findet man nicht das auffällige Kopplungsmuster des Vinylether-Fragments mit der großen *trans*-Kopplung, sondern man findet ein AB-System bei $\delta = 7.47$ und $\delta = 5.83$ mit $J = 10$ Hz, was auf eine *cis*-Doppelbindung hindeutet. Dies spricht für eine Cyclisierung unter Austritt von Methanol. Letzteres wird durch die jeweiligen Massenspektren von **154a'**, **b'** bestätigt, bei denen der Molekülpeak die höchste Intensität besitzt, während das Triaryllallyl-Kation-Fragment nicht auftritt. Demgegenüber ist bei allen acyclischen Reaktionsprodukten von **127c** und **127d** das Triaryllallyl-Kation der Basispeak.

Obwohl aus den *E*-Parametern von **127c** und **127d** und dem *N*- und *s*-Parameter des Danishefsky Diens ($N = 8.57$, $s = 0.84$)^[238] Additionskonstanten für die stufenweise Reaktion von 3.88×10^{-1} bzw. $7.78 \times 10^{-1} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ berechnet werden, veränderte sich die Farbe der Lösung innerhalb von fünf Tagen nicht, was vermutlich auf das Vorliegen der Kationen **154a*** und **154b*** zurückzuführen ist (Schema 6.19).



Schema 6.19

Aus diesem Grund wurde auf die Durchführung kinetischer Untersuchungen verzichtet. Möglicherweise ließen sich die Ausbeuten an **154a'** und **154b'** steigern, wenn die Reaktionsmischungen schon nach wenigen Minuten unter basischen Hydrolysebedingungen aufgearbeitet würden.

Für die Umsetzung von **127c** mit 2-(Trimethylsiloxy)-1,3-butadien ($N = 4.81$, $s = 0.9$) errechnet sich aus $E(\mathbf{127c}) = -9.06$ mittels Gleichung (1.1) eine Geschwindigkeitskonstante von $1.5 \times 10^{-4} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Obwohl sich daraus bei einer Endkonzentration der Überschußkomponente von 0.05 mol L^{-1} (vgl. experimenteller Teil, präparative Umsetzung) nach Gleichung (6.1) eine Halbwertszeit von ca. 20 Stunden ergibt, war auch nach 7-tägiger Reaktionszeit kein Umsetzungsprodukt nachweisbar.

$$\tau_{1/2} = (\ln 2)/k_{1\psi} \quad (6.1)$$

6.5.2 Kinetische Messungen der Reaktionen von Allyl-Kationen mit Dienen

Wie in Schema 6.17 bereits gezeigt, können zur Produktbildung zwei Wege beschriftet werden. Entweder verläuft die Reaktion konzertiert oder stufenweise. Im letzteren Fall erfolgt der Angriff des Nucleophils an der weniger substituierten Position des Allyl-Systems.

Die dabei gebildete Zwischenstufe cyclisiert dann in einer schnellen Folgereaktion, und durch nachfolgende Deprotonierung gelangt man zum Produkt. Dieser Schritt erfolgt bereits vor der Hydrolyse, so daß es nicht gelingt, das intermediär gebildete Kation **153*** durch Umsetzung mit Triethylaminboran (**67k**) abzufangen.

Kann man zwischen den beiden Reaktionswegen unterscheiden?

Erfolgt die Cycloaddition stufenweise, so entspricht der geschwindigkeitsbestimmende Schritt dem, der allen Elektrophil-Nucleophil-Kombinationen in der Reaktivitätsskala (Abb. 0.1, Seite 4) zugrunde liegt, d. h. beim Angriff des Nucleophils auf das Elektrophil wird eine σ -Bindung neu geknüpft. In diesem Fall sollten sich die Reaktionsgeschwindigkeiten mittels Gleichung (1.1) aus den *E*-Parametern der Allyl-Kationen und den *N*- und *s*-Parametern der Diene berechnen lassen. Die konzertierte Reaktion wird dagegen nur dann ablaufen, wenn der Übergangszustand durch die gleichzeitige Ausbildung zweier neuer Bindungen stabilisiert wird. In diesem Fall sollte die gemessene Reaktionsgeschwindigkeit größer als die vorhergesagte sein.

Zur Durchführung der kinetischen Messungen wird im Meßkolben die Lewissäure ($\text{ZnCl}_2 \cdot \text{Et}_2\text{O}$) vorgelegt und dann der Vorläufer zur Eichung in mehreren Schritten zugegeben. Alle folgenden Schritte und die Auswertung verlaufen nach dem bereits beschriebenen Prinzip (Kapitel 2.4).

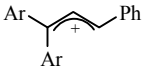


Tab. 6.8 Geschwindigkeitskonstanten und Aktivierungsparameter für die Reaktionen der Allyl-Kationen **127a,b** mit den Dienen **152a,b** in Dichlormethan

Reaktionen	k (20 °C)/L mol ⁻¹ s ⁻¹	ΔH^\ddagger /kJ mol ⁻¹	ΔS^\ddagger /J mol ⁻¹ K ⁻¹
127a + 152a	$(3.67 \pm 0.20) \times 10^1$	26.40 ± 0.66	-124.77 ± 3.03
127a + 152b	$(1.78 \pm 0.13) \times 10^2$	28.26 ± 1.04	-105.27 ± 4.78
127b + 152b	sehr klein ^[a]	---	---

[a] Die Reaktion verläuft bei - 50 °C so langsam, daß innerhalb von 22 h keine Änderung der Kationenabsorption beobachtet wurde.

Vergleicht man die gemessenen Geschwindigkeitskonstanten (Tabelle 6.8) mit den mittels Gleichung (1.1) berechneten (Tabelle 6.9), so findet man für die Reaktion des triphenyl-substituierten Allyl-Kations **127a** mit 2,3-Dimethylbutadien (**152b**) eine Abweichung um den Faktor 1.3. Die Voraussage für die Reaktion mit Isopren (**152a**) weicht um den Faktor drei vom gemessenen Wert ab. Beide Werte liegen somit im Rahmen der Vorhersagegenauigkeit von Gleichung (1.1).

Tab. 6.9 Vergleich gemessener und berechneter Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktionen der Allyl-Kationen **127a,b** mit den Dienen **152a,b**

		 152b $(s = 1; N = 1.37)$		 152a $(s = 0.98; N = 1.12)$	
Ar	E	$k_{\text{ber}}/$ $\text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1}$	$k_{\text{gem}}/$ $\text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1}$	$k_{\text{ber}}/$ $\text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1}$	$k_{\text{gem}}/$ $\text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1}$
Ph 127a	1.00	2.34×10^2 (20 °C)	1.78×10^2	1.20×10^1 (20 °C)	3.67×10^1
<i>p</i> -An 127b	-2.66	7.95×10^{-5} (-50 °C)	zu langsam	8.57×10^{-5} (-50 °C)	---

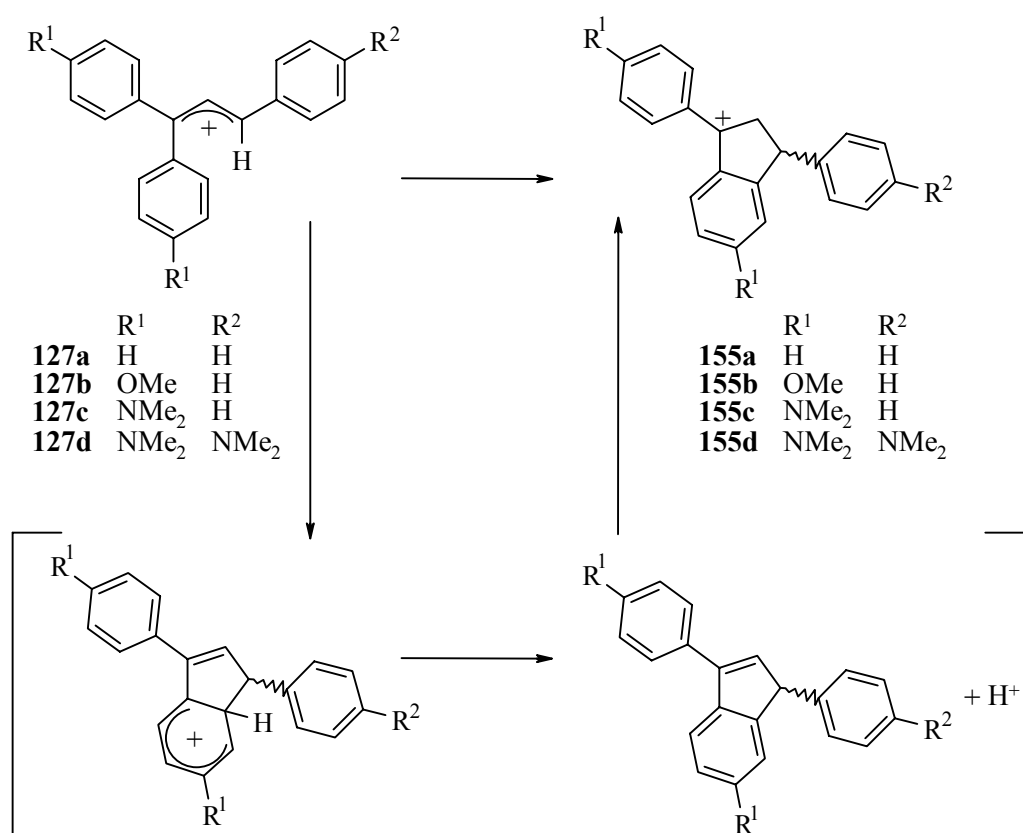
Im Falle des Bis-*p*-methoxyphenyl-substituierten Systems **127b** wurden die Cycloadditionsprodukte in sehr geringen Ausbeuten erhalten. Dies spiegelt sich in den für die stufenweise Reaktion vorhergesagten Geschwindigkeitskonstanten wider, denn diese liegen bei -50 °C im Bereich von $10^{-5} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Dementsprechend wurde beim Versuch der kinetischen Verfolgung der Reaktion von **127b** mit 2,3-Dimethylbutadien (**152b**) innerhalb von 22 Stunden keine Änderung der Allyl-Kation-Absorption beobachtet.

Zusammenfassend läßt sich daher sagen, daß die 1,1,3-triaryllallyl-substituierten Allyl-Kationen mit Dienen stufenweise oder konzertiert über einen stark unsymmetrischen Übergangszustand [2 + 4]-Cycloadditionsprodukte ergeben. Und für diesen Fall erlaubt Gleichung (1.1) die Voraussage absoluter Geschwindigkeitskonstanten.

7 Indanyl-Kationen

7.1 Allgemeines

Wie mehrfach erwähnt wurde, neigen besonders die wenig stabilisierten 1,1,3-triarylsubstituierten Allyl-Kationen **127a,b** oberhalb von $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ zur Cyclisierung zu Indanyl-Kationen **155a,b** (Schema 7.1).



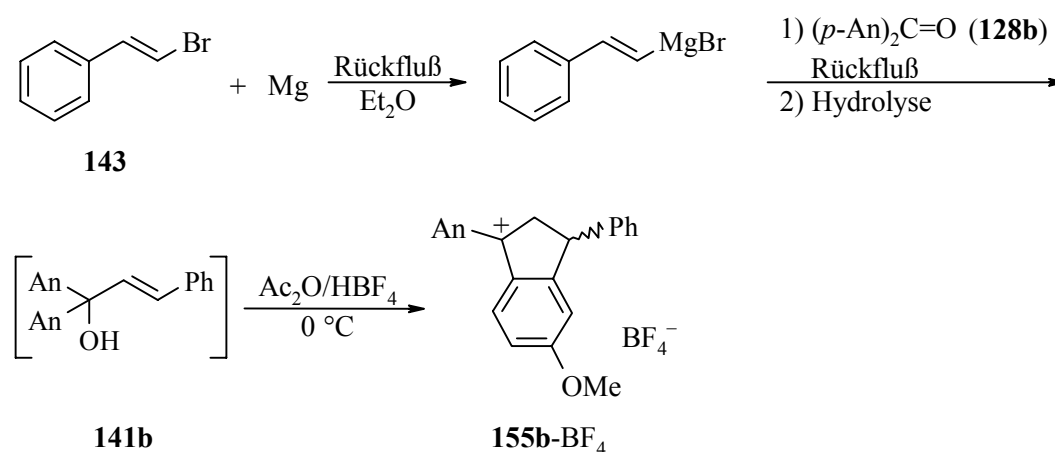
Schema 7.1

Dabei greift der monosubstituierte Allylterminus in einer intramolekularen elektrophilen Substitution die *ortho*-Position des endo-ständigen Aromaten an. Unter Abspaltung eines Protons erfolgt Rearomatisierung, und das dabei intermediär erhaltene Inden wird sofort an der Doppelbindung reprotoniert unter Bildung des Indanylkatons (**155a-d**).

Dabei spielt die Temperatur eine entscheidende Rolle. Während *Dufraisse*^[234] bereits 1952 die Umwandlung von **127c,d** zu **155c,d** in heißer Schwefelsäure beschreibt, fanden eingehende Studien über weniger stabilisierte Allyl-Kationen erst statt, als sich die superaciden Medien zur Stabilisierung reaktiver Carbokationen etabliert hatten. So erhält *Pittman*^[217] ausgehend vom tertiären Allylalkohol **141** in FSO₃H/SO₂ bei – 60 °C das Allyl-Kation **127a**, das oberhalb von – 30 °C cyclisiert.

Untersuchungen von **127b** hinsichtlich dieses Phänomens sind nicht literaturbekannt. Aufgrund der Beschreibung von *Ziegler*^[218] und der stabilisierenden Wirkung durch den +M-Effekt der *p*-Methoxygruppen wurde jedoch angenommen, daß **127b** als stabiles Salz bei Raumtemperatur isolierbar sein sollte.

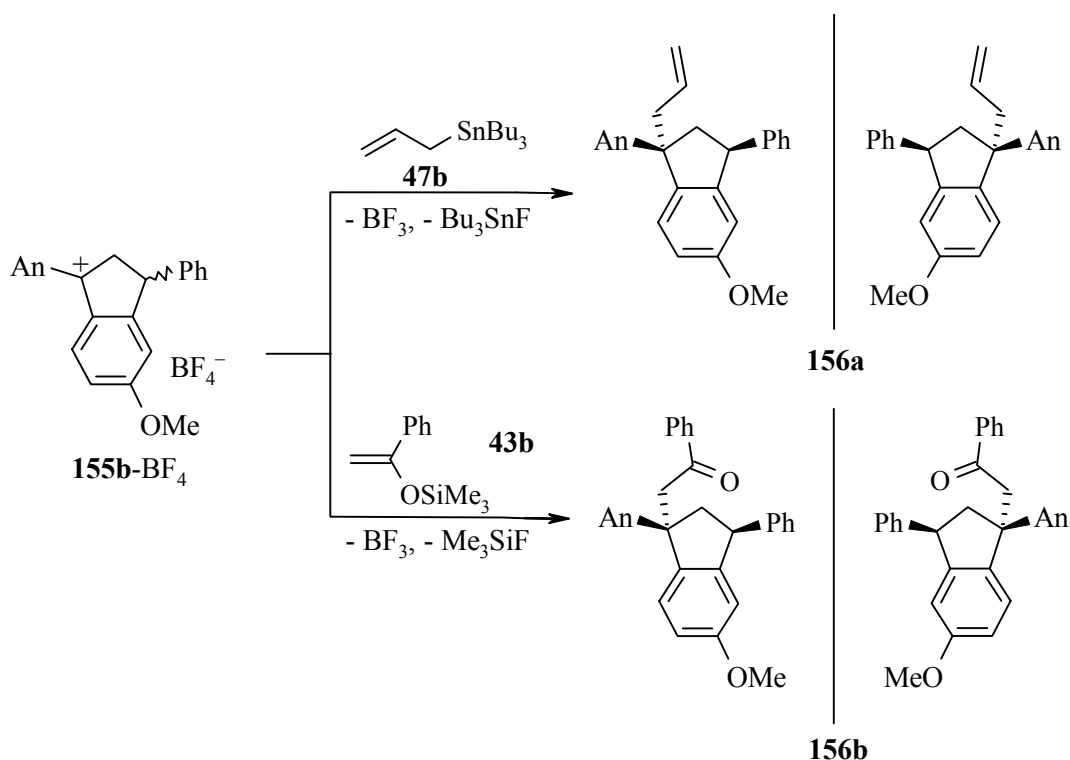
Analog der Vorschrift von *Ziegler*^[218] überführt man β -Bromstyrol (**143**) mit Magnesium in die entsprechende metallorganische Verbindung, gibt dann in der Siedehitze portionsweise 4,4'-Dimethoxybenzophenon (**128b**) zu und erhitzt. Nach Aufarbeitung kühlt man die Etherphase auf 0 °C und überführt den tertiären Alkohol **141b** durch Zugabe von Essigsäureanhydrid/ether. Tetrafluoroborsäure direkt in das Tetrafluoroborat. Entgegen den Angaben von *Ziegler*^[218] erhält man jedoch nicht **127b**-BF₄, sondern das entsprechende Indanyl-tetrafluoroborat **155b**-BF₄ als Enantiomerenpaar (Schema 7.2).



Schema 7.2

7.2 Präparative Arbeiten

Das Indanyl-Kation **155b** wurde mit Allyltributylstannan (**47b**) und 1-Phenyl-1-(trimethylsiloxy)-ethen (**43b**) umgesetzt (Schema 7.3).



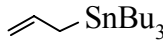
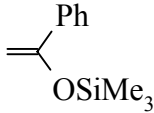
Schema 7.3

Der Angriff des Nucleophils kann dabei bezogen auf die Ebene des Fünfrings von oben oder von unten erfolgen. Aufgrund der sterischen Abschirmung der einen Ringseite durch den Phenylrest ist zu erwarten, daß der Eintritt der Allylgruppe bevorzugt *anti* zum Phenylrest geschieht. Dies wird bestätigt durch die Reaktion von **155b** mit **47b**, bei der nur ein Diastereomer **156a** als Enantiomerenpaar erhalten wird, in dem die Arylreste am Fünfring *cis*-ständig sind. **156b** ist allerdings nur anhand des ¹H-NMR-Spektrums des Rohprodukts identifiziert worden durch charakteristische Signale bei $\delta(\text{Fünfring-CH}) = 4.20 - 4.00$ ppm (m), $\delta(\text{Fünfring-CH}_2) = 3.47 - 3.29$ ppm (m) und $\delta(\text{CH}_2) = 2.59$ ppm (s). Die Verbindung konnte nach der chromatographischen Reinigung nicht mehr isoliert werden, aber auch hier sollte die gleiche Stereoselektivität zu erwarten sein.

7.3 Kinetische Messungen und Einordnung in die Reaktivitätsskala

Die Durchführung und Auswertung der kinetischen Messungen erfolgt wie in Kapitel 2.4 beschrieben. Zur Bestimmung der Elektrophilie von **155b** wurden Allyltributylstannan (**47b**) und 1-Phenyl-1-(trimethylsiloxy)-ethen (**43b**) verwendet. Beide Reaktionen folgen einem Geschwindigkeitsgesetz zweiter Ordnung (Tabelle 7.1).

Tab. 7.1 Geschwindigkeitskonstanten, Aktivierungsparameter und E -Parameter für die Reaktion des Indanyl-Kations **155b** mit den Nucleophilen **47b** und **43b**

Nucleophil		k (20 °C)/ $\text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1}$	ΔH^\ddagger / kJ mol^{-1}	ΔS^\ddagger / $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$	E
 47		2.83×10^1	22.71 ± 0.48	-139.49 ± 2.12	$-3.83^{[a]}$
 43		5.39×10^1	24.82 ± 0.40	-126.95 ± 1.83	$-4.42^{[b]}$
				$E_{\text{gemittelt}}$	-4.13

[a] mit $s = 0.89$, $N = 5.46$; [b] mit $s = 0.96$, $N = 6.22$

Mittels Gleichung (1.1) und den Daten aus Tabelle 7.1 berechnet man einen gemittelten Elektrophilie-Parameter von $E(\mathbf{155b}) = -4.13$.

Aufgrund des hier ermittelten E -Parameters liegt das Indanyl-Kation **155b** in seiner Reaktivität zwischen dem Bis-(p - N,N -diphenylamino-phenyl)-methylum-Ion (**88l**, $E = -4.72$)^[100] und Bis-(p - N -methyl- N -trifluorethylamino-phenyl)-methylum-Ion (**88m**, $E = -3.85$)^[100]. Gleichzeitig wird deutlich, daß das cyclische, tertiäre Carbokation **155b** um ca. 1.5 Größenordnungen weniger reaktiv ist als die allylische Vorstufe **127b** ($E = -2.66$) (Schema 7.1).

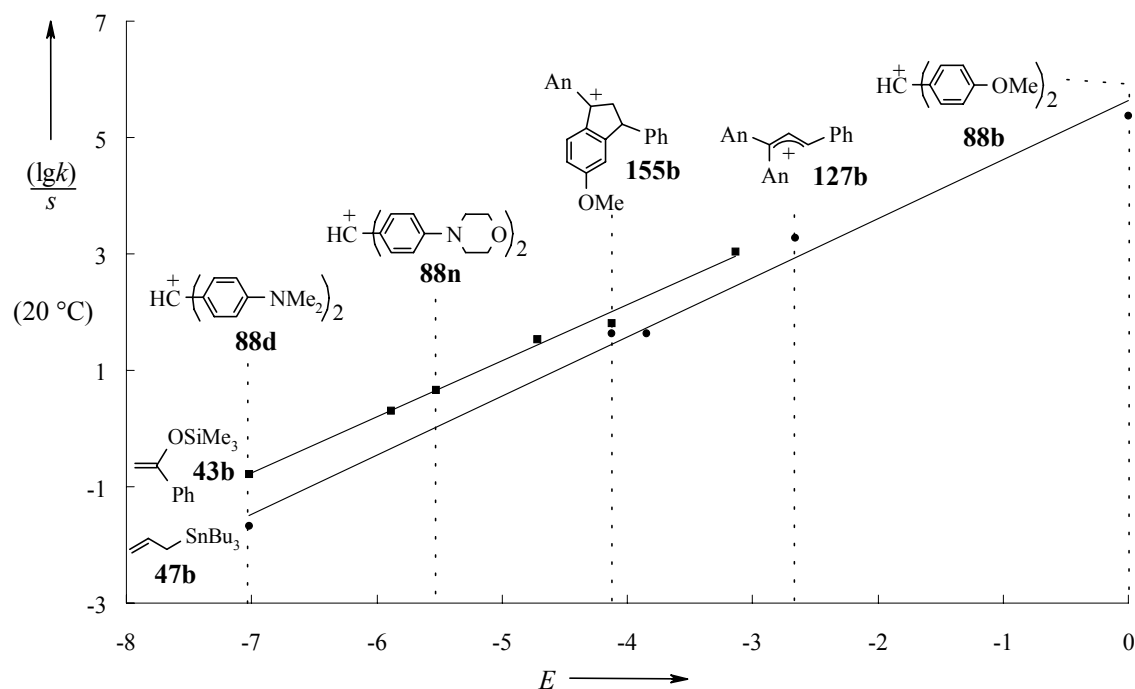


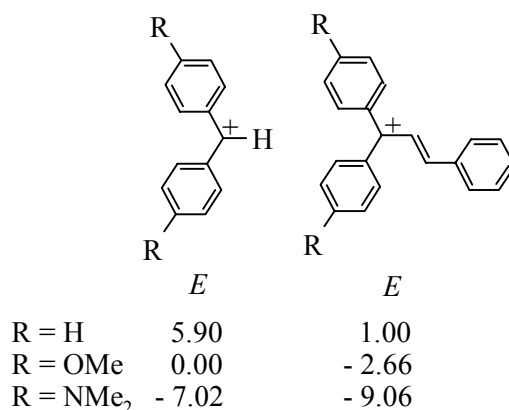
Abb. 7.1 Korrelation zwischen $\lg(k/s)$ (20 °C) und dem Elektrophilie-Parameter E des Indanyl-Kations **155b**

Da Indanyl-Kationen des Typs **155** bisher kaum studiert wurden, sind die hier beschriebenen Reaktionen mit den Nucleophilen **47b** und **43b** erste Anhaltspunkte hinsichtlich ihrer Reaktivität gegenüber Nucleophilen. Betrachtet man die Nucleophil-Seite in Abbildung 0.1 (Seite 4), so erwartet man mit Nucleophilen von $N > -1$ erfolgreiche Umsetzungen bei 20 °C. Da bei der Cyclisierung ein Carbenium-Ion mit diastereotopen Flächen gebildet wird, kann es als stereochemische Sonde dienen. Der Angriff eines Nucleophils kann bezogen auf den Fünfring sowohl von oben als auch von unten erfolgen unter Bildung zweier Diastereoisomere, bei denen die Reste am 5-Ring einmal *cis*- und einmal *trans*-ständig sind. Es wäre von Interesse, die Stereoselektivität in Abhängigkeit von der Reaktivität eines Nucleophils zu studieren.

8 Schlußfolgerung und Ausblick

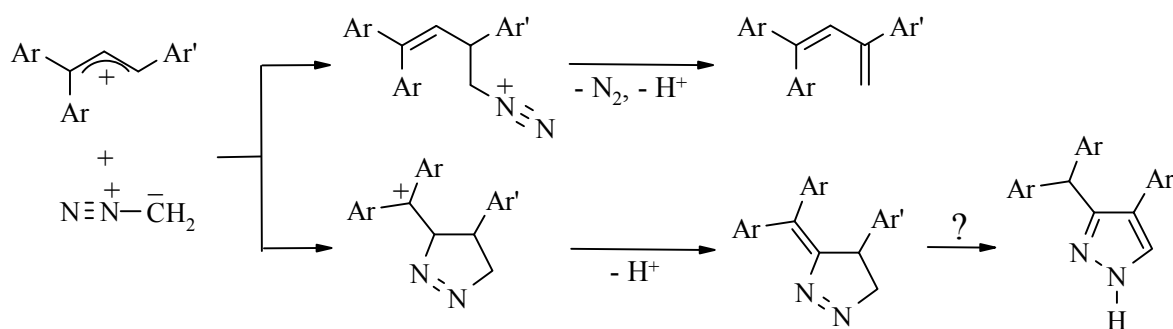
Die Reaktionen der sauerstoffhaltigen heteroaromatischen Kationen **20a,b** und **92a,b** mit π -Nucleophilen folgen der Linearen-Freien-Energie-Beziehung (Gleichung 1.1). Somit lassen sich diese Carbenium-Ionen in ihrer Elektrophilie festlegen und unter diesem Aspekt sowohl untereinander wie auch mit anderen Carbokationen vergleichen. Durch die ermittelten *E*-Parameter lassen sich weiterhin die Geschwindigkeitskonstanten für Hydridabstraktionen z. B. aus Silanen und Stannanen vorhersagen. Trotz der schnellen Reaktionen der heteroaromatischen Carbenium-Ionen mit π -Nucleophilen sind die Reaktionsprodukte häufig nur in schlechten Ausbeuten isolierbar. Die Hydridabstraktion aus den Produkten ist nicht vernachlässigbar, so daß eine systematische Untersuchung erfolgen muß, um zu klären, wovon das Auftreten dieser Störreaktion abhängig ist.

Die Reaktionen der 1,1,3-Triarylallyl-Kationen **127a-d** mit Nucleophilen folgen ebenfalls der Linearen-Freien-Energie-Beziehung (Gleichung 1.1), so daß diese Allyl-Kationen in ihrer Elektrophilie festgelegt werden können. Ein Vergleich mit den strukturell verwandten Benzhydryl-Kationen zeigt einen deutlichen Stabilisierungseffekt durch den zusätzlichen Styryl-Rest. Mit Zunahme der Donorsubstituenten im Molekül kommt es zur Sättigung, und der stabilisierende Effekt der Styrylgruppe verliert zunehmend an Bedeutung (Schema 8.1).



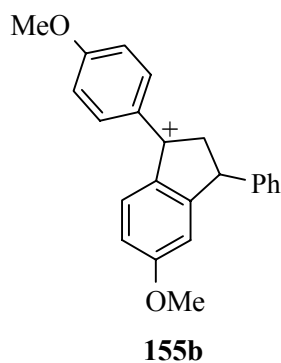
Schema 8.1

Die experimentell beobachteten Geschwindigkeitskonstanten der Cycloadditionsreaktionen von **127a** mit **152a,b** entsprechen den nach Gleichung (1.1) für eine stufenweise Reaktion berechneten. Daher kann gefolgert werden, daß der Übergangszustand dieser Cycloadditionen durch die gleichzeitige Bildung zweier σ -Bindungen nicht oder nur wenig stabilisiert wird. Die bei der Cycloaddition entstehenden Diarylalkylcarbenium-Ionen zeigen im allgemeinen eine geringere Elektrophilie als die entsprechenden Triarylallyl-Kationen, so daß elektrophile Folgereaktionen leicht verhindert werden können. Die Allyl-Kationen **127a-d** sind daher geeignete Testsubstanzen, um den Grad der Konzertiertheit bei Cycloadditionen zu untersuchen. Außer den hier untersuchten Diels-Alder-Reaktionen ist insbesondere an eine Untersuchung von 1,3-dipolaren Cycloadditionen zu denken (Schema 8.2).



Schema 8.2

Bei der Herstellung des 1,1-Bis-(*p*-methoxyphenyl)-3-phenylallyl-tetrafluoroborats **127-BF₄** wurde die bei analogen Systemen früher bereits beschriebene Cyclisierung zum Indanyl-Kation **155b** beobachtet.



Derartige Carbenium-Ionen sind ebenfalls interessante Substrate für Selektivitätsstudien. Da der nucleophile Angriff von oben oder von unten erfolgen kann, ist die Bildung zweier NMR-spektroskopisch leicht unterscheidbarer Diastereomere denkbar. Da die *N*- und *s*-Parameter zahlreicher π -Nucleophile bekannt sind, läßt sich nach Bestimmung der *E*-Parameter dieser Indanyl-Kationen die Frage untersuchen, wie sich die Stereoselektivität dieser Reaktionen verändert, wenn die Nucleophilie des Reaktionspartners soweit gesteigert wird, daß zunächst die enthalpische Barriere und schließlich die Freie-Enthalpie-Barriere verschwindet.

9 Experimenteller Teil

9.1 Allgemeine Angaben

Spektroskopische Methoden

Die ^1H -NMR-Spektren wurden mit den Geräten Varian Mercury 200 (200 MHz), Bruker WM 300 (300 MHz) und Varian VXR 400 (400 MHz) aufgenommen und sind gegen internes Tetramethylsilan ($\delta = 0.00$) standardisiert.

Die ^{13}C -NMR-Spektren wurden mit den Geräten Bruker WM 300 (75.5 MHz) und Varian VXR 400 (100 MHz) aufgenommen, wobei als interner Standard D-Chloroform ($\delta = 77.00$), D_2 -Dichlormethan ($\delta = 53.5$), D_3 -Acetonitril ($\delta = 1.30$), D_6 -DMSO ($\delta = 39.7$) verwendet wurde. Die Signalzuordnung erfolgte mit Hilfe von breitbandenkoppelten, nach dem DEPT-Verfahren aufgenommenen, ^1H - ^1H - und ^1H - ^{13}C -korrelierten Spektren.

Die ^{31}P -Spektren wurden mit dem Gerät Varian Mercury 200 (200 MHz) aufgenommen und sind auf interne 85 proz. Phosphorsäure ($\delta = 0.00$) standardisiert.

Massenspektren wurden mit den Geräten Finnegan MAT 90 und MAT 95 aufgenommen.

IR-Spektren wurden mit den Geräten Perkin Elmer 125 und Bruker IFS 45 aufgenommen.

Chromatographie

Dünnschichtchromatogramme wurden auf DC-Alufolien Kieselgel 60 F_{254} oder Aluminiumoxid 60 F_{254} neutral (Typ E) der Fa. Merck angefertigt. Für die Säulenchromatographie wurde Kieselgel 60 (63-200 μm) der Fa. Merck oder Aluminiumoxid neutral, Aktivitätsstufe I oder III^[239] der Fa. Fluka eingesetzt.

Gaschromatographische Analysen wurden mit dem Gerät Fisons Instruments GC-8000 Series durchgeführt, Kapillarsäule: 25 m \times 0.25 mm, SE-30.

Weitere Geräte

Schmelzpunkte wurden mit den Geräten Reichert Thermovar und Büchi B-540 gemessen und sind nicht korrigiert.

Zur Destillation kleiner Substanzmengen wurde die Kugelrohr-Destillationsapparatur GKR-50 der Fa. Büchi verwendet. Die in diesen Fällen angegebenen Siedepunkte entsprechen der Temperatur des Kugelrohrfens.

Elementaranalysen wurden im mikroanalytischen Labor des Instituts für Organische Chemie der Ludwig-Maximilians-Universität München bestimmt.

Röntgenstrukturanalysen wurden mit CAD-4-Diffraktometer der Fa. Nonius durchgeführt.

Reagenzien und Lösungsmittel

Das für kinetische Messungen eingesetzte Dichlormethan (Merck, p. a.) wurde zur Entfernung des Stabilisators drei Tage über konz. Schwefelsäure gerührt, dann mit Wasser und wäßriger Natriumhydrogencarbonat-Lösung gewaschen, über Calciumchlorid vorgetrocknet und vor Gebrauch frisch von Calciumhydrid abdestilliert.

Das für präparative Umsetzungen eingesetzte Dichlormethan wurde über Phosphorpentoxid getrocknet und zur Entfernung von Säurespuren vor Gebrauch frisch von Calciumhydrid abdestilliert.

Diethylether, Tetrahydrofuran, 1,2-Dimethoxyethan und *n*-Pentan wurden über Kaliumhydroxid vorgetrocknet, über Na/Benzophenon abdestilliert und unter Stickstoff über Molsieb (4 Å) aufbewahrt^[240].

Acetonitril wurde zweimal 12 h über Phosphorpentoxid unter Rückfluß erhitzt. Nach fraktionierender Destillation wurde die bei 81 °C konstant siedende Fraktion über Molsieb (3 Å) aufbewahrt.

Diethylether, *n*-Hexan, *n*-Pentan und Essigsäureethylester zur Chromatographie wurden vor Gebrauch von Kaliumhydroxid abdestilliert.

Cyclopentadien wurde vor Gebrauch bei 170 °C/Atmosphärendruck destilliert und unter Stickstoff bei – 30 °C gelagert.

Folgende Chemikalien wurden käuflich erworben:

Acetaldehyddiethylacetal (Aldrich, 99 %), *p*-Aminoacetophenon (Ega-Chemie, >99 %), Allyltributylstannan (Aldrich, 97 %), Allyltrimethylsilan (Fluka, >99 %), Allyltriphenylstannan (Aldrich, 97 %), Anisol (Merck-Schuchardt, >99 %), Benzylidenacetophenon (Aldrich, 97 %), Bis-(triphenyl-phosphin)-Pd(II)-chlorid (Merck-Schuchardt, 15.2 % Pd), *p*-Bromdimethylanilin (Acros, >99 %), Bortrifluorid-Diethylether-Komplex (Merck), *p*-Bromanisol (Merck-Schuchardt, >98 %), β -Bromstyrol (Riedel deHaen, 98 %), Butyllithium (Merck-Schuchardt), 2-Chlorpropan (Janssen), Chromhexacarbonyl (Aldrich, 99 %), 1,4-Cyclohexadien (Fluka, 98 %), Cyclopentadien (Merck-Schuchardt, >97 %), Di-*n*-butylether (Fluka, >99 %), *p*-Dimethyl-aminobenzaldehyd (Merck-Schuchardt, >98 %), *p*-Dimethylaminopyridin (Merck-Schuchardt, >99%), *p*-Dimethoxybenzophenon (Merck-Schuchardt, >98 %), 1,2-Dimethoxyethan (Acros, >99 %), 2,3-Dimethylbutadien (Aldrich, 98 %), Ethinylmagnesiumbromid (Aldrich), Jod (Riedel deHaen, >99 %), Isopren (Fluka, >98 %), Kaliumdihydrogenphosphat (Solvay Alkali GmbH, >99 %), Magnesium (Fluka, >99.5 %), *p*-Methoxyacetophenon (Merck-Schuchardt, >98 %), *trans*-1-Methoxy-3-(trimethylsiloxy)-buta-1,3-dien (Danishefsky-Dien, Fluka, >95 %), *m*-Methylanisol (Fluka, >98 %), 2-Methylfuran (Fluka, >97 %), 2-Methylthiophen (Merck-Schuchardt, >98 %), 2-Methyl-1-methoxy-1-(trimethylsiloxy)-propen (Fluka), Natriumborhydrid (T. J. Baker), Natriumcarbonat-decahydrat (Riedel deHaen, 99 %), Natriumhydrid (Aldrich, 95 %), Natriumtetrafluoroborat (Acros, 98 %), Phenylacetylen (Fluka, >97 %), Phenyllithium (Aldrich), 1-Phenyl-1-(trimethylsiloxy)-ethen (Aldrich, 98 %), 9-Phenylxanthen-9-ol (Fluka, >99 %), β -Phenylzimaldehyd (Aldrich), Propionsäureanhydrid (Fluka), Resorcindimethylether (Acros, 99 %), Salicylaldehyd (Merck-Schuchardt, >99 %), ether. Tetrafluoroborsäure (54 proz., Merck-Schuchardt), Tributylphosphit (Acros, 94 %),

Tributylsilan (Aldrich, 99 %), Tributylstannan (Merck-Schuchardt, >98 %), Trichlorsilan (Acros, 95 %), Triethylaminboran (Fluka, >99 %), Trifluormethansulfonsäure (Acros, 99%), Trimethylaminboran (Fluka, 97 %), 1-(Trimethylsiloxy)-cyclohexen (Fluka, >97 %), 2-(Trimethylsiloxy)-propen (Fluka), Trimethylsilylchlorid (Acros, 98 %), Trimethylsilyltrifluormethansulfonat (TMSOTf, Fluka), Triphenylphosphin (Merck-Schuchardt, >99 %), Triphenylsilan (Fluka, >99 %), Trityliumtetrafluoroborat (Fluka, purum), Xanthen (Fluka, >98 %), Zinkchlorid (Merck-Schuchardt, 98 %).

Folgende Chemikalien wurden aus Arbeitskreisbeständen entnommen oder nach Literaturvorschrift hergestellt:

Acetophenon, Acetaldehyd, Benzaldehyd, Benzophenon, Chlorbenzol, 1,1-Diphenyl-prop-2-in-1-ol, N-Benzylidihydronicotinamid^[241], Ethylbromid, Kupferiodid, Lithium, 2-(Methylallyl)-tributylstannan^[242], 2-(Methylallyl)-trimethylsilan^[242a], Methyliodid, Morpholinocyclohexen^[243], (4,5-Dihydrofuran-2-yloxy)-trimethylsilan^[244], 1-Phenyloxy-1-(trimethylsiloxy)-ethen^[245], Piperidinocyclohexen^[243], Propionsäureanhydrid, *p*-Toluolsulfonsäure, Triisopropyl-siloxyethen^[246].

9.2 Synthese von 1-Benzopyrylium-Salzen

9.2.1 Synthese der Flavylum-Salze 20a,b-BF₄ und 20a,b-OTf

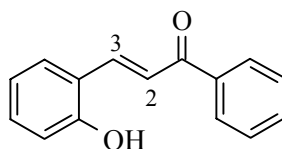
Synthese von Kaliumsalicylidenacetophenon (30a)^[47]

Ansatz: Dclfl1d

Zu einer Mischung aus 12.0 mL (12.4 g, 0.103 mol) Acetophenon (**4a**) und 22.0 mL (24.6 g, 0.201 mol) Salicylaldehyd (**3a**) in 75 mL Ethanol gibt man eine heiße Lösung von 23.5 g (0.419 mol) Kaliumhydroxid in 20 mL Wasser. Man rührt 24 h bei Raumtemp., filtriert das ausgefallene orangefarbene Salz ab und wäscht mit *n*-Pentan. Das Filtrat wird i. Vak. eingengt, wobei noch einiges an Produkt ausfällt. Nach dem Trocknen i. Vak. erhält man insgesamt 19.76 g (75 %, Lit.^[47]: 67 %) **30a**.

Das Salz kann ohne weitere Reinigung eingesetzt werden.

Synthese von 3-(2-Hydroxyphenyl)-1-phenyl-propenon (Salicylidenacetophenon) (31a)



Ansatz: Dclf3f

8.86 g (33.8 mmol) Kaliumsalicylidenacetophenon (**30a**) werden bei Raumtemp. in 180 mL Wasser gelöst. Die orangefarbene alkalische Lösung wird durch Zugabe von konz. Salzsäure angesäuert (pH = 3), wobei ein gelber Feststoff ausfällt. Man nimmt mit 150 mL Diethylether auf, trennt die organische Phase ab und extrahiert die wäßrige Phase viermal mit je 50 mL Diethylether. Die vereinigten organische Extrakte werden über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und i. Vak. vom Lösungsmittel befreit. Man erhält 4.52 g (60 %) **31a** als gelben Feststoff^[47], Schmp. 152 – 153 °C (Lit.^[247]: 152 – 153 °C).

$^1\text{H-NMR}$ (d_6 -DMSO, 300 MHz): $\delta = 10.33$ (s, 1 H, OH), 8.04 – 8.12, 7.83 – 7.88, 7.64 – 7.70, 7.55 – 7.60, 7.32 – 7.27, 6.98 – 6.87 (6 m, 3 H + 2 H + H + 2 H + H + 2 H, H_{Ar} , H_{Ph} , 2-H, 3-H). - Lit.^[248]

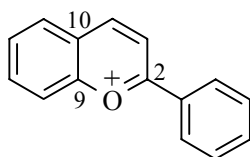
$^{13}\text{C-NMR}$ (d_6 -DMSO, 75.5 MHz): $\delta = 189.51$ (s, C=O), 157.17 (s, $\text{C}_{\text{Ar-2}}$), 137.84 (s, $\text{C}_{\text{Ph-1}}$), 121.29 (s, $\text{C}_{\text{Ar-1}}$), 139.52, 132.81, 132.00, 128.66, 120.89, 119.37, 116.16 (7 d, C-2, C-3, C_{Ph} , C_{Ar}), 128.70, 128.24 (2 d, C_{Ph}).

IR (KBr): $\nu = 1641 \text{ cm}^{-1}$, 1597, 1583, 1564, 1457, 1345, 1231, 1154, 1022, 990, 751, 732, 687, 588.

MS (EI); m/z (%): 224 (93) [M^+], 207 (100) [$\text{M}^+ - \text{OH}$], 147 (69) [$\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_5$], 119 (33) [$\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_5\text{CO}$], 105 (4) [$\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}^+$], 91 (29) [C_7H_7^+], 77 (38) [C_6H_5^+]. - Lit.^[249]

$\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_2$ (224.26)	Ber.	C 80.34	H 5.39
	Gef.	C 80.25	H 5.30

Synthese von Flavylium-tetrafluorborat (**20a-BF₄**)



Ansatz: Dclfl3a

1.20 g (5.25 mmol) Salicylidenacetophenon (**31a**) werden in 60 mL wasserfreiem Diethylether unter Stickstoff gelöst. Zu der siedenden Lösung gibt man 7.4 mL (54 mmol) ether. Tetrafluoroborsäure (54 proz.), wobei sich die Lösung rot färbt, und erhitzt 21 h unter Rückfluß. Nach dem Abkühlen filtriert man den Niederschlag unter Stickstoff ab, wäscht mit wasserfreiem Diethylether und trocknet i. Vak. Umkristallisieren aus Dichlormethan/*n*-Pentan ergibt 1.01 g (64 %) **20a-BF₄** als gelbes Pulver, Zers.-P. 100 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN , 600 MHz): $\delta = 9.50$ (d, $J_{3,4} = 9.0$ Hz, 1 H, 4-H), 8.73 (d, $J_{3,4} = 9.0$ Hz, 1 H, 3-H), 8.59 – 8.55 (m, 2 H, H_{Ph}), 8.40 – 8.37, 8.06 – 8.01 (2 m, 3 H + 1 H, H_{Ar}), 7.99 – 7.93 (m, 1 H, H_{Ph}), 7.84 – 7.78 (m, 2 H, H_{Ph}).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CD_3CN , 150 MHz): $\delta = 175.73$ (s, C-2), 156.57, 128.65, 124.90 (3 s, C-9, C-10, $\text{C}_{\text{Ph-1}}$), 157.68, 140.02, 137.51, 130.47, 130.38, , 130.21, 130.06, 119.09, 117.71 (9 d, C_{Ar} , C_{Ph}). - Lit.^[61,250]

IR (KBr): $\nu = 1620$ cm^{-1} , 1590, 1549, 1523, 1456, 1342, 1124, 1084.

MS (EI), m/z (%): 207 (100) [M^+], 178 (24).

Synthese von Flavylium-triflat (20a-OTf)

Ansatz: clf29

2.00 g (8.91 mmol) Salicylidenacetophenon (**31a**) werden unter Stickstoff in 50 mL wasserfreiem Diethylether gelöst. Man gibt in der Siedehitze 2.60 mL (29.6 mmol) Trifluormethansulfonsäure zu, wobei sich die Lösung rot färbt, erhitzt 20 h unter Rückfluß, kühlt dann auf Raumtemp. ab und filtriert den ausgefallenen Feststoff unter Stickstoff ab. Man wäscht mit wasserfreiem Diethylether und trocknet i. Vak. Nach Kristallisation aus Dichlormethan/*n*-Pentan erhält man 1.01 g (64 %) **20a-OTf** als gelbes Pulver, Zers.-P. 121 – 123 °C.

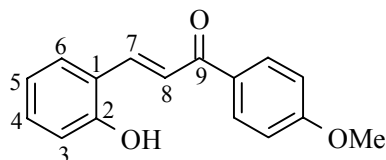
Das erhaltenen $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ist identisch mit dem von **20a-BF₄**.

Synthese von 4'-Methoxy-Kalium-salicylidenacetophenon (**30b**)^[47]

Ansatz: Dclf2b

Die Synthese erfolgt analog der Synthese von **30a**. Aus 15 g (0.10 mol) 4'-Methoxyacetophenon (**4b**), 22.0 mL (25.6 g, 0.210 mol) Salicylaldehyd (**3a**) und einer Lösung von 23.5 g (0.419 mol) Kaliumhydroxid in 20 mL Wasser erhält man nach 24 h bei Raumtemp. 22.0 g **30b** (86 %).

Synthese von 3-(2-Hydroxy-phenyl)-1-(4-methoxy-phenyl)-propenon (4'-Methoxy-salicylidenacetophenon) (**31b**)



Ansatz: Dclf4a

Die Synthese erfolgt analog der Synthese von **31a**. Aus 5.80 g (19.8 mmol) 4'-Methoxy-Kalium-salicylidenacetophenon (**30b**) erhält man 2.48 (49 %) **31b** als gelben Feststoff, Schmp. 152 – 153 °C (Lit.^[251]: 149 – 152 °C).

¹H-NMR (d₆-DMSO, 300 MHz): δ = 10.22 (s, 1 H, OH), 8.12 (AA'BB'-System, J_{A,B} = 9 Hz, 2 H, 2-H_{An}, 6-H_{An}), 8.04 (d, J = 15.7 Hz, 1 H, 8-H), 7.91 – 7.81 (m, 1 H, 3-H), 7.86 (d, J = 15.7 Hz, 1 H, 7-H), 7.27 (td, J = 7.5 Hz, J = 1.6 Hz, 1 H, 5-H), 7.09 (AA'BB'-System, J_{A,B} = 9 Hz, 2 H, 3-H_{An}, 5-H_{An}), 6.95 (d, J = 7.4 Hz, 1 H, 6-H), 6.87 (dd, J = 7.4 Hz, 1 H, 4-H), 3.87 (s, 3 H, OCH₃).

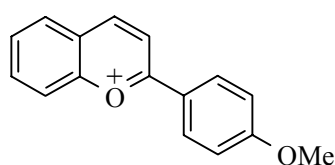
¹³C-NMR (d₆-DMSO, 75.5 MHz): δ = 187.87 (s, C-9), 163.15 (s, C_{An}-4), 157.58 (s, C-2), 138.94 (d, C-8), 131.96 (d, C-5), 130.90 (s, C_{An}-1), 130.86 (d, C_{An}-2, C_{An}-6), 128.81 (d, C-7), 121.73 (s, C-1), 120.93 (d, C-3), 119.35 (d, C-4), 116.46 (d, C-6), 114.17 (d, C_{An}-3, C_{An}-5), 55.71 (q, OCH₃).

IR (KBr): ν = 2971 cm⁻¹, 1642, 1603, 1584, 1562, 1511, 1458, 1422, 1341, 1268, 1242, 1220, 1173, 1155, 1022, 984, 839, 760, 754, 586.

MS (EI), m/z (%): 254 (26) [M^+], 237 (63) [$M^+ - OH$], 147 (1) [$M^+ - C_6H_5OCH_3$], 135 (100) [$H_3COC_6H_5CO^+$], 108 (49) [$C_6H_5COCH_3^+$], 77 (10) [$C_6H_5^+$]. - Lit.^[249]

C ₁₆ H ₁₄ O ₃ (254.29)	Ber	C 75.57	H 5.55
	Gef.	C 75.63	H 5.59

Synthese von 4'-Methoxy-flavylum-tetrafluorborat (20b-BF₄)



Ansatz: Dclf10a

Man löst 0.87 g (3.4 mmol) 4'-Methoxy-salicylidenacetophenon (**31b**) unter Stickstoff in 40 mL wasserfreiem THF. In der Siedehitze gibt man 4.8 mL (31 mmol) ether. Tetrafluoroborsäure (54 proz.) zu, wobei sich die Lösung rot färbt. Man erhitzt 18 h unter Rückfluß, kühlt auf Raumtemp. ab und filtriert den Niederschlag unter Stickstoff ab. Man wäscht mit wasserfreiem Diethylether und trocknet i. Vak. Nach Umkristallisieren aus Dichlormethan/*n*-Pentan erhält man 0.684 g (62 %) **20b**-BF₄ als orangefarbenes Pulver, Zers.-P. 170 °C.

¹H-NMR (CD₃CN, 300 MHz): δ = 9.20 (d, J = 9.2 Hz, 1 H, 4-H), 8.59 – 8.53 (AA'BB'-System, $J_{A,B}$ = 9.1 Hz, 2 H, 2-H_{An}, 6-H_{An}), 8.51 (d, J = 9.2, 1 H, 3-H), 8.26 – 8.24 (m, 3 H, H_{Ar}), 7.95 – 7.90 (m, 1 H, H_{Ar}), 7.30 (AA'BB'-System, $J_{A,B}$ = 9.0 Hz, 2 H, 3-H_{An}, 5-H_{An}), 4.03 (s, 3 H, OCH₃). - Lit.^[248,46]

¹³C-NMR (CD₃CN, 75.5 MHz): δ = 175.44, 169.10, 156.19 (3 s), 155.40, 139.30, 134.38, 130.86, 130.33 (5 d, C_{Ar}, C_{An}), 124.23, 121.26 (2 s), 119.41, 117.75, 116.89 (3 d, C_{Ar}, C_{An}), 56.89 (q, OCH₃). - Lit.^[250]

IR (KBr): ν = 1619 cm⁻¹, 1604, 1589, 1536, 1503, 1456, 1352, 1277, 1184, 1084.

MS (EI), m/z (%): 237 (100) [M^+], 222 (7) [$M^+ - CH_3$], 194 (17), 165 (9).

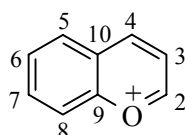
Synthese von 4'-Methoxyflavylium-triflat (20b-OTf)

Ansatz: clf32

2.00 g (7.87 mmol) 4'-Methoxy-salicylidenacetophenon (**31b**) werden unter Stickstoff in 40 mL wasserfreiem THF suspendiert. In der Siedehitze setzt man 2.0 mL (23 mmol) Trifluormethansulfonsäure zu, wobei sich die Lösung rot färbt. Man erhitzt 16 h unter Rückfluß, kühlt dann auf Raumtemp. und filtriert den Niederschlag unter Stickstoff ab. Man wäscht mit wasserfreiem Diethylether und trocknet i. Vak. Nach Umkristallisieren aus Dichlormethan/*n*-Pentan erhält man 2.04 g (67 %) **20b-OTf** als orangefarbenes Pulver, Zers.-P. 218 – 219 °C.

Das erhaltenen ¹H-NMR-Spektrum ist identisch mit dem von **20b-BF₄**.

C ₁₇ H ₁₃ F ₃ O ₅ S (386.35)	Ber.	C 52.85	H 3.39	S 8.30
	Gef.	C 52.55	H 3.41	S 8.04

9.2.2 Synthese von 1-Benzopyrylium-tetrafluoroborat (1-BF₄)

Ansatz: clf14c

Die Synthese erfolgt in Anlehnung an eine Vorschrift für das Perchlorat nach *Bouvier*^[35]. Zur Vorlage von 10.4 mL (12.2 g; 0.100 mol) Salicylaldehyd (**3a**) in 40 mL wasserfreiem Diethylether gibt man unter Schutzgas 27.4 mL (17.6 g; 0.201 mol) ether. Tetrafluoroborsäure (54 proz.), wobei sich die Mischung stark erwärmt, kühlt auf – 5 °C ab und gibt 14.2 mL (11.8 g; 0.100 mol) Acetaldehyddiethylacetal (**28**) unter Rühren portionsweise zu der dunkelroten Lösung. Man rührt noch 3-4 h in der Kälte weiter, wobei sich ein Feststoff bildet, filtriert unter Stickstoff ab, wäscht mit wasserfreiem Diethylether und trocknet im Hochvakuum. Man erhält 6.44 g (59 %) **1-BF₄** als dunkelbraunen Feststoff mit einem Zers.-P. von 205 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (d-TFA, 400 MHz): $\delta = 9.81$ (breites s, 2 H, 2-H, 4-H), 8.60 (m, 1 H, 7-H), 8.53 (d, $J = 8.1$ Hz, 1 H, 5-H), 8.45 (m, 2 H, 3-H, 8-H), 8.23 (m, 1 H, 6-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (d-TFA, 100 MHz): $\delta = 171.46$ (d, C-2), 163.36 (d), 161.39 (s, C-9), 145.02 (d), 134.24 (d), 133.60 (d), 129.18 (s, C-10), 123.30 (d), 121.71 (d).

IR (KBr): $\nu = 1624\text{ cm}^{-1}$, 1124, 1084. - Lit.^[35]

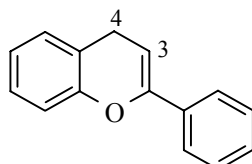
MS (70 eV), m/z (%): 150 (42) [MF^+], 149 (73) [$\text{MF}^+ - \text{H}$], 131 (100) [M^+], 103 (8) [$\text{M}^+ - \text{CO}$]. - Lit.^[252]

HRMS ($\text{C}_9\text{H}_7\text{O}$) Ber. 131.0497 Gef. 131.0496

9.2.3 Umsetzung der Flavylium-Ionen (20a,b) mit Nucleophilen

Umsetzungen mit Tributylstannan (74a)

4H-Flaven (69a)

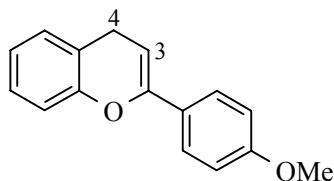


Ansatz: clf19

Zu einer Lösung von 0.54 g (1.8 mmol) **20a**-BF₄ in 10 mL wasserfreiem Dichlormethan gibt man bei – 40 °C 0.58 g (2.0 mmol) Tributylstannan (**74a**). Nach 2 min hydrolysiert man durch Zugabe von 20 mL gesätt. wäßriger Natriumhydrogencarbonat-Lösung. Man trennt die organische Phase ab, trocknet über Magnesiumsulfat, filtriert und entfernt das Lösungsmittel i. Vak. Der Rückstand wird gereinigt durch Chromatographie an neutralem Aluminiumoxid (Stufe I), Eluent: *n*-Hexan : Diethylether = 4 : 1 (v/v), und man erhält 0.25 g (65 %) **69a**, Schmp. 51 – 52 °C (Lit.^[75]: 52 – 53 °C).

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ = 7.67 – 7.64 (m, 1 H, H_{Ph}), 7.43 – 7.26 (m, 4 H, H_{Ph}), 7.16 – 6.76 (m, 4 H, H_{Ar}), 5.46 (t, *J* = 3.9 Hz, 1 H, 3-H), 3.54 (d, *J* = 4 Hz, 1 H, 4-H). - Lit.^[75]

4'-Methoxy-4H-flaven (69b)



Ansatz: clf104

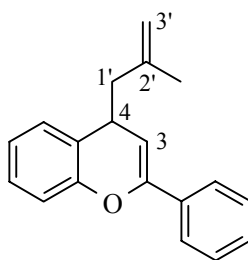
Zu einer Lösung von 0.52 g (1.4 mmol) **20b**-BF₄ in 10 mL wasserfreiem Dichlormethan gibt man unter Stickstoff bei – 40 °C 0.40 mL (0.44 g, 1.5 mmol) Tributylstannan (**74a**). Nach einer Minute hydrolysiert man durch Zugabe von 20 mL gesätt. wäßriger

Natriumhydrogencarbonat-Lösung. Man trennt die organische Phase ab, trocknet über Magnesiumsulfat, filtriert und entfernt das Lösungsmittel i. Vak. Man reinigt den Rückstand durch Chromatographie an Kieselgel, Eluent: *n*-Hexan : Diethylether = 8 : 1 (v/v), und erhält 0.23 g (70 %) **69b**.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): $\delta = 7.16 - 6.97$ (m, 4 H, H_{Ar}), 7.60 (AA'BB'-System, $J_{\text{A,B}} = 6.75$ Hz, 2 H, 2- H_{An} , 6- H_{An}), 6.90 (AA'BB'-System, $J_{\text{A,B}} = 6.90$ Hz, 2 H, 3- H_{An} , 5- H_{An}), 5.37 (t, $J = 3.8$ Hz, 1 H, 3-H), 3.82 (s, 3 H, OCH_3), 3.50 (d, $J = 3.8$ Hz, 2 H, 4-H). - Lit.^[72]

Umsetzungen mit (2-Methylallyl)-trimethylsilan (**75a**)

4-(2-Methyl-allyl)-4H-flaven (**76a**)



Ansatz: gr138, gr166

Zu 80 mg (0.28 mmol) **20a**- BF_4 gibt man eine Lösung von 0.05 mL (0.04 g, 0.3 mmol) (2-Methylallyl)-trimethylsilan (**75a**) in 3 mL wasserfreiem Dichlormethan. Man rührt 2 h bei Raumtemp., entfernt das Lösungsmittel i. Vak., reinigt den Rückstand durch Chromatographie an Kieselgel, Eluent: Chloroform, und erhält 0.07 g (98 %) **76a**.

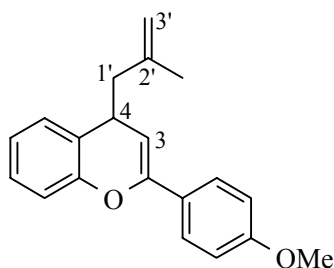
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): $\delta = 7.69 - 7.10$ (m, 5 H, H_{Ph}), 7.09 – 6.93 (m, 4 H, H_{Ar}), 5.50 (d, $J = 4$ Hz, 1 H, 3-H), 4.85 (d, $J_{\text{gem}} = 1.5$ Hz, 1 H, 3'-H), 4.70 (d, $J_{\text{gem}} = 1.5$ Hz, 1 H, 3'-H), 3.70 (scheinbares Quintett, $J = 4.7$ Hz, 1 H, 4-H), 2.45 (B-Teil eines ABX-Systems, $J_{\text{AB}} = 13.5$ Hz, $J_{\text{BX}} = 5$ Hz, 1 H, 1'- H_{B}), 2.31 (A-Teil eines ABX-Systems, $J_{\text{AB}} = 13.5$ Hz, $J_{\text{AX}} = 9.3$ Hz, $J_{\text{allyl}} = 0.8$ Hz, 1 H, 1'- H_{A}), 1.76 (s, 3 H, 2'- CH_3).

^{13}C -NMR (CDCl_3 , 100 MHz): $\delta = 151.60, 148.23, 142.26, 134.45$ (4 s), 128.25, 128.21, 124.63 (3 d, C_{Ph}), 128.32, 127.33, 123.16, 116.44 (4 d, C_{Ar}), 113.16 (t, C-3'), 100.12 (d, C-3), 48.43 (t, C-1'), 32.57 (d, C-4), 22.59 (q, CH_3 -2').

IR (KBr): $\nu = 3070 \text{ cm}^{-1}, 3037, 2968, 2928, 1646, 1584, 1487, 1456, 1449, 1235, 1114, 1045, 757, 694$.

MS (EI), m/z (%): 262 (8) [M^+], 207 (100) [$\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_7$], 178 (26).

2-(4-Methoxy-phenyl)-4-(2-methyl-allyl)-4*H*-flaven (**76b**)



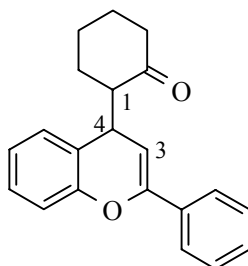
Ansatz: gr167

Zu 0.25 g (0.80 mmol) **20b**- BF_4 gibt man eine Lösung von 0.15 mL (0.11 g, 0.85 mmol) (2-Methylallyl)-trimethylsilan (**75a**) in 5 mL wasserfreiem Dichlormethan. Man rührt 2 h bei Raumtemp., entfernt dann das Lösungsmittel i. Vak., reinigt den Rückstand durch Chromatographie an Kieselgel, Eluent: Chloroform, und erhält 0.08 g (36 %) **76b**.

^1H -NMR (CDCl_3 , 200 MHz): $\delta = 7.62$ (AA'BB'-System, $J_{\text{A,B}} = 9 \text{ Hz}$, 2 H, 2- H_{An} , 6- H_{An}), 7.24 – 7.02 (m, 4 H, H_{Ar}), 6.91 (AA'BB'-System, $J_{\text{A,B}} = 9 \text{ Hz}$, 3- H_{An} , 5- H_{An}), 5.40 (d, $J = 4 \text{ Hz}$, 1 H, 3-H), 4.86 (m, 1 H, 3'-H), 4.72 (m, 1 H, 3'-H), 3.82 (s, 3 H, OMe), 3.66 – 3.80 (m, 1 H, 4-H), 2.60 – 2.26 (2 H, 1'-H), 1.81 (s, 3 H, 2'- CH_3).

Umsetzung mit 1-(Trimethylsiloxy)-cyclohexen (**43a**)

2-(-4*H*-flaven-4-yl)-cyclohexanon (**77,77'**)



Ansatz: gr67

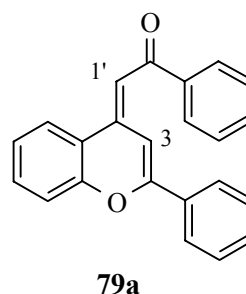
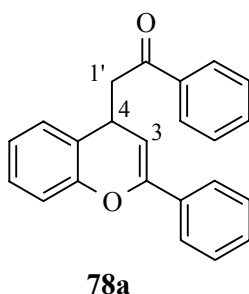
Zu 0.82 g (2.8 mmol) **20a**-BF₄ in 15 mL wasserfreiem Dichlormethan gibt man 0.58 mL (0.52 g, 3.0 mmol) 1-(Trimethylsiloxy)-cyclohexen (**43a**), rührt 20 min bei Raumtemp. und entfernt das Lösungsmittel i. Vak. Man reinigt den Rückstand durch Chromatographie an Kieselgel, Eluent: Chloroform, und erhält 0.09 g (11 %) **77,77'**. Daneben isoliert man noch 0.12 g (21 %) 4*H*-Flaven (**69a**).

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ = 7.70 – 7.58, 7.42 – 7.28, 7.21 – 7.13, 7.09 – 6.98, 6.91 – 6.85 (5 m, 2 × 9 H, H_{Ar}), 5.60 (d, *J* = 4.9 Hz, 2 H, 3-H), 4.35 (dd, *J* = 4.9 Hz, 4-H), 3.02 (m), 2.62 – 2.52 (m, 2 × 1 H, 1'-H), 2.48 – 1.91, 1.90 – 1.34 (2 m, 2 × 8 H, H_{Cyclohexyl}).

¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz): δ = 211.40 (C=O), 153.04, 152.73, 149.76, 144.74, 141.95, 134.12, 129.91 (7 s), 128.35, 128.32, 128.25, 128.21, 128.09, 127.58, 127.50, 127.30, 126.42, 125.75, 124.52, 123.54 (12 d, C_{Ar}), 122.54 (s), 120.34, 116.39, 115.90 (3 d, C_{Ar}), 108.94 (s), 97.83 (d, C-3), 58.29 (d), 42.23, 34.06 (t, C_{Cyclohexyl}), 33.89 (d), 33.63 (d, C-4), 27.69, 27.12, 26.52, 26.49, 24.85, 22.81, 22.56 (7 t, C_{Cyclohexyl}).

Umsetzungen mit 1-Phenyl-1-(trimethylsiloxy)-ethen (**43b**)

1-Phenyl-2-(4*H*-flaven-4-yl)-ethanon (4-Phenacylflaven, **78a**) und 1-Phenyl-2-(4*H*-flaven-4-yliden)-ethanon (4-Phenacylidenflaven, **79a**)



Ansatz: *gr124*, *Dclfl7g*, *clf242*

Zu 0.22 g (0.78 mmol) **20a**-BF₄ gibt man eine Lösung von 0.23 mL (0.22 g, 1.1 mmol) 1-Phenyl-1-(trimethylsiloxy)-ethen (**43b**) in 10 mL Dichlormethan. Man rührt 2 h bei Raumtemp., entfernt das Lösungsmittel i. Vak., reinigt den Rückstand durch Chromatographie an Kieselgel, Eluent: Chloroform, und erhält 0.03 g (13 %) **78a** und 0.12 g (50 %) **79a**.

78a: ¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ = 7.57 – 7.02 (m, 14 H, H_{Ar}, H_{Ph}), 5.70 (d, *J* = 4.9 Hz, 1 H, 3-H), 4.35 (scheinbares Quintett, *J* = 4.7 Hz, 1 H, 4-H), 3.42 (B-Teil eines ABX-Systems, *J*_{AB} = 17.2 Hz, *J*_{BX} = 8.8 Hz, 1 H, 1'-H_B), 3.34 (A-Teil eines ABX-Systems, *J*_{AB} = 17.2 Hz, *J*_{AX} = 4.7 Hz, 1 H, 1'-H_A).

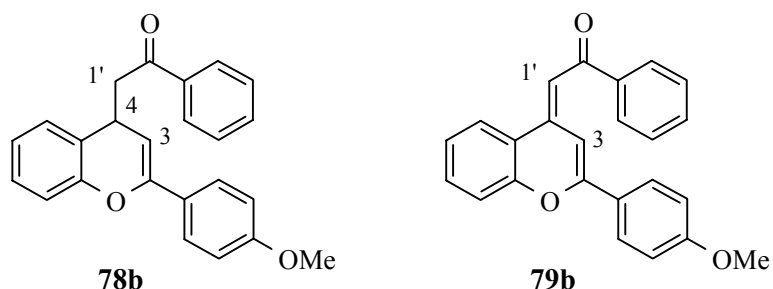
MS (EI), *m/z* (%): 326 (16) [M⁺], 325 (16) [M⁺ – H], 324 (55) [M⁺ – 2 H], 207 (100) [M⁺ – CH₂COPh], 105 (13) [PhCO⁺], 77 (7) [C₆H₅].

79a: ¹H-NMR (CDCl₃, 200 MHz): δ = 8.95 (s, 1'-H), 8.08 – 7.96 (m, 4 H, H_{Ph}), 7.62 – 7.28 (m, 10 H, H_{Ar}, H_{Ph}), 7.15 (s, 1 H, 3-H).

MS (EI), *m/z* (%): 324 (100) [M⁺], 323 (44) [M⁺ – H], 247 (70) [M⁺ – C₆H₅].

2-[2-(4-Methoxy-phenyl)-4*H*-flaven-4-yl]-1-phenyl-ethanon (4'-Methoxy-4-phenacyl-flaven, **78b**) und 2-[2-(4-Methoxy-phenyl)-4*H*-flaven-4-yliden]-1-phenyl-ethanon (4'-Methoxy-4-phenacylidenflaven, **79b**)

Ansatz: clf244



Methode A: Zu einer Lösung von 0.305 g (1.59 mmol) 1-Phenyl-1-(trimethylsiloxy)-ethen (**43a**) in 5 mL Dichlormethan gibt man unter Stickstoff über 10 min eine Lösung von 0.163 g (0.503 mmol) **20b**-BF₄ in 10 mL wasserfreiem Dichlormethan. Man rührt 22 h bei Raumtemp., entfernt das Lösungsmittel i. Vak., reinigt den Rückstand durch Chromatographie an neutralem Aluminiumoxid (Stufe I), Eluent: *n*-Hexan : Diethylether = 2 : 1 (v/v), und erhält 73.3 mg gelbes Öl, das neben **78b** noch Acetophenon enthält. Aus dem ¹H-NMR-Spektrum berechnet man eine Ausbeute von 30 % an **78b**. Weiterhin erhält man 43.4 mg gelbes Öl, das neben **79b** ebenfalls noch Acetophenon enthält. Hier ermittelt man aus dem ¹H-NMR-Spektrum eine Ausbeute von 18 % an **79b**.

78b: ¹H-NMR (CDCl₃, 200 MHz): δ = 7.90 – 6.80 (m, 13 H, H_{Ar}, H_{Ph}), 5.56 (d, *J* = 4.9 Hz, 1 H, 3-H), 4.31 (scheinbares Quintett, *J* = 4.9 Hz, 1 H, 4-H), 3.79 (s, 3 H, OMe), 3.46 – 3.24 (m, 2 H, 1'-H).

MS (EI), *m/z* (%): 356 (3) [M⁺], 237 (100) [M⁺ – CH₂COPh].

79b: ¹H-NMR (CDCl₃, 200 MHz): δ = 8.89 (s, 1 H, 1'-H), 8.05 – 7.93 (m, 5 H, H_{Ar}, H_{Ph}), 7.53 – 7.26 (m, 7 H, H_{Ar}, H_{Ph}), 7.10 (s, 1 H, 3-H), 6.99 (AA'BB'-System, *J*_{A,B} = 9 Hz, 2 H, 3'-H, 5'-H), 3.86 (s, 3 H, OMe).

MS (EI), *m/z* (%): 354 (100) [M⁺], 353 (40) [M⁺ – H], 277 (58) [M⁺ – C₆H₅].

Ansatz: gr182

Methode B: Zu 0.30 g (1.1 mmol) **20b**-BF₄ gibt man unter Stickstoff eine Lösung von 0.23 mL (0.21 g, 1.1 mmol) 1-Phenyl-1-(trimethylsiloxy)-ethen (**43b**). Man rührt 2 h bei Raumtemp., entfernt das Lösungsmittel i. Vak., reinigt den Rückstand durch Chromatographie an Kieselgel, Eluent: Chloroform, und erhält 0.12 g (37 %) **79b** mit einem Schmp. von 138 – 140 °C.

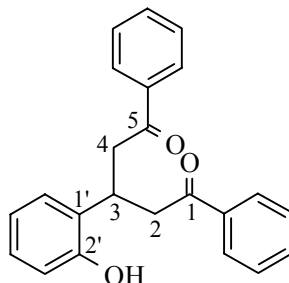
C ₂₄ H ₁₈ O ₃ (354.41)	Ber.	C 81.35	H 5.08
	Gef.	C 81.43	H 5.06

Umsetzung mit 3-Methylanisol (81)

Ansatz: gr181

Zu einer Lösung von 0.13 mL (0.13 g, 1.0 mmol) 3-Methylanisol (**81**) in 3 mL wasserfreiem Dimethylsulfoxid gibt man unter Stickstoff 0.27 g (0.92 mmol) **20a**-BF₄. Man rührt 18 h bei Raumtemp., gießt auf 200 mL Wasser und extrahiert die Mischung mit 100 mL Ethylacetat. Die organische Phase wird abgetrennt, über Calciumchlorid getrocknet und i. Vak. vom Lösungsmittel befreit. Man reinigt den Rückstand durch Chromatographie an Kieselgel, Eluent: Chloroform, und erhält 0.12 g eines Gemisches aus 4*H*-Flaven (**69a**) und 3-Methylanisol (**81**) im Verhältnis 2.93 : 1, das nicht weiter getrennt wurde.

9.2.4 Synthese von 1,5-Diphenyl-3-(2-hydroxyphenyl)-pentan-1,5-dion (2-Oxybenzaldiacetophenon) (80)



Ansatz: clf1, clf2, clf3

Zu einer Mischung von 6.5 mL (7.5 g, 0.062 mol) Salicylaldehyd (**3a**) und 14.0 mL (14.4 g, 0.106 mol) Acetophenon (**4a**) in 40 mL Ethanol gibt man eine wäßrige Lösung von 16 g Natriumhydroxid in 20 mL Wasser, wobei sich die Mischung stark erwärmt. Man rührt 24 h bei Raumtemp. und gießt die Mischung nach dem Abkühlen in 600 mL Wasser. Der rote Niederschlag wird abgetrennt, und durch Umkristallisation aus Ethanol/Wasser erhält man 8.76 g (42 %) **80** als farblose Nadeln, Schmp. 124 – 125 °C (Lit.^[85]: 131 °C).

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ = 8.03 – 7.32 (m, 10 H, H_{Ph}), 7.23 – 6.84 (m, 4 H, H_{Ar}), 4.30 (scheinbares Quintett, J = 6.7 Hz, 1 H, 3-H), 3.56 (B-Teil eines ABX-Systems, J_{AB} = 17.6 Hz, J_{BX} = 6.5 Hz, 2 H, 2-H_B, 4-H_B), 3.45 (A-Teil eines ABX-Systems, J_{AB} = 17.6 Hz, J_{AX} = 7.1 Hz, 2 H, 2-H_A, 4-H_A).

¹³C-NMR (CDCl₃, 75 MHz): δ = 199.88 (s, C-1, C-5), 154.00 (s, C-2'), 136.34 (s, C_{Ph}-1), 133.40 (d, C_{Ph}-4), 130.89 (s, C-1'), 128.56, 128.18 (2 d, C_{Ph}), 127.84, 127.35, 120.96, 118.00 (4 d, C_{Ar}), 44.65 (t, C-2, C-4), 29.03 (d, C-3).

IR (KBr): ν = 3302 cm⁻¹, 1683, 1654, 1596, 1580, 1449, 1360, 1274, 1214, 755, 688.

MS (70 eV), m/z (%): 344 (0.3) [M⁺], 208 (16) [M⁺ – C₈H₆O], 207 (100) [M⁺ – C₈H₇O], 105 (37) [C₆H₅CO⁺], 77 (16) [C₆H₅⁺].

C ₂₃ H ₂₀ O ₃ (344.41)	Ber.	C 80.21	H 5.85
	Gef.	C 80.25	H 5.87

Cyclisierung von 2-Oxybenzaldiacetophenon (80) in Essigsäure:

Man löst 0.91 g (2.6 mmol) **80** in 9 mL Essigsäure und erhitzt 1 h zum Rückfluß. Man gießt die Mischung auf 200 mL Wasser und extrahiert mit 1 L Chloroform. Die organische Phase wird über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der Rückstand wird gereinigt durch Chromatographie an Kieselgel, Eluent: Chloroform, und man erhält 40 mg (5 %) *4H*-Phenacylflaven (**78a**) und 0.25 g (29 %) *4H*-Phenacylidenflaven (**79a**). Weiterhin isoliert man 0.19 g (7 %) *4H*-Flaven (**69a**), 30 mg (5 %) 1,3-Diphenylpropanon und Spuren von Acetophenon (**4a**).

9.2.5 Versuche zur Umsetzung von 1-Benzopyrylium-tetrafluoroborat (1-BF₄) mit Nucleophilen

Allgemeine Arbeitsvorschrift (AAV 1):

In einem ausgeheizten und mit Stickstoff gespülten Schlenkkolben legt man eine Lösung des einen Reaktionspartners vor. Dann tropft man eine Lösung des zweiten Reaktionspartners zu und rührt bei der angegebenen Temperatur. Anschließend hydrolysiert man die entstandene Lewissäure, trennt die organische Phase ab und extrahiert die wäßrige Phase. Die vereinigten organischen Extrakte werden über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und i. Vak. vom Lösungsmittel befreit.

Umsetzungen mit Allyltrimethylsilan (47a)

Ansatz: clf37

Vorlage: 0.54 g (2.5 mmol) 1-BF₄ in 20 mL Dichlormethan

Zugabe: 0.34 g (3.0 mmol) 47a über 1 min

Temperatur: Raumtemp.

Zeit: 40 min

Hydrolyse: 20 mL gesätt. wäßrige Natriumhydrogencarbonat-Lösung

Produkt: 0.33 g rotes Öl

Ansatz: clf39

Vorlage: 0.14 g (1.3 mmol) 47a in 10 mL Dichlormethan

Zugabe: 0.22 g (0.99 mmol) 1-BF₄ in 40 mL Dichlormethan über 2 h

Temperatur: Raumtemp.

Zeit: 2 h

Hydrolyse: 30 mL 2N Ammoniak

Produkt: 0.35 g rotes Öl

Ansatz: clf67

Vorlage: 0.72 g (6.3 mmol) **47a** in 5 mL Dichlormethan
Zugabe: 0.50 g (2.3 mmol) **1-BF₄** in 20 mL Dichlormethan über 2 h
Temperatur: Raumtemp.
Zeit: 220 min
Hydrolyse: 20 mL gesätt. wäßrige Natriumhydrogencarbonat-Lösung
Produkt: 0.25 g rosafarbener Feststoff

Ansatz: clf97

Vorlage: 0.23 g (1.0 mmol) **1-BF₄** in 10 mL Acetonitril
Zugabe: 0.18 g (1.6 mmol) **47a** über 1 min
Temperatur: Raumtemp.
Zeit: 10 min
Hydrolyse: keine; Lösungsmittel i. Vak. entfernen
Produkt: rotes Öl

Umsetzungen mit Triphenylsilan (74c)

Ansatz: clf 55

Vorlage: 0.49 g (2.3 mmol) **1-BF₄** in 10 mL Dichlormethan
Zugabe: 0.65 g (2.5 mmol) **74c** in 20 mL Dichlormethan über 2 h
Temperatur: Raumtemp.
Zeit: 20 h
Hydrolyse: 20 mL gesätt. wäßrige Natriumhydrogencarbonat-Lösung
Produkt: 0.88 g rotes Öl

Ansatz: clf70

Vorlage: 1.38 g (5.31 mmol) **74c** in 5 mL Dichlormethan

Zugabe: 0.54 g (2.5 mmol) **1-BF₄** in 20 mL Acetonitril über 2 h

Temperatur: Raumtemp.

Zeit: 3 h

Hydrolyse: 20 mL gesätt. wäßrige Natriumhydrogencarbonat-Lösung

Produkt: 1.57 g rotes Öl

2.3 Umsetzungen mit Tributylsilan (**74b**)

Ansatz: clf 35

Vorlage: 0.53 g (2.4 mmol) **1-BF₄** in 10 mL Acetonitril

Zugabe: 0.54 g (2.7 mmol) **74b** über 1 min

Temperatur: – 10 °C für 10 min

Zeit: Raumtemp. für 50 min

Hydrolyse: 15 mL gesätt. wäßrige Natriumhydrogencarbonat-Lösung

Produkt: 1.37 g rotes Öl

Ansatz: clf47

Vorlage: 0.50 g (2.3 mmol) **1-BF₄** in 20 mL Dichlormethan

Zugabe: 0.83 g (4.2 mmol) **74b** über 1 min

Temperatur: Raumtemp.

Zeit: 5 min

Hydrolyse: keine; Lösungsmittel i. Vak. entfernen

Produkt: 1.42 g rotes Öl

Ansatz: clf 77

Vorlage: 0.51 g (2.3 mmol) **1**-BF₄ in 20 mL Acetonitril

Zugabe: 0.93 g (4.7 mmol) **74b** über 1 min

Temperatur: Raumtemp.

Zeit: 120 min

Hydrolyse: 20 mL 2N Salzsäure

Produkt: 1.49 g rotes Öl

Umsetzung mit Natriumborhydrid

Ansatz: clf36, clf57, clf74

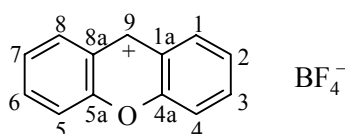
Zu einer Vorlage von 0.67 g (18 mmol) Natriumborhydrid in 20 mL wasserfreiem THF gibt man portionsweise unter Stickstoff 0.95 g (4.4 mmol) **1**-BF₄. Nach Beendigung der Gasentwicklung gießt man die orangefarbene Mischung auf 100 g Eis/5 mL konz. Salzsäure, trennt die organische Phase ab und extrahiert die wäßrige Phase dreimal mit je 50 mL Diethylether. Die vereinigten Extrakte werden mit 100 mL Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und filtriert. Man entfernt das Lösungsmittel i. Vak.

Bereits das NMR-Spektrum des Rohprodukts zeigt nicht die gewünschte Substanz; der hier erhaltenen cremefarbenen Feststoff läßt sich nicht weiter bearbeiten und ist anhand des NMR-Spektrums nicht zu identifizieren.

9.3 Xanthylium-Salze

9.3.1 Synthese von Xanthylium-Salzen

Synthese von Xanthylium-tetrafluoroborat (**92a**-BF₄)



Ansatz: *clf23*, *clf24*

Die Synthese erfolgt nach einer abgewandelten Vorschrift von *Bonthorne*^[123]. Zu einer Vorlage von 2.79 g (15.3 mmol) Xanthen (**93a**) in 75 mL wasserfreiem Dichlormethan gibt man 4.07 g (14.9 mmol) Tritylium-tetrafluoroborat **94**-BF₄. Man erhitzt die Mischung 24 h unter Rückfluß, filtriert den Feststoff unter Stickstoff ab, wäscht mit *n*-Pentan und trocknet i. Vak. Man erhält 2.20 g (55 %) **92a**-BF₄ als gelbes Pulver, Zers.-P.: 180 – 181 °C (Lit.^[129]: 179 °C).

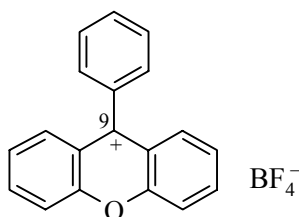
¹H-NMR (d-TFA, 300 MHz): δ = 10.35 (s, 1 H, 9-H), 8.72 (m, 2 H, 1-H, 8-H), 8.68 (m, 2 H, 2-H, 7-H), 8.46 (m, 2 H, 4-H, 5-H), 8.18 (m, 2 H, 3-H, 6-H). – Lit.^[253,254]

¹³C-NMR (d-TFA, 75 MHz): δ = 165.6 (d, C-9), 161.4 (s, C-4a, C-5a), 147.9 (d, C-3, C-6), 135.1 (d, C-1, C-8), 131.9 (d, C-2, C-7), 126.6 (s, C-1a, C-8a), 121.3 (d, C-4, C-5). – Lit.^[254]

IR (KBr): ν = 1607 cm⁻¹, 1534, 1483, 1459, 1144, 1123, 1083, 1054, 757.

MS (70 eV), *m/z* (%): 199 (91) [M⁺+ F], 181 (100) [M⁺].

HRMS (C₁₃H₉O) Ber. 181.0653 Gef. 181.0654

Synthese von 9-Phenylxanthylium-tetrafluoroborat (**92b-BF₄**)

Ansatz: *clf72*, *clfTH 1*

6.99 g (25.4 mmol) 9-Phenyl-9-xanthenol (**95**) werden in 50 mL Propionsäureanhydrid bei 60 °C unter Stickstoff gelöst und 8 mL ether. Tetrafluorborsäure (54 proz.) zugespritzt. Dabei färbt sich die Lösung erst gelb, dann fällt ein gelber Niederschlag aus. Man läßt noch 15 min rühren, kühlt auf Raumtemp. ab und gibt dann ca. 30 mL wasserfreien Diethylether zu, bis nichts mehr ausfällt. Man filtriert unter Stickstoff ab, trocknet i. Vak. und erhält nach Kristallisation aus Dichlormethan/*n*-Pentan 7.64 g (87 %) **92b-BF₄** als gelbes Pulver, Schmp.: 238 – 240 °C.

¹H-NMR (CD₃CN, 300 MHz): δ = 8.63 – 8.57 (m, 2 H, H_{Ar}), 8.43 – 8.39 (m, 2 H, H_{Ar}), 8.20 – 8.10 (m, 2 H, H_{Ar}), 8.01 – 7.95 (m, 2 H, H_{Ar}), 7.93 – 7.80 (m, 3 H, H_{Ph}), 7.72 – 7.68 (m, 2 H, H_{Ph}). - Lit.^[123]

¹³C-NMR (CD₃CN, 75 MHz): δ = 176.31 (s, C-9), 159.62 (s, C_{Ph}-1), 131.94 (s, C_{Ar}), 125.03 (s, C_{Ar}), 145.49, 132.87, 131.51, 130.99, 130.09, 120.69 (6 d, C_{aromat.}, C_{Ph}), 133.28 (C_{Ph}-4). - Lit.^[123]

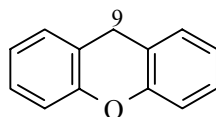
IR (KBr): ν = 3429 cm⁻¹, 3057, 2925, 2854, 1624, 1599, 1578, 1539, 1508, 1373, 1122, 1084, 1058, 756.

MS (70 eV), *m/z* (%): 257 (100) [M⁺], 181 (24) [M⁺ – Ph].

C ₁₉ H ₁₃ OBF ₄ (344.12)	Ber.	C 66.32	H 3.81
	Gef.	C 66.17	H 3.80

9.3.2 Umsetzungen von Xanthylium-tetrafluorborat mit Nucleophilen

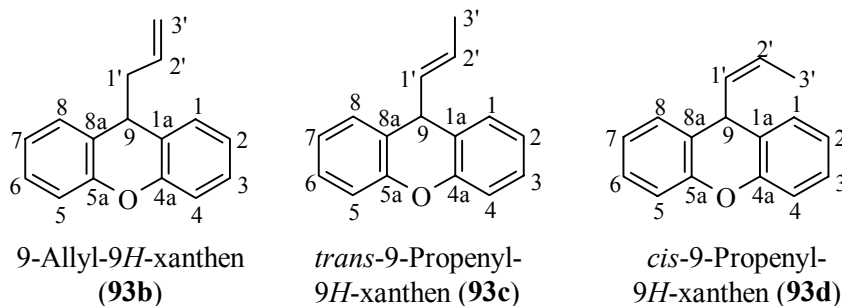
Umsetzung mit Tributylsilan (**74b**)



Ansatz: clf30

Unter Stickstoffatmosphäre wird eine Suspension von 0.51 g (1.9 mmol) Xanthylium-tetrafluorborat (**92a**-BF₄) in 10 mL wasserfreiem Dichlormethan/5 mL wasserfreiem Acetonitril auf – 40 °C gekühlt. Man gibt 0.60 mL (0.77 g, 3.8 mmol) Tributylsilan (**74b**) zu und läßt 3 min rühren. Die Mischung wird dunkelrot und klar. Man entfernt die Kühlung, läßt weitere 5 min rühren und hydrolysiert dann durch Zugabe von 10 mL gesätt. wäßriger Natriumhydrogencarbonat-Lösung. Die organische Phase wird abgetrennt, über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Die Reinigung erfolgt durch Kurzweg-Destillation. Man erhält als erste Fraktion überschüssiges Nucleophil ($p = 5.5 \times 10^{-2}$ mbar, $T_{\text{Bad}} = 100$ °C) und als zweite Fraktion 0.22 g (62 %) Xanthen (**93a**) ($p = 5 \times 10^{-3}$ mbar, $T_{\text{Bad}} = 200$ °C) als farblose Kristalle, Schmp.: 100 – 101 °C; GC-Reinheit: 100 % (Lit.^[255]: 101 °C).

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): $\delta = 6.98 - 7.22$ (m, 8 H, H_{aromat.}), 4.03 (s, 2 H, 9-H).

Umsetzung mit Allyltrimethylsilan (**47a**)

Ansatz: clf31, clf42, clf224

Unter einer Stickstoffatmosphäre gibt man zu einer Suspension von 2.02 g (7.51 mmol) Xanthylium-tetrafluoroborat (**92a**-BF₄) in 30 mL wasserfreiem Dichlormethan/10 mL wasserfreiem Acetonitril bei Raumtemp. 1.56 mL (1.12 g; 9.77 mmol) Allyltrimethylsilan (**47a**). Die Mischung wird klar und dunkelbraun. Man rührt 5 min und hydrolysiert durch Zugabe von 40 mL gesätt. wäßriger Natriumhydrogencarbonat-Lösung, trennt die organische Phase ab und extrahiert die wäßrige Phase mit 20 mL Dichlormethan. Die vereinigten Extrakte werden über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert, und das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt. Als Rohprodukt erhält man ein grünes Öl, das durch Chromatographie an neutralem Aluminiumoxid (Stufe I), Eluent: *n*-Hexan : Essigester = 20 : 1 (v/v), gereinigt wird.

Man erhält eine Fraktion von 0.90 g (54 %, R_f = 0.69), die nach GC-Analyse jedoch aus drei Komponenten besteht, davon sind 79 % das erwartete Produkt **93b**, der Rest sind vermutlich die innenständigen Alkene (11.6 % *trans* **93c**, 9.4 % *cis* **93d**), die aber nur zum Teil im NMR-Spektrum nachweisbar sind. Daneben wird in der zweiten Fraktion (0.14 g) noch Xanthen **93a** isoliert, das jedoch vermutlich mit einem der Umlagerungsprodukte **93c,d** verunreinigt ist.

93b:

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ = 7.40 – 6.97 (m, H_{aromat.}), 6.56 – 5.69 (m, 2'-H), 4.93 – 4.76 (m, 3'-H), 4.03 (m, 9-H), 2.49 – 2.44 (m, 1'-H).

$^{13}\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 75 MHz): $\delta = 152.2$ (s, C_{Ar}), 134.5 (d, C-2'), 124.7 (s, C_{Ar}), 117.6 (t, C-3'), 127.6, 128.7, 123.0, 116.3 (4 d, C_{Ar}), 45.2 (t, C-1'), 39.3 (d, C-9).

93c,d:

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz): $\delta = 7.40 - 6.97$ (m, H_{Ar}), 5.41 – 5.32 (m, 2'-H), 4.03 (m, 9-H), 2.73 (dt, ?).

$^{13}\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 75 MHz): $\delta = 151.94$, 151.66 (2 s), 133.91, 128.86, 127.59, 127.50, 126.78, 122.91, 122.83 (7 d), 120.53 (s), 117.86 (t, Xanthen?), 116.43, 116.21, 47.94 (3 d), 27.85 (t).

Produktgemisch (**93b-d**):

MS (70 eV), m/z (%): 222 (<1) [M^+], 221 (4) [$\text{M}^+ - \text{H}$], 181 (100) [$\text{M}^+ - \text{C}_3\text{H}_5$].

HRMS($\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{O}^+$) Ber. 221.0966 Gef. 221.0955

Umsetzung mit Allyltributylsilan (47a) im NMR-Rohr:

Ansatz: clfR25, clfR26, clfR34

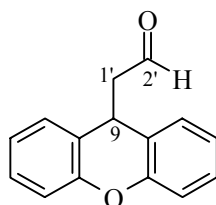
Zu einer Lösung von 53 mg (0.20 mmol) Xanthylium-tetrafluoroborat (**92a-BF₄**) in 0.8 mL deuteriertem Acetonitril gibt man 30 μL (0.022 g; 0.19 mmol) Allyltrimethylsilan (**47a**). Die Reaktion ist nach 20 min vollständig, und es ist sowohl **93b** wie auch **93c** im NMR eindeutig zu identifizieren. Da sich der Anteil an **93c** mit der Zeit nicht ändert, handelt es sich nicht um ein Folgeprodukt.

Umsetzung mit Allyltributylstannan (**47b**) im NMR-Rohr:

Ansatz: clfR35

Zu einer Lösung von 86 mg (0.25 mmol) Xanthylium-tetrafluoroborat (**92a**-BF₄) in 0.8 mL deuteriertem Acetonitril gibt man 70 μ L (0.075 g; 0.23 mmol) Allyltributylstannan (**47b**). Die Reaktion ist nach 20 min vollständig, und es ist sowohl **93b** wie auch **93c** im NMR eindeutig zu identifizieren.

Umsetzung mit Triisopropylsiloxy-ethen (**43c**)



(9H-Xanthen-9-yl)-acetaldehyd (**97a**)

Ansatz: clf82, clf269

Unter Stickstoffatmosphäre gibt man zu einer Vorlage von 4.32 g (21.6 mmol) Triisopropylsiloxy-ethen (**43c**) in 5 mL wasserfreiem Acetonitril über 2 h eine Lösung von 0.385 g (1.44 mmol) Xanthylium-tetrafluoroborat (**92a**-BF₄) in 10 mL wasserfreiem Acetonitril. Die Lösung bleibt anfangs farblos, färbt sich dann langsam gelblich, später rot. Man rührt noch 1 h bei Raumtemp., wobei die Lösung nach rosé übergeht, entfernt dann das Lösungsmittel i. Vak und nimmt den Rückstand mit 20 mL Dichlormethan auf. Man setzt 20 mL 2N Salzsäure zu, wobei die Lösung nach grüngelb übergeht, trennt die organische Phase ab und extrahiert die wäßrige Phase mit 10 mL Dichlormethan. Die vereinigten organischen Extrakte werden mit 10 mL gesätt. wäßriger Natriumhydrogencarbonat-Lösung und 10 mL dest. Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und filtriert. Man entfernt das Lösungsmittel i. Vak. In einer nachfolgenden Kurzwegdestillation ($p = 1.4 \times 10^{-1}$ mbar, $T = 70$ °C) gelingt es nicht, das enthaltene Siloxan vollständig abzutrennen, da das Produkt beginnt, sich orange zu verfärben (Zersetzung ?). Man erhält daher 0.612 g **97a**, das mit Siloxan (Menge nicht bestimmbar) verunreinigt ist.

Auch gelingt weder eine Reinigung über das Bisulfidaddukt noch durch Chromatographie.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz): $\delta = 9.71$ (t, $J = 1.6$ Hz, 1 H, 2'-H), 7.27 – 7.16 (m, 4 H, $\text{H}_{\text{aromat.}}$), 7.14 – 7.04 (m, 4 H, $\text{H}_{\text{aromat.}}$), 4.65 (t, $J = 6.3$ Hz, 1 H, 9-H), 2.87 (dd, $J_{1',9} = 1.6$ Hz, $J_{1',2'} = 6.3$ Hz, 2 H, 1'-H), weiterhin 1.05 (br s, Siloxan ?).

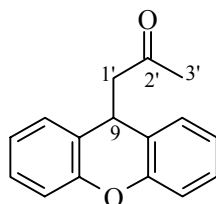
$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 75 MHz): $\delta = 200.36$ (d, C-2'), 152.15, 124.28 (2 s, C_{Ar}), 128.52, 128.15, 123.58, 116.74 (4 d, C_{Ar}), 54.25 (t, C-1'), 33.44 (d, C-9), weiterhin 18.06, 17.82, 17.69, 12.97, 12.51, 12.30 (6 d/q, Siloxan ?).

IR (KBr): $\nu = 2944$ cm^{-1} , 2892, 2867, 1723, 1480, 1459, 1316, 1255, 884, 831, 755, 687.

MS (70 eV), m/z (%): 244 (4) [M^+], 196 (4) [$\text{M}^+ - \text{CO}$], 181 (100) [$\text{M}^+ - \text{CH}_2\text{CHO}$].

HRMS($\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_2$) Ber. 224.0837 Gef. 224.0839

Umsetzung mit 2-(Trimethylsiloxy)-propen (**43d**)



1-(9H-Xanthen-9-yl)-ethanon (**97b**)

Ansatz: clf61, clf268

Zu einer Suspension von 0.15 g (0.56 mmol) Xanthylium-tetrafluoroborat (**92a-BF₄**) in 10 mL wasserfreiem Dichlormethan gibt man unter Stickstoffatmosphäre bei Raumtemp. 0.12 mL (0.094 g, 0.72 mmol) 2-(Trimethylsiloxy)-propen (**43d**). Man rührt 3 h bei Raumtemp. und hydrolysiert dann durch Zugabe von 20 mL gesätt. wäßriger Natriumhydrogencarbonat-Lösung (15 min). Man trennt die organische Phase ab, extrahiert die wäßrige Phase mit 10 mL Dichlormethan, trocknet die vereinigten Extrakte über Magnesiumsulfat, filtriert und entfernt das Lösungsmittel i. Vak. Man erhält als Rohprodukt 0.12 g eines gelben Feststoffs. Kristallisation aus Diethylether/*n*-Pentan ergibt 0.07 g (52 %) **97b** als farblosen Feststoff, Schmp.: 100 – 101 °C (Lit.^[256]: 101 – 102 °C).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz): $\delta = 7.26 - 7.17$ (m, 4 H, H_{Ar}), $7.10 - 7.00$ (m, 4 H, H_{Ar}), 4.60 (t, $J = 6.6$ Hz, 1 H, 9-H), 2.79 (d, $J = 6.6$ Hz, 2 H, $1'$ -H), 1.95 (s, 3 H, $3'$ -H). - Lit.^[257]

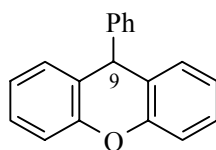
$\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_2$ (238.29)	Ber.	C 80.65	H 5.92
	Gef.	C 80.56	H 5.94

9.3.3 Umsetzungen von 9-Phenylxanthylium-tetrafluoroborat mit Nucleophilen

Allgemeine Arbeitsvorschrift AAV (AAV 2)

Unter Rühren und Stickstoffatmosphäre wird das Nucleophil (1 bis 2 Äquivalente) langsam zu einer Lösung von ca. 1 mmol 9-Phenylxanthylium-tetrafluoroborat (**92b**- BF_4) in 10 mL Dichlormethan (bei den Umsetzungen mit 2-Methyl-furan (**109a**) und 2-Methyl-thiophen (**109b**) jeweils 20 mL) gegeben. Das Reaktionsgemisch wird bei Raumtemp. gerührt, das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der Rückstand durch Kurzweg-Destillation oder, sofern nichts anderes angegeben, durch Chromatographie an neutralem Aluminiumoxid (Stufe I) gereinigt.

Umsetzung mit Hydridendonatoren



9-Phenylxanthen (**108a**)

mit Tributylstannan (74a)

Ansatz: clf101, *clfTH4*

0.34 g (1.00 mmol) 9-Phenylxanthylium-tetrafluoroborat (**92b**- BF_4)

0.29 ml (0.32 g, 1.1 mmol) Tributylstannan (**74a**)

Reaktionszeit: 1 h

Nach Chromatographie, Eluent: *n*-Hexan : Diethylether = 20 : 1 (v/v), erhält man 0.22 g (85 %) **108a** ($R_f = 0.75$) als farblosen Feststoff, Schmp.: 145 – 146°C (Lit.^[258]: 145 °C).

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): $\delta = 6.85 - 7.25$ (m, 13 H, H_{Ar}, H_{Ph}), 5.20 (s, 1 H, 9-H). - Lit.^[259]

C ₁₉ H ₁₄ O (258.32)	Ber.	C 88.34	H 5.46
	Gef.	C 88.50	H 5.46

Die Verbindung ist durch Röntgenkristallstruktur eindeutig identifiziert (siehe Anhang).

mit Tributylsilan (74b)

Ansatz: clf95, clfTH3

0.35 g (1.0 mmol) 9-Phenylxanthylum-tetrafluoroborat (**92b**-BF₄)

0.34 ml (1.3 mmol) Tributylsilan (**74b**)

Reaktionszeit: 15 h

Nach Kurzweg-Destillation ($T_{\text{Bad}} = 250$ °C , $p = 1.2 \times 10^{-2}$ mbar) erhält man 0.26 g (99 %) **108a** als farblosen Feststoff, Schmp.: 145 – 146 °C.

mit Triphenylsilan (74c)

Ansatz: clf112, clfTH8

0.34 g (1.0 mmol) 9-Phenylxanthylum-tetrafluoroborat (**92b**-BF₄)

0.34 g (1.3 mmol) Triphenylsilan (**74c**)

Reaktionszeit: 1 h

Nach Chromatographie (Eluent: *n*-Hexan) erhält man 0.20 g (77 %) **108a** ($R_f = 0.35$) als farblosen Feststoff, Schmp.: 146 – 147°C.

mit 1,4-Cyclohexadien (**74i**)

Ansatz: clf96, clfTH10

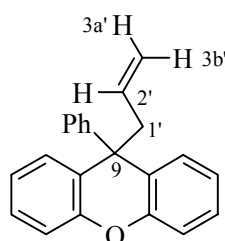
0.34 g (1.0 mmol) 9-Phenylxanthylium-tetrafluoroborat (**92b**-BF₄)

0.16 g (2.0 mmol) 1,4-Cyclohexadien (**74i**)

Reaktionszeit: 22.5 h

Nach Chromatographie, Eluent: *n*-Hexan : Diethylether = 18 : 1 (v/v), erhält in der ersten Fraktion 23 mg eines nicht identifizierbaren farblosen Öls, in der zweiten Fraktion **108a**. Das Produkt enthält jedoch noch Verunreinigungen, die durch Kurzweg-Destillation ($T_{\text{Bad}} = 250$ °C, $p = 1 \times 10^{-2}$ mbar) entfernt werden. Man erhält 0.04 g (16 %) **108a** als farblosen Feststoff.

Umsetzungen mit Allylsilanen und Allylstannanen



9-Allyl-9-phenyl-9*H*-xanthen (**108b**)

mit Allyltrimethylsilan (**47a**)

Ansatz: clf99-1, clf99-2, clf99-3, clfTH5, clfTH6

0.34 g (1.0 mmol) 9-Phenylxanthylium-tetrafluoroborat (**92b**-BF₄)

0.32 ml (2.0 mmol) Allyltrimethylsilan (**47a**)

Reaktionszeit: 2.5 h

Nach Chromatographie, Eluent: *n*-Hexan : Diethylether = 8 : 1 (v/v), erhält man 0.21 g (72 %) **108b** ($R_f = 0.85$) als farblosen Feststoff, Schmp.: 93 – 96 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): $\delta = 7.37 - 7.34$ (m, 2 H, H_{Ph}), $7.31 - 7.26$ (m, 2 H, H_{Ph}), $7.23 - 7.17$ (m, 1 H, H_{Ph}), $7.15 - 7.13$ (2 m, 2 H, H_{Ar}), $7.07 - 7.04$ (2 m, 2 H, H_{Ar}), $6.93 - 6.89$ (2 m, 2 H, H_{Ar}), $6.81 - 6.78$ (m, 2 H, H_{Ar}), 5.41 (ddt, $J_{1',2'} = 7.0$ Hz, $J_{2',3a'} = 10.3$ Hz, $J_{2',3b'} = 17.1$ Hz, 1 H, $2'\text{-H}$), 4.81 (ddt, $J_{2',3a'} = 10.3$ Hz, $J_{\text{gem}} = 2.0$ Hz, $J_{\text{allyl}} = 1.1$ Hz, 1 H, $3a'\text{-H}$), 4.71 (ddt, $J_{2',3b'} = 17.1$ Hz, $J_{\text{gem}} = 2.0$ Hz, $J_{\text{allyl}} = 1.2$ Hz, 1 H, $3b'\text{-H}$), 3.06 (dt, $J = 7.0$ Hz, 2 H, $1'\text{-H}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 100 MHz): $\delta = 150.96$, 149.29 (2 s, C_{Ar}), 133.60 (d, $\text{C-}2'$), 129.34 , 127.51 , 122.95 , 115.83 (4 d, C_{Ar}), 128.89 , 128.03 (2 d, C_{Ph}), 127.38 (s, $\text{C}_{\text{Ph-}1}$), 126.22 (d, $\text{C}_{\text{Ph-}4}$), 118.45 (t, $\text{C-}3'$), 48.29 (t, $\text{C-}1'$), 46.97 (s, $\text{C-}9$).

IR (KBr): $\nu = 3436$ cm^{-1} , 3078, 3023, 2926, 2855, 1600, 1479, 1441, 1308, 1254, 755.

MS (70 eV), m/z (%): 298 [M^+], 258 (20) [$\text{M}^+ - \text{C}_3\text{H}_4^+$], 257 (100) [$\text{M}^+ - \text{C}_3\text{H}_5^+$], 181 (3) [$\text{M}^+ - \text{C}_3\text{H}_5^+ - \text{C}_6\text{H}_5$].

$\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{O}$ (298.39)	Ber.	C 88.56	H 6.08
	Gef.	C 88.60	H 6.03

mit Allyltributylstannan (**47b**)

Ansatz: *clf110*, *clfTH2*

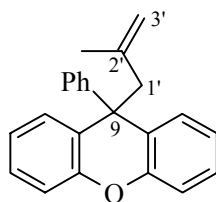
0.40 g (1.2 mmol) 9-Phenylxanthylum-tetrafluoroborat (**92b-BF₄**)

0.43 mL (0.46 g, 1.40 mmol) Allyltributylstannan (**47b**)

Reaktionszeit: 15 min

Nach Chromatographie, Eluent: *n*-Hexan : Diethylether = 8 : 1 (v/v), erhält man 0.28 g (80%) **108b** als farblosen Feststoff, Schmp.: 96 – 97 °C.

mit 2-(Methylallyl)-trimethylsilan (**75a**)



9-(2-Methylallyl)-9-phenyl-9H-xanthen (**108c**)

Ansatz: *clf113*, *clfTH11*

0.35 g (1.0 mmol) 9-Phenylxanthylium-tetrafluoroborat (**92b**-BF₄)

0.16 g (1.2 mmol) 2-(Methylallyl)-trimethylsilan (**75a**)

Reaktionszeit: 3 d

Nach Chromatographie, Eluent: *n*-Hexan : Diethylether = 20 : 1 (v/v), erhält man 0.21 g (66 %) **108c** ($R_f = 0.73$) als farblosen Feststoff, Schmp.: 131 – 132 °C.

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz) $\delta = 7.38 - 7.35$ (m, 4 H, H_{Ph}), $7.23 - 7.17$ (m, 1 H, H_{Ph}), $7.17 - 7.12$ (m, 2 H, H_{Ar}), $6.91 - 6.87$ (m, 2 H, H_{Ar}), $7.04 - 7.02$ (m, 2 H, H_{Ar}), $6.82 - 6.60$ (m, 2 H, H_{Ar}), 4.56 (m_c, 1 H, 3'-H), 3.88 (m_c, 1 H, 3'-H), 3.04 (breites s, 2 H, 1'-H), 1.06 (s, 3 H, 2'-CH₃).

¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz) $\delta = 151.13$, 150.56 (2 s, C_{Ar}), 141.32 (s, C-2'), 129.92 , 127.56 , 122.82 , 115.87 (4 d, C_{Ar}), 128.89 , 128.01 (2 d, C_{Ph}), 127.36 (s, C_{Ph}-1), 126.12 (d, C_{Ph}-4), 115.47 (t, C-3'), 51.56 (t, C-1'), 47.27 (s, C-9), 23.80 (q, 2'-CH₃).

IR (KBr): $\nu = 3436$ cm⁻¹, 3073, 3034, 2962, 2933, 1480, 1444, 1312, 1253, 758, 751, 703.

MS (70 eV), m/z (%): 258 (18) [M⁺ - C₄H₆⁺], 257 (100) [M⁺ - C₄H₇⁺], 181 (2) [M⁺ - C₄H₇ - C₆H₅].

C ₂₃ H ₂₀ O (312.42)	Ber.	C 88.43	H 6.45
	Gef.	C 88.84	H 6.75

mit (2-Methylallyl)-tributylstannan (**75b**)

Ansatz: *clf111*, *clfTH7*

0.34 g (1.0 mmol) 9-Phenylxanthylium-tetrafluoroborat (**92b**-BF₄)

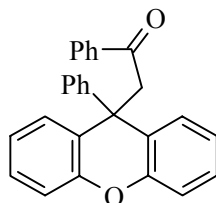
0.37 g (1.1 mmol) (2-Methylallyl)-tributylstannan (**75b**)

Reaktionszeit: 5 h

Nach Chromatographie, Eluent: *n*-Hexan – Diethylether = 8 : 1 (v/v), erhält man 0.15 g (88 %) **108c** ($R_f = 0.77$) als farblosen Feststoff, Schmp.: 131 – 133 °C.

Umsetzungen mit Silylenolethern

mit 1-Phenyl-1-(trimethylsiloxy)-ethen (**43b**)



1-Phenyl-2-(9-phenyl-9H-xanthen-9-yl)-ethanon (**108d**)

Ansatz: *clf108*

0.51 g (1.49 mmol) 9-Phenylxanthylium-tetrafluoroborat (**92b**-BF₄)

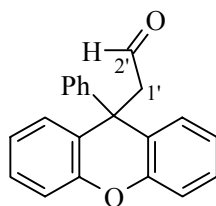
0.34 mL (0.32 g, 1.66 mmol) 1-Phenyl-1-(trimethylsiloxy)-ethen (**43b**)

Reaktionszeit: 2 h

Nach Chromatographie (Eluent: Diethylether) erhält man 0.12 g farblosen Feststoff, der mit Acetophenon (**4a**) verunreinigt ist, das jedoch nicht abgetrennt werden konnte. Nach dem ¹H-NMR enthält das Gemisch ca. 20 % Produkt **108d**.

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): $\delta = 7.64 - 6.77$ (m, H_{Ar}, H_{Ph}), 4.11 (s, 1'-H).

mit Triisopropylsiloxy-ethen (**43c**)



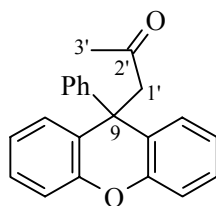
(9-Phenyl-9H-xanthen-9-yl)-acetaldehyd (**108e**)

Ansatz: *clf119*

Zur Vorlage von 0.53 g (2.7 mmol) Triisopropylsiloxy-ethen (**43c**) in 10 mL wasserfreiem Dichlormethan tropft man bei Raumtemp. über 3 h eine Lösung von 0.35 (1.0 mmol) 9-Phenylxanthylium-tetrafluoroborat (**92b-BF₄**) in 20 mL wasserfreiem Dichlormethan zu. Man rührt noch 4 d bei Raumtemp., wobei die gelbe Lösung sich rotbraun färbt. Man entfernt das Lösungsmittel i. Vak., chromatographiert den Rückstand an neutralem Aluminiumoxid (Stufe III), Eluent: *n*-Hexan : Diethylether = 4 : 1 (v/v), und erhält in der zweiten Fraktion 0.64 g **108e** ($R_f = 0.33$) als farbloses Öl, das noch mit Siloxanen verunreinigt ist. Eine Reinigung durch Kurzwegdestillation oder Bildung des Bisulfitaddukts gelang nicht.

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): $\delta = 9.49$ (t, $J = 2.7$ Hz, 1 H, 2'-H), 7.41 – 6.86 (m, 13 H, H_{Ar}, H_{Ph}), 3.34 (d, $J = 2.8$ Hz, 2 H, 1'-H), weiterhin 1.04 (br s, Siloxan ?).

mit 2-(Trimethylsiloxy)-propen (**43d**)



1-(9-Phenyl-9H-xanthen-9-yl)-propan-2-on (**108f**)

Ansatz: clf109, clf115/1, clf115/2, *clfTH15*

0.35 g (1.0 mmol) 9-Phenylxanthylium-tetrafluoroborat (**92b**-BF₄)

0.28 g (1.3 mmol) 2-(Trimethylsiloxy)-propen (**43d**)

Reaktionszeit: 21.5 h

Nach anschließender Chromatographie, Eluent: *n*-Hexan : Diethylether = 3 : 2 (v/v), erhält man fünf Fraktionen eines jeweils farblosen Feststoffs.

<u>Fraktion 1</u>	Ausbeute : 4.2 mg
<u>Fraktion 2</u>	Ausbeute : 117.0 mg
<u>Fraktion 3</u>	Ausbeute : 2.7 mg
<u>Fraktion 4</u>	Ausbeute : 5.4 mg
<u>Fraktion 5</u>	Ausbeute : 120.7 mg

Man vereinigt Fraktion 2 und Fraktion 5, kristallisiert aus Diethylether/*n*-Hexan und erhält 0.19 g (61 %) **108f** als cremefarbenen Feststoff, Schmp.: 136 – 137 °C (Lit.^[126]: 139 °C).

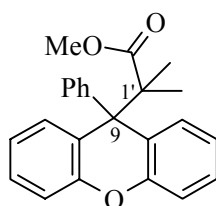
¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ = 7.28 – 7.27 (m, 4 H, H_{Ph}), 7.26 – 7.15 (m, 3 H, H_{Ar} und 4-H_{Ph}), 7.11 – 7.08 (m, 2 H, H_{Ar}), 6.93 – 6.89 (m, 2 H, H_{Ar}), 6.84 – 6.82 (m, 2 H, H_{Ar}), 3.52 (s, 2 H, 1'-H), 1.73 (s, 3 H, 3'-H). - Lit.^[126]

¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz): δ = 205.55 (s, C-2'), 150.67, 149.15 (2 s, C_{Ar}), 129.02, 127.94, 123.05, 116.26 (4 s, C_{Ar}), 128.20 (d, C_{Ph}), 126.67 (s, C_{Ph-1}), 126.36 (d, C_{Ph-4}), 55.74 (t, C-1'), 44.68 (s, C-9), 31.19 (q, C-3').

C ₂₂ H ₁₈ O ₂ (314.39)	Ber.	C 84.05	H 5.77
	Gef.	C 83.66	H 5.85

Umsetzungen mit Silylketenacetalen

mit 1-Methoxy-2-methyl-1-(trimethylsiloxy)-propen (**44a**)



2-Methyl-2-(9-phenyl-xanthen-9-yl)-propansäuremethylester (**108g**)

Ansatz: *clf164*, *clf168*

0.34 g (0.99 mmol) 9-Phenylxanthylium-tetrafluoroborat (**92b**-BF₄)

0.29 g (1.7 mmol) 1-Methoxy-2-methyl-1-(trimethylsiloxy)-propen (**44a**)

Reaktionszeit: 4.5 h

Nach anschließender Chromatographie, Eluent: *n*-Hexan : Diethylether = 3 : 1 (v/v), erhält man 0.28 g (80 %) **108g** (R_f = 0.81) als farblosen Feststoff, Schmp.: 108 – 109 °C.

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ = 7.24 – 7.16 (m, 7 H, H_{Ar} und H_{Ph}), 7.13 – 7.10 (m, 2 H, H_{Ar}), 6.92 – 6.86 (2 m, 2 H, H_{Ar}), 6.68 – 6.64 (m, 2 H, H_{Ar}), 3.44 (s, 3 H, OMe), 1.24 (s, 6 H, 2 × CH₃).

¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz): δ = 177.41 (s, C=O), 152.33, 146.69 (2 s, C), 127.47 (s, C_{Ph}-1), 133.21, 127.86, 125.95, 121.64, 115.66 (5 d, C_{Ar}, C_{Ph}), 55.54 (s, C-1'), 51.79 (s, C-9), 51.56 (q, OMe), 24.24 (q, 2 × CH₃).

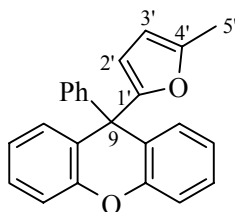
IR (KBr): ν = 3432 cm⁻¹, 3063, 3032, 3000, 2953, 1713, 1477, 1440, 1306, 1284, 1239, 757.

MS (70 eV), m/z (%): 358 (2) [M^+], 281 (7) [$M^+ - C_6H_5$], 258 (33) [$M^+ - C(CH_3)_2COOCH_2$], 257 (100) [$M^+ - C(CH_3)_2COOCH_3$].

$C_{24}H_{22}O_3$ (358.44)	Ber.	C 80.42	H 6.19
	Gef.	C 80.53	H 6.08

Umsetzungen mit Heteroaromaten und Aromaten

mit 2-Methylfuran (**109a**)



9-(5-Methyl-furan-2-yl)-9-phenyl-9H-xanthen (**108h**)

Ansatz: clfTH9

0.35 g (1.0 mmol) 9-Phenylxanthylium-tetrafluoroborat (**92b-BF₄**)

0.17 g (2.0 mmol) 2-Methylfuran (**109a**)

Reaktionszeit: 4 d

Nach Chromatographie, Eluent: *n*-Hexan : Diethylether = 30 : 1 (v/v), erhält man 0.08 g (24 %) **108h** ($R_f = 0.63$) als farblosen Feststoff, Schmp.: 150 – 151 °C.

1H -NMR ($CDCl_3$, 400 MHz): $\delta = 7.28 - 7.18$, $7.14 - 7.12$, $7.04 - 6.99$ (3 m, 13 H, H_{Ar} , H_{Ph}), 5.76 (dd, $J = 1.0$ Hz, $J = 3.0$ Hz, 1 H, 3'-H), 5.47 (d, $J = 3.0$ Hz, 1 H, 2'-H), 2.14 (d, $J = 0.9$ Hz, 3 H, 5'-H).

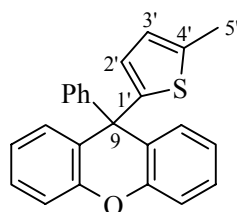
^{13}C -NMR ($CDCl_3$, 100 MHz): $\delta = 155.01$ (s, C-1'), 152.44, 146.13 (2 s, C_{Ar}), 151.41 (s, C-4'), 130.39, 129.32 (2 d, C_{Ar}), 128.10, 127.83 (2 d, C_{Ph}), 126.76 (s, C_{Ph-1}), 126.36 (d, C_{Ph-4}), 128.78, 116.31 (2 d, C_{Ar}), 111.63 (d, C-2'), 105.80 (d, C-3'), 50.0 (s, C-9), 13.75 (q, 5'-C).

IR (KBr): $\nu = 3436 \text{ cm}^{-1}$, 3051, 3033, 2919, 1478, 1446, 1305, 1284, 1245, 752.

MS (70 eV), m/z (%): 338 (24) $[\text{M}^{\cdot+}]$, 323 (<1) $[\text{M}^{\cdot+} - \text{CH}_3]$, 295 (14) $[\text{M}^{\cdot+} - \text{C}_3\text{H}_7]$, 261 (100) $[\text{M}^{\cdot+} - \text{Ph}]$, 218 (8) $[\text{M}^{\cdot+} - \text{C}_6\text{H}_5 - \text{C}_3\text{H}_7]$.

C ₂₄ H ₁₈ O ₂ (338.41)	Ber.	C 85.18	H 5.36
	Gef.	C 85.09	H 5.44

mit 2-Methylthiophen (**109b**)



9-(5-Methyl-thiophen-2-yl)-9-phenyl-9H-xanthen (**108i**)

Ansatz: clfTH16

0.35 g (1.0 mmol) 9-Phenylxanthylium-tetrafluoroborat (**92b**-BF₄)

0.15 g (1.5 mmol) 2-Methyl-thiophen (**109b**)

Reaktionszeit: 9 d

Nach Chromatographie, Eluent: *n*-Hexan : Diethylether = 20 : 1 (v/v), erhält man 0.04 g (11 %) **108i** ($R_f = 0.8$) als farblosen Feststoff, Schmp.: 176 – 177 °C.

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): $\delta = 7.29 - 7.22$ (m, 5 H, H_{Ph}), 7.16 – 7.12 (m, 4 H, H_{Ar}), 7.04 – 6.96 (m, 4 H, H_{Ar}), 6.50 (m, 1 H, 3'-H), 6.22 (d, $J = 3.5$ Hz, 2'-H), 2.35 (s, 3 H, 5'-H).

¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz): $\delta = 151.66$, 149.09 (2 s, C_{Ar}), 146.53 (s, C-1'), 140.32 (s, C-4'), 129.86, 129.75 (2 d, C_{Ar}), 129.72 (s, C_{Ph-1}), 128.17, 127.72 (2 d, C_{Ph}), 127.59 (d, C-2'), 126.76 (d, C_{Ph-4}), 124.38 (d, C-3'), 122.82, 116.39 (2 d, C_{Ar}), 51.71 (s, C-9), 15.33 (q, C-5').

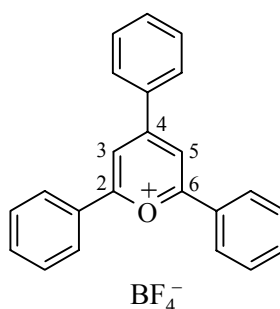
IR (KBr): $\nu = 3436 \text{ cm}^{-1}$, 3056, 2919, 1475, 1444, 1304, 1282, 1246, 756.

MS (70 eV), m/z (%): 354 (27) $[\text{M}^{\cdot+}]$, 278 (15) $[\text{M}^{\cdot+} - \text{C}_6\text{H}_4]$, 277 (100) $[\text{M}^{\cdot+} - \text{Ph}]$, 257 (10) $[\text{M}^{\cdot+} - \text{C}_5\text{H}_5\text{S}]$.

C ₂₄ H ₁₈ OS (354.47)	Ber.	C 81.32	H 5.12	S 9.05
	Gef.	C 81.36	H 5.22	S 9.32

9.4 Pyrylium-Salze

9.4.1 Synthese des 2,4,6-Triphenylpyrylium-tetrafluoroborats (**118-BF₄**)



Ansatz: clf41

Nach einer Vorschrift von *Awartani*^[179] gibt man zu einer Mischung aus 5.80 mL (6.09 g, 5.70 mmol) Benzaldehyd (**119a**) und 14.6 mL (15.0 g, 12.5 mmol) Acetophenon (**4a**) unter Stickstoffatmosphäre über 15 min 20 mL Bortrifluorid-Etherat (50 proz.). Danach erhitzt man 2.5 h unter Rückfluß, wobei sich die Mischung dunkelrot färbt. Nach dem Abkühlen tropft man das Öl unter gutem Rühren in 100 mL eisgekühlten wasserfreien Diethylether. Dabei kristallisiert das gelbe Pyrylium-Salz aus. Man filtriert ab, wäscht mit wenig kaltem Diethylether, trocknet i. Vak. und erhält 10.3 g (46 %) 2,4,6-Triphenylpyrylium-tetrafluoroborat (**118-BF₄**) als gelbes Pulver, das noch Reste von Diethylether enthält.

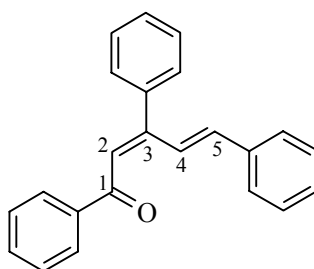
¹H-NMR (d₆-DMSO, 400 MHz): $\delta = 9.16$ (s, 2 H, 3-H, 5-H), 8.60 (d, $J = 7.3$ Hz, 6 H, H_{Ph}), 7.88 (m_c, 3 H, H_{Ph}), 7.80 (m_c, 6 H, H_{Ph}).

¹³H-NMR (d₆-DMSO, 100 MHz): $\delta = 170.0$ (s, C-2, C-6), 165.1 (s, C-4), 135.1, 134.96 (2 d, C_{Ph}), 132.4 (s, C_{ipso}), 130.0, 129.8, 129.8 (3 d, C_{Ph}), 129.1 (s, C_{ipso}), 128.8 (d, C_{Ph}), 115.1 (d, C-3, C-5). - Lit.^[260]

9.4.2 Umsetzungen des 2,4,6-Triphenylpyrylium-tetrafluoroborats (118-BF₄) mit Nucleophilen

Umsetzungen mit Hydridendonatoren

mit Tributylstannan (74a)



1,3,5-Triphenyl-penta-2,4-dien-1-on (**120**)

Ansatz: *clf56*, *clf71*

Zur Suspension von 0.82 g (2.1 mmol) **118-BF₄** in 20 mL wasserfreiem Dichlormethan gibt man bei Raumtemp. unter Stickstoff 0.66 g (2.3 mmol) Tributylstannan (**74a**). Die Mischung erwärmt sich ein wenig und wird nach kurzer Zeit orange. Man rührt 19 h und hydrolysiert dann durch Zugabe von 20 mL gesätt. wäßriger Natriumhydrogencarbonat-Lösung. Man trennt die Phasen und extrahiert die wäßrige mit 20 mL Dichlormethan. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das erhaltene Öl wird aus Methanol umkristallisiert. Man erhält 0.41 g (63 %) **120** als grünelbe Kristalle, Schmp.: 122 – 123 °C (Lit.^[184]: 124 – 125 °C).

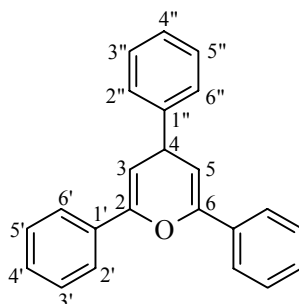
¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ = 8.51 (d, *J* = 16.3 Hz, 1 H, 5-H), 8.00 – 7.97 und 7.55 – 7.22 (2 m, 15 H, H_{Ph}), 6.86 (s, 1 H, 2-H), 6.62 (d, *J* = 16.3 Hz, 1 H, 4-H). - Lit.^[184]

¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz): δ = 190.9 (s, C-1), 155.8, 140.5, 139.5, 136.6 (4 s, C-3, C_{Ph}), 132.5, 129.2, 128.9, 128.7, 128.6, 128.5, 128.3, 128.2, 127.6, (9 d, C_{Ph}), 127.0, 141.1 (2 d, C-4, C-5), 122.4 (d, C-2).

mit Trimethylaminboran (**74j**)

Ansatz: clf89

Zu einer Vorlage von 0.24 g (3.2 mmol) Trimethylaminboran (**74j**) in 5 mL wasserfreiem Dichlormethan gibt man unter Stickstoff und Rühren bei Raumtemp. über 2 h eine Lösung von 0.61 g (1.6 mmol) **118**-BF₄ in 20 mL wasserfreiem Acetonitril. Man rührt 3 d und entfernt dann das Lösungsmittel i. Vak. Das NMR-Spektrum des Rohprodukts zeigt die Bildung von 2,4,6-Triphenyl-4*H*-pyran (**74i**) und 1,3,5-Triphenyl-penta-2,4-dien-1-on (**120**) im Verhältnis von ca. 1 : 1. Chromatographie an neutralem Aluminiumoxid (Stufe I), Eluent: *n*-Hexan : Diethylether = 4 : 1 (v/v), liefert in der zweiten Fraktion 0.15 g (32 %) **74i** (R_f = 0.70) als farblose Kristalle, Schmp.: 109 – 110 °C (Lit.^[184]: 111 °C). Nach Wechsel des Eluenten, *n*-Hexan : Diethylether = 3 : 1 (v/v), erhält man in der dritten Fraktion 0.13 g (28 %) **120** (R_f = 0.60) als gelbes Öl.



2,4,6-Triphenyl-4*H*-pyran (**74i**)

¹H-NMR (CD₃CN, 300 MHz): δ = 7.75 – 7.20 (m, 15 H, H_{Ph}), 5.60 (d, *J* = 4.0 Hz, 2 H, 3-H, 5-H), 4.36 (t, *J* = 4.0 Hz, 1 H, 4-H). - Lit.^[184]

¹³C-NMR (CD₃CN, 75 MHz): δ = 148.83, 147.50, 135.17 (3 s, C-2, C-6, C_{Ph}-1', C_{Ph}-1''), 129.71, 129.57 (2 d, C_{Ph}''), 129.48 (d, C_{Ph}'', C_{Ph}'), 128.84 (d, C_{Ph}'), 127.67 (d, C_{Ph}-4''), 125.41 (d, C_{Ph}'', C_{Ph}'), 101.61 (d, C-3, C-5), 38.94 (d, C-4).

Die Verbindung ist durch Röntgenkristallstruktur eindeutig identifiziert (siehe Anhang).

mit Triethylaminboran (**74k**)

Ansatz: clf92, clf247

Zu einer Vorlage von 0.32 (2.8 mmol) Triethylaminboran (**74k**) in 5 mL wasserfreiem Dichlormethan gibt man unter Stickstoff und Rühren bei Raumtemp. innerhalb von 2 h eine Lösung von 0.51 g (1.3 mmol) **118-BF₄** in 20 mL wasserfreiem Acetonitril. Man rührt noch 20 h und entfernt dann das Lösungsmittel i. Vak. Das NMR-Spektrum des Rohprodukts zeigt die Bildung von 2,4,6-Triphenyl-4*H*-pyran (**74l**) und 1,3,5-Triphenyl-penta-2,4-dien-1-on (**120**) im Verhältnis von ca. 1 : 1. Chromatographie an neutralem Aluminiumoxid (Stufe I), Eluent: *n*-Hexan : Diethylether = 4 : 1 (v/v), liefert 0.19 g (47 %) **74l** als farblose Kristalle, Schmp.: 108 – 110 °C (Lit.^[184]:111 °C) und 0.14 g (35 %) **120** als gelbe Kristalle; Schmp.: 119 – 121 °C (Lit.^[184]: 125 – 126 °C).

Ansatz: clf251, clf253

Zu einer Vorlage von 0.16 g (1.4 mmol) Triethylaminboran (**74k**) in 5 mL wasserfreiem Acetonitril gibt man unter Stickstoff und Rühren bei Raumtemp. innerhalb von 2 h eine Lösung von 0.43 g (1.1 mmol) **118-BF₄** in 20 mL wasserfreiem Acetonitril. Man erhitzt noch 22 h unter Rückfluß und entfernt dann das Lösungsmittel i. Vak. Das NMR-Spektrum des Rohprodukts zeigt die Bildung von 2,4,6-Triphenyl-4*H*-pyran (**74l**), 1,3,5-Triphenyl-penta-2,4-dien-1-on (**120**) kann nur auf dem Dünnschichtchromatogramm nachgewiesen werden. Chromatographie an neutralem Aluminiumoxid, Eluent: *n*-Hexan : Diethylether = 4 : 1 (v/v), liefert 0.03 g (10 %) **74l**, während **120** nicht isoliert wird. Durch das Erhitzen kommt es vermutlich zur Zersetzung des Produkts, wodurch die schlechte Ausbeute bedingt ist.

mit *N*-Benzyl-dihydronicotinamid (**74f**)

Ansatz: clf138, clf207, clf248

Zur Suspension von 2.00 g (5.05 mmol) **118-BF₄** in 90 mL wasserfreiem Dichlormethan gibt man unter Stickstoffatmosphäre bei Raumtemp. eine Lösung von 1.63 g (7.61 mmol) *N*-Benzyl-dihydronicotinamid (**74f**) in 30 mL wasserfreiem Dichlormethan.

Man rührt 24 h und entfernt dann das Lösungsmittel i. Vak. Chromatographie an neutralem Aluminiumoxid (Stufe I), Eluent: *n*-Hexan : Diethylether = 4 : 1 (v/v), ergibt 0.84 g (54 %) **74I** ($R_f = 0.66$).

Ansatz: clf252

Zu einer Vorlage von 0.28 g (1.3 mmol) *N*-Benzyl-dihydronicotinamid (**74f**) in 5 mL wasserfreiem Acetonitril tropft man unter Stickstoff und Rühren bei Raumtemp. innerhalb von 2 h eine Lösung von 0.40 g (1.0 mmol) **118**-BF₄ in 20 mL wasserfreiem Acetonitril. Man erhitzt noch 22 h unter Rückfluß und entfernt dann das Lösungsmittel i. Vak. Das ¹H-NMR-Spektrum des Rohprodukts zeigt die Bildung von 2,4,6-Triphenyl-4*H*-pyran (**74I**) und 1,3,5-Triphenyl-penta-2,4-dien-1-on (**120**) im Verhältnis von ca. 1 : 1. Chromatographie an neutralem Aluminiumoxid, Eluent: *n*-Hexan : Diethylether = 4 : 1 (v/v), liefert 0.04 g (12 %) **74I** und 0.03 g (8 %) **120**. Durch das Erhitzen kommt es vermutlich zur Zersetzung der Produkte, wodurch die schlechten Ausbeuten bedingt sind.

mit 2,4,6-Triphenyl-4H-pyran (74I)

Ansatz: clf262

Zur Vorlage von 0.14 g (0.35 mmol) **118**-BF₄ in 10 mL wasserfreiem Acetonitril gibt man in der Siedehitze eine Lösung von 0.11 g (0.35 mmol) 2,4,6-Triphenyl-4*H*-pyran (**74I**) in 10 mL wasserfreiem Acetonitril. Man erhitzt 17 h unter Rückfluß und entfernt dann das Lösungsmittel i. Vak. Nach Chromatographie an neutralem Aluminiumoxid, Eluent: *n*-Hexan : Diethylether = 4 : 1 (v/v), erhält man in der ersten Fraktion 0.019 g (18 %) **74I** zurück. Als zweite Fraktion erhält man 0.026 g (24 %) **120**. Durch das Erhitzen kommt es vermutlich zur Zersetzung der Produkte, wodurch die schlechten Ausbeuten bedingt sind.

*Umsetzungen mit C-Nucleophilen und P-Nucleophilen**mit Tributylphosphit (126)*

Ansatz: clf53, clf59, clf68, clf73, clf270

Zur Vorlage von 0.40 g (1.0 mmol) **118-BF₄** in 10 mL wasserfreiem Acetonitril gibt man 0.38 g (1.5 mmol) Tributylphosphit (**126**) und rührt 4 d bei Raumtemp., wobei keine Farbveränderung auftritt. Man entfernt das Lösungsmittel i. Vak. und digeriert den Rückstand dreimal mit je 20 mL Diethylether, um verbliebenes Acetonitril und überschüssiges Nucleophil zu entfernen. Man filtriert den gelben Feststoff ab und erhält 0.33 g (83 %) **118-BF₄** zurück. Nach Entfernen des Lösungsmittels von der Waschphase, erhält man 0.38 g (99 % bezogen auf Nucleophil-Ausgangsmenge) Öl, das nur aus etwas verunreinigtem Nucleophil besteht.

Es wird kein Produkt erhalten.

mit 1-Phenyl-1-(trimethylsiloxy)-ethen (43b)

Ansatz: clf52, clf54, clf60, clf62, clf69, clf272

Zur Vorlage von 0.39 g (0.98 mmol) **118-BF₄** in 10 mL wasserfreiem Acetonitril gibt man 0.40 g (2.1 mmol) 1-Phenyl-1-(trimethylsiloxy)-ethen (**43b**) und rührt 5 d bei Raumtemp., wobei sich ein gelber Niederschlag bildet. Man setzt 80 mL Diethylether zu und filtriert den gelben Niederschlag ab. Man erhält 0.26 g (66 %) **118-BF₄** zurück. Nach Entfernen des Lösungsmittels aus dem Filtrat erhält man 0.20 g (79 % bezogen auf Nucleophil-Ausgangsmenge) Öl, das aus etwas verunreinigtem Acetophenon (**4a**) besteht, dem Hydrolyseprodukt des Nucleophils.

Es wird kein Umsetzungsprodukt von **118-BF₄** mit **43b** erhalten.

mit 1-Phenylxy-1-(trimethylsiloxy)-ethen (44b)

Ansatz: clf91, clf93, clf94, clf271

Zur Vorlage von 0.40 g (1.0 mmol) **118**-BF₄ in 10 mL wasserfreiem Acetonitril gibt man 0.45 g (2.2 mmol) 1-Phenylxy-1-(trimethylsiloxy)-ethen (**44b**) und rührt 6 d bei Raumtemp., wobei sich die Lösung orangegelb färbt. Man setzt 80 mL Diethylether zu und filtriert den gelben Niederschlag ab. Man erhält 0.21 g (53 %) **118**-BF₄ zurück. Nach Entfernen des Lösungsmittels aus dem Filtrat erhält man 0.16 g (52 % bezogen auf Nucleophil-Ausgangsmenge) Öl, das aus etwas verunreinigtem Essigsäurephenylester (**123**) besteht, dem Hydrolyseprodukt des Nucleophils.

Es wird kein Umsetzungsprodukt von **118**-BF₄ mit **44b** erhalten.

mit Piperidinocyclohexen (121)

Ansatz: clf142

Zur Vorlage von 0.40 g (1.0 mmol) **118**-BF₄ in 20 mL wasserfreiem Dichlormethan gibt man 0.21 g (1.3 mmol) Piperidinocyclohexen (**121**) und rührt 1.5 h bei Raumtemp., wobei sich die Lösung braun färbt. Es tritt BF₃-Entwicklung auf. Man entfernt das Lösungsmittel i. Vak., doch läßt sich im ¹H-NMR Spektrum des Rohprodukts keine Verbindung identifizieren.

mit Morpholinocyclohexen (122)

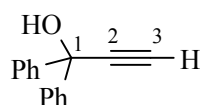
Ansatz: clf273

Zur Vorlage von 0.41 g (1.0 mmol) **118**-BF₄ in 10 mL wasserfreiem Acetophenon gibt man 0.39 g (2.3 mmol) Morpholinocyclohexen (**122**) und rührt 20 h bei Raumtemp., wobei sich die Lösung rot färbt. Man hydrolysiert mit 10 mL verd. Salzsäure (1 h) und filtriert den orangefarbenen Feststoff ab (0.17 g, nicht identifizierbar). Das Filtrat wäscht man mit 20 mL Wasser und dann zweimal mit je 20 mL gesätt. wäßriger Natriumhydrogencarbonat-Lösung, trocknet über Magnesium, filtriert und entfernt das Lösungsmittel i. Vak. Man erhält 0.06 g eines nicht identifizierbaren Öls.

9.5 1,1,3-triarylsubstituierte Allyl-Kationen

9.5.1 Synthese des 1,1,3-Triphenylprop-2-enyl-acetats (127a-OAc)

Darstellung von 1,1-Diphenyl-prop-2-en-1-ol (**130a**)

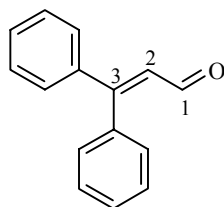


Ansatz: clf148

In einem ausgeheizten Dreihalskolben mit Rückflußkühler und Tropftrichter legt man unter Stickstoff 30 mL (15 mmol) einer Lösung von Ethynylmagnesiumbromid in THF ($c = 0.5 \text{ mol/L}$) vor und kühlt auf $0 \text{ }^\circ\text{C}$. Unter Rühren tropft man eine Lösung von 1.82 g (9.99 mmol) Benzophenon (**128a**) in 40 mL wasserfreiem THF über 30 min zu, läßt auf Raumtemp. kommen und erhitzt noch 20 h unter Rückfluß. Man gießt in 100 mL Eiswasser, hydrolysiert über 1 h und neutralisiert dann die wäßrige Phase durch Zugabe von 2N Salzsäure. Man trennt die organische Phase ab und extrahiert die wäßrige Phase zweimal mit je 50 mL Diethylether. Die vereinigten organischen Extrakte werden mit 50 mL Wasser, 50 mL gesätt. wäßriger Natriumhydrogencarbonat-Lösung und erneut mit 50 mL Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und i. Vak. vom Lösungsmittel befreit. Man erhält 1.5 g (72 %) **130a** als blaßgelben Feststoff, Schmp.: $189 - 190 \text{ }^\circ\text{C}$ (Lit.^[261]: $191 - 192 \text{ }^\circ\text{C}$).

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 8.20 - 8.16$ (m, 4 H, H_{Ph}), $7.94 - 7.82$ (m, 6 H, H_{Ph}), 3.45 (s, 1 H, OH), 3.39 (s, 1 H, 3-H).

Darstellung von 3,3-Diphenylpropenal (**131a**)^[214]



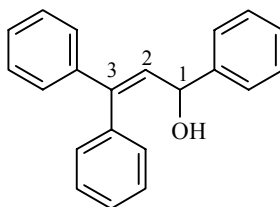
Ansatz: *clfTi6*, *clfTi15*, *clf187*

8 mL (0.4 mol) Wasser, 25 mL Ethanol und 2.6 g Schwefelsäure (98 proz.) werden vorgelegt und unter Rückfluß erhitzt. Innerhalb von 0.5 h tropft man eine Lösung von 4.96 g (23.7 mmol) Diphenylethynylcarbinol (**130a**) in 17 mL Ethanol zur siedenden Lösung, die sich dunkelgelb färbt und noch 1 h unter Rückfluß erhitzt wird. Nach dem Abkühlen wird die Lösung auf 250 mL Eiswasser gegossen. Dadurch erhält man eine trübe, hellgelbe wäßrige Lösung und ein orangefarbenes Öl. Dieses Gemisch wird nun so lange in einer Eis/Kochsalz-Mischung gekühlt und gerührt, bis sich **131a** als gelber Feststoff bildet. Dieser wird abgesaugt und über Blaugel i. Vak. getrocknet. Man erhält 4.8 g (97 %, Lit.^[214]: 78 %) **131a**, das direkt weiter umgesetzt werden kann.

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ = 9.53 (d, J = 7.9 Hz, 1-H), 7.51 – 7.25 (m, 10 H, H_{Ph}), 6.60 (d, J = 8.0 Hz, 1 H, 2-H). - Lit.^[262]

¹³C-NMR (CDCl₃, 75.5 MHz): δ = 193.40 (d, C-1), 162.16 (s, C-3), 136.64, 139.67 (2 s, C_{Ph}), 129.40, 130.43 (2 d, C_{Ph-4}), 128.29, 128.57, 128.62, 130.68 (4 d, C_{Ph-2}, C_{Ph-3}, C_{Ph-5}, C_{Ph-6}), 127.25 (d, C-2). - Lit.^[262]

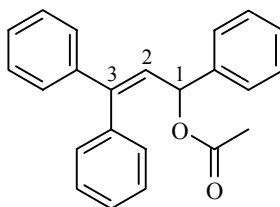
Darstellung von 1,3,3-Triphenylprop-2-en-1-ol (**132a**)^[216]



Ansatz: *clfTi1*, *clfTi8*, *clfTi16*

Unter Stickstoff werden 15 mL (27 mmol) einer 1.8 M Lösung aus Phenyllithium in Cyclohexan/Ether innerhalb von 0.5 h bei 0 °C zu einer Lösung von 4.78 g (23.0 mmol) 3,3-Diphenylpropenal (**131a**) in 35 mL wasserfreiem THF getropft. Man erhält eine rotbraune Lösung, welche man langsam unter Rühren auf Raumtemperatur erwärmen läßt. Danach gibt man 60 mL gesätt. wäßrige Ammoniumchlorid-Lösung zu und läßt noch einige Minuten rühren, trennt die wäßrige Phase ab und extrahiert diese zweimal mit je 60 mL Diethylether. Die vereinigten Extrakte werden zweimal mit je 35 mL Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und filtriert. Man entfernt das Lösungsmittel i. Vak. und erhält ein orangegelbes Öl. Durch Chromatographie an Kieselgel, Eluent: Petrolether (tiefsiedend) : Diethylether = 3 : 1 (v/v), erhält man in der zweiten Fraktion 5.1 g (77 %, Lit.^[262]: 94 %) eines orangefarbenen Öls ($R_f = 0.64$).

¹H-NMR (CDCl₃, 200 MHz): $\delta = 7.46 - 7.20$ (m, 15 H, H_{Ph}), 6.27 (d, $J = 9.4$ Hz, 1 H, 2-H), 5.26 (d, $J = 9.4$ Hz, 1 H, 1-H), 2.02 (s, 1 H, OH). - Lit.^[216]

Darstellung von 1,3,3-Triphenylprop-2-enylacetat (**133a**)^[216]

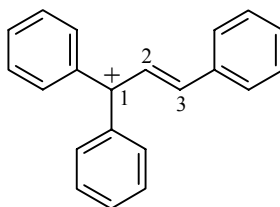
Ansatz: *clTi2*, *clTi9*, *clTi17*

5.75 g (20.1 mmol) 1,3,3-Triphenylprop-2-en-1-ol (**132a**) werden in 45 mL Dichlormethan gelöst, 4.20 mL (30.3 mmol) wasserfreies Triethylamin und 3.0 mL (32 mmol) Essigsäureanhydrid zugegeben. Dabei erhält man eine dunkelrote Lösung, die sich nach Zugabe von 22.2 mg (0.182 mmol) DMAP orange färbt. Man rührt über Nacht bei Raumtemp. und beendet die Reaktion durch Zugabe von 100 mL Wasser. Man trennt die wäßrige Phase ab, die organische Phase wird zweimal mit je 100 mL 1N Natronlauge und danach einmal mit 100 mL Wasser gewaschen. Die resultierende klare, rote organische Phase wird über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Man erhält 4.81 g (73 %) **133a** als orangebraunes Öl, das nach einiger Zeit fest wird, Schmp.: 69 – 72 °C (Lit.^[216]: 83 %, Schmp.: 69 – 71 °C).

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ = 7.41 – 7.18 (m, 15 H, H_{Ph}), 6.30 (breites d, 2 H, 1-H, 2-H), 2.05 (s, 3 H, CH₃). - Lit.^[216]

¹³C-NMR (CDCl₃, 75 MHz): δ = 169.66 (s, C=O), 144.55, 141.27, 140.15, 138.74 (4 s, C-3, C_{Ph}), 129.61, 128.56, 128.32, 128.14, 127.92, 127.84, 127.74, 127.48, 126.81, 126.15 (10 d, C-2, C_{Ph}), 74.10 (d, C-1), 21.26 (q, CH₃). - Lit.^[216]

C ₂₃ H ₂₀ O ₂ (328.15)	Ber.	C 84.12	H 6.14
	Gef.	C 84.25	H 6.01

Ionisierung von 1,3,3-Triphenylprop-2-enylacetat (**133a**) mit TMSOTf1,1,3-Triphenylallyl-Kation (**127a**)

Ansatz: clf36r

In einem NMR-Rohr löst man 29 mg (0.088 mmol) 1,3,3-Triphenylprop-2-enylacetat (**133a**) in 0.8 mL deuteriertem Dichlormethan. Man kühlt auf $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$, gibt 25 μL (71 mg, 0.14 mmol) TMSOTf zu und spektroskopiert.

$^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 400 MHz): $\delta = 8.75$ (d, $J = 14.3$ Hz, 1 H, H_{allyl}), 8.19 (d, $J = 14.3$ Hz, 1 H, H_{allyl}), 8.08 – 8.00 (m, 2 H, H_{Ph}), 7.96 – 7.92 (m, 1 H, H_{Ph}), 7.80 – 7.64 (m, 10 H, H_{Ph}), 7.64 – 7.58 (m, 2 H, H_{Ph}). - Lit.^[217]

$^{13}\text{C-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 100 MHz): $\delta = 197.31$ (s, C-1), 179.20, 141.10 (2 d, C-2, C-3), 138.67, 137.06 (2 s, C_{Ph}), 140.77, 138.55, 136.88, 135.39, 130.79, 130.52, 130.10, 129.56 (8 d, C_{Ph} , ?).

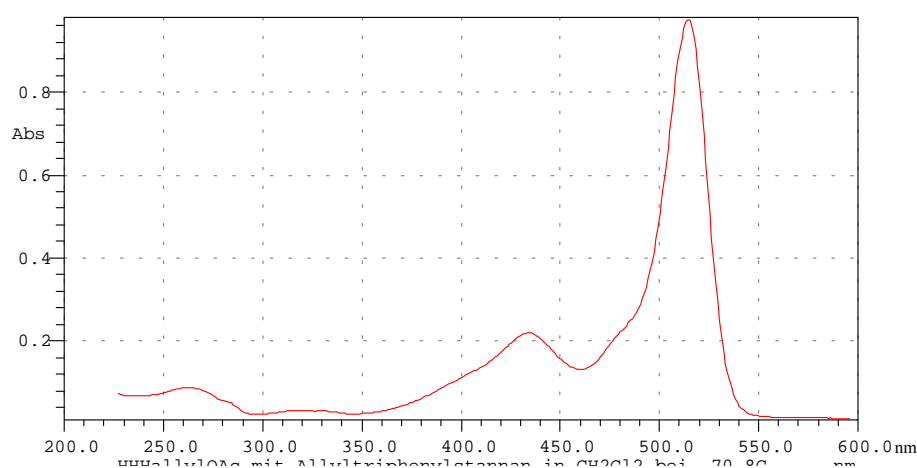


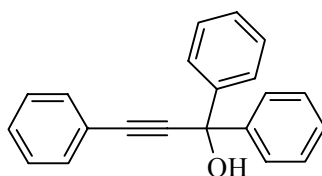
Abb. 13.1 UV-Spektrum des 1,1,3-Triphenylallyl-Kations (**127a**) in CH_2Cl_2 bei $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$

CH_2Cl_2 , $\lambda_{\text{max}} = 415\text{ nm}$; $\epsilon = 1.18 \times 10^5\text{ L mol}^{-1}\text{ cm}^{-1}$

9.5.2 Untersuchungen zu alternativen Syntheserouten für geeignete Vorläufer des 1,1,3-Triphenylallyl-Kations (127a)

9.5.2.1 Vorstufen zur Synthese von 1,3,3-Triphenylprop-2-en-acetat (133a)

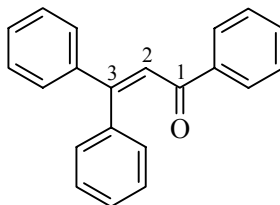
Synthese von 1,1,3-Triphenylprop-2-in-1-ol (138)



Ansatz: clf136

Aus 5.0 g (0.20 mol) Magnesium in 40 mL wasserfreiem Diethylether und 17.1 mL (25.0 g, 0.263 mol) Ethylbromid, gelöst in 100 mL wasserfreiem Diethylether, wird ein Grignard-Reagenz bereitet (0.5 h unter Rückfluß erhitzen). Innerhalb von 1 h wird eine Lösung von 19.5 mL (18.1 g, 0.118 mol), Phenylacetylen (**137**) in 100 mL wasserfreiem Diethylether zugetropft und 2 h bei Raumtemp. gerührt. Anschließend werden unter Eiskühlung 32 g (0.17 mol) Benzophenon (**128a**), gelöst in 100 mL wasserfreiem Diethylether, innerhalb von 1.5 h zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird 0.5 h zum Sieden erhitzt und danach über Nacht bei Raumtemp. gerührt. Nach Zusatz von 400 mL gesätt. wäßriger Ammoniumchlorid-Lösung wird die ether. Phase abgetrennt, die wäßrige Phase mit 50 mL Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert, und das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt. Das gelbe Öl wird unter Erwärmen durch Zugabe von wenig *n*-Hexan zur Kristallisation gebracht. Die entstandenen Kristalle werden aus *n*-Hexan umkristallisiert. Man erhält 37.6 g (78 %) **138** als farblose Nadeln, Schmp.: 80 – 82 °C (Lit.^[223]: 74 %, 82 °C).

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ = 7.64 (m_c, 4 H, H_{Ph}), 7.53 – 7.47 (m, 2 H, H_{Ph}), 7.36 – 7.21 (m, 9 H, H_{Ph}), 2.88 (s, 1 H, OH). - Lit.^[263]

Synthese von 1,3,3-Triphenyl-prop-2-en-1-on (139)^[220]

Ansatz: *clf126*, *clf139*, *clfAK12*

Man löst 5.00 g (17.6 mmol) 1,1,3-Triphenylprop-2-in-1-ol (**138**) in 25 mL Eisessig und gibt 0.5 mL konz. Schwefelsäure und 10 Tropfen destilliertes Wasser zu der nun dunkelgrünen Lösung, rührt 15 min und gießt dann auf Eis. Man setzt Diethylether zu, um das gelbe Öl aufzunehmen, trennt die wäßrige Phase ab und extrahiert diese mit 20 mL Diethylether. Die vereinigten organischen Extrakte werden mit gesätt. wäßriger Natriumhydrogencarbonat-Lösung solange gewaschen, bis kein Kohlendioxid mehr entweicht. Man trocknet über Magnesiumsulfat, filtriert, entfernt dann das Lösungsmittel i. Vak. und erhält 4.87 g (97 %) **139** als orangefarbenes Öl.

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ = 7.92 – 7.89 (m, 2 H, H_{Ph}), 7.50 – 7.30 (m, 8 H, H_{Ph}), 7.28 – 7.22 (m, 3 H, H_{Ph}), 7.20 – 7.14 (m, 2 H, H_{Ph}), 7.11 (s, 1 H, 2-H). - Lit.^[263]

Synthese von 1,3,3-Triphenyl-prop-2-en-1-ol (132a)^[222]

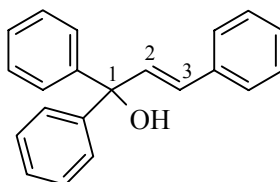
Ansatz: *clf144*, *clfAK13*

5.08 g (17.5 mmol) 1,3,3-Triphenyl-prop-2-en-1-on (**139**) werden in 254 mL Dioxan und 50.8 mL Methanol gelöst. Unter Eiskühlung werden innerhalb einer Stunde 2.55 g (67.3 mmol) NaBH₄ zugegeben. Nach 2 h werden nochmals 1.27 g (33.6 mmol) NaBH₄ zugegeben und die Reaktionsmischung über Nacht gerührt. Der Reaktionsfortschritt wird mit Dünnschichtchromatographie (*n*-Hexan/Diethylether 3:1 auf Aluminiumoxid) überwacht. Unter Eiskühlung werden 250 mL wäßrige NaOH (10 %) zur Reaktionsmischung gegeben. Das Produkt wird viermal mit je 50 mL Diethylether extrahiert, die vereinigten Etherphasen werden dreimal mit je 100 mL gesätt. wäßriger Natriumchlorid-Lösung gewaschen.

Man trocknet über Magnesiumsulfat, filtriert und entfernt das Lösungsmittel i. Vak. Man erhält 4.46 g braunes Öl, das jedoch ein nicht identifiziertes Nebenprodukt enthält, das weder durch Kristallisation noch durch Chromatographie abgetrennt werden konnte.

9.5.2.2 Vorstufen zur Synthese von 1,1,3-Triphenyl-prop-2-en-1-acetat (142)

Synthese von 1,1,3-Triphenyl-prop-2-en-1-ol (**141**)^[227]

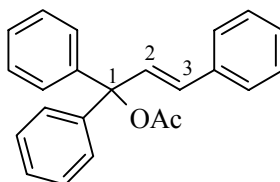


Ansatz: clf161, clfAK4

10.4 g (49.9 mmol) Benzalacetophenon (1,3-Diphenylpropenon **140**) werden in 150 mL wasserfreiem Diethylether gelöst und 33.3 mL (59.9 mmol) einer 1.8 M Lösung von Phenyllithium in *n*-Hexan in 50 mL wasserfreiem Diethylether bei Raumtemp. zuge tropft. Man rührt 8 h bei Raumtemp., erhitzt dann 30 min zum Rückfluß und hydrolysiert nach dem Abkühlen mit verd. Essigsäure. Das Reaktionsgemisch wird dreimal mit je 50 mL gesätt. wäßriger Natriumhydrogencarbonat-Lösung und dreimal mit je 50 mL Wasser gewaschen. Man trocknet über Magnesiumsulfat, filtriert und entfernt das Lösungsmittel i. Vak. Das erhaltene Öl kristallisiert in tiefsiedendem Petrolether, und man erhält **141**, das nochmals aus Ligroin umkristallisiert wird, als 8.11 g (57 %) farblose Kristalle, Schmp.: 106.8 – 109.4 °C (Lit.^[227]: 108 – 111 °C).

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ = 7.44 – 7.18 (m, 15 H, H_{Ph}), 6.82 (d, J = 15.9 Hz, 1 H, 2-H), 6.63 (d, J = 16 Hz, 1 H, 3-H), 2.41 (s, 1 H, OH). - Lit.^[264]

¹³C-NMR (CDCl₃, 75 MHz): δ = 146.00, 136.64 (2 s, C_{Ph}), 135.21 (d, C-2), 129.21 (d, C-3), 128.55, 128.20, 127.68, 127.34, 126.94, 126.88 (6 d, C_{Ph}), 79.38 (s, C-1).

Synthese von 1,1,3-Triphenyl-prop-2-en-1-yl-acetat (**142**)^[228]

Ansatz: clfAK19

Es werden 0.58 g einer NaH-Mineralöldispersion zur Entfernung des Mineralöls zweimal mit je 5 mL wasserfreiem *n*-Pentan gewaschen. Zu den 0.29 g (12 mmol) des gewaschenen NaH gibt man 3.00 g (10.5 mmol) 1,1,3-Triphenylprop-2-en-1-ol (**141**) in 10 mL DME, erhitzt die Mischung 3 h unter Rückfluß und kühlt dann ab. Es werden 0.8 mL (0.9 g, 11 mmol) frisch destilliertes Essigsäurechlorid in 10 mL DME innerhalb von 10 min zugetropft. Die Reaktionsmischung wird 18 h bei Raumtemp. gerührt und zur Hydrolyse unter Eiskühlung in eine Mischung aus 150 mL Pufferlösung (KH₂PO₄/NaOH, pH = 7) und 25 mL Diethylether gegeben. Die ether. Phase wird abgetrennt, die wäßrige Phase mit 30 mL Diethylether extrahiert. Die vereinigten Etherphasen werden mit 30 mL gesätt. wäßriger kalter Natriumchlorid-Lösung gewaschen und dann über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. erhält man 2.80 g (81 %) eines braunen Öls.

Das NMR-Spektrum zeigt jedoch nicht das Produkt, sondern das sekundäre Acetat **133a**. Die Umlagerung ist vermutlich durch Säurespuren im CDCl₃ erfolgt.

Anmerkung:

Durch die recht große Empfindlichkeit des Vorläufers auch bezüglich einer Reinigung durch Chromatographie^[228] zeigt, daß von der praktischen Handhabung her **142** nicht als geeigneter Vorläufer zu betrachten ist.

9.5.2.3 Versuche zur protonenkatalysierten Umlagerung von 1,1,3-Triphenyl-prop-2-en-1-ol (**141**)

Allgemeine Arbeitsvorschrift (AAV 3):

Man löst in einem Kolben 0.18 g (0.63 mmol) des Alkohols **141** in 15 mL Diethylether und gibt Säure zu, rührt die Reaktionsmischung unter DC-Kontrolle (n-Pentan/Diethylether 2 : 1, Kieselgel) und neutralisiert dann mit Natriumhydrogencarbonat-Lösung. Die ether. Phase wird einmal mit 10 mL gesätt. wäßriger Natriumhydrogencarbonat-Lösung und zweimal mit je 20 mL Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und i. Vak. vom Lösungsmittel befreit.

Ansatz: clfAK23b

Säure: 0.5 mL 2N Salzsäure

Reaktionszeit: 12 h, Raumtemp.

Produkt: 0.14 g (78 %) **141**

Ansatz: clfAK25b

Säure: 0.5 mL 2N Salzsäure und ein paar Tropfen destilliertes Wasser

Reaktionszeit: 12 h, Raumtemp.

Produkt: 0.12 g (67 %) **141**

Ansatz: clfAK25a

Säure: 0.1 mL Eisessig und ein paar Tropfen destilliertes Wasser

Reaktionszeit: 12 h, Raumtemp.

Produkt: 0.15 g (83 %) **141**

Ansatz: clfAK24, clf171

Säure: 0.1 mL konz. Salzsäure

Reaktionszeit: 12 h, Raumtemp.

Produkt: Man erhält 0.13 g eines Produktgemischs, in dem das Zielprodukt nicht enthalten ist.

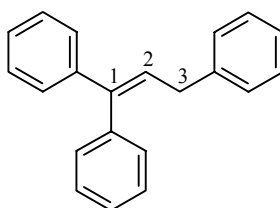
9.5.3 Präparative Umsetzungen des 1,1,3-Triphenylprop-2-enylacetats (133a) mit Nucleophilen

Allgemeine Arbeitsvorschrift (AAV4)

1,3,3-Triphenylprop-2-enylacetat (**133a**) (ca. 1 mmol) wird unter Stickstoff in 10 mL wasserfreiem Dichlormethan gelöst. Unter Rühren wird bei $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ TMSOTf (0.3 – 1.3 eq.) zugegeben, wobei das Acetat **133a** ionisiert wird und eine dunkelrote Lösung entsteht. Danach werden 1.1 ... 1.3 eq. Nucleophil zugegeben. Nachdem die Reaktion bei $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgelaufen ist (Farbänderung), läßt man etwas erwärmen (Es wurde beobachtet, daß bei einigen Produkten zu langes Rühren bei Raumtemp. sowohl vor wie auch nach der Hydrolyse zur Zersetzung des Produktes führte.). Dann hydrolysiert man mit 20 ... 40 mL gesätt. wäßriger Natriumhydrogencarbonat-Lösung und rührt ca. 15 min. Die wäßrige Phase wird abgetrennt und mit 5 ... 10 mL Dichlormethan extrahiert. Man vereinigt die organischen Phasen, trocknet über Magnesiumsulfat und entfernt das Lösungsmittel i. Vak.

Die Reinigung der Produkte erfolgt wie bei den jeweiligen Umsetzungen beschrieben.

Umsetzung mit Tributylsilan (74b)



1,1,3-Triphenylpropen (**145a**)

Ansatz: *cl/Ti3*

0.39 g (1.1 mmol) 1,3,3-Triphenylprop-2-enylacetat (**133a**)

0.28 mL (0.34 g, 1.6 mmol) TMSOTf

0.37 mL (0.29 g, 1.4 mmol) Tributylsilan (**74b**)

Reaktionszeit: 2 h bei $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$

Farbe am Ende der Reaktion: dunkelgrün

Hydrolyse: 20 mL gesätt. wäßrige Natriumhydrogencarbonat-Lösung

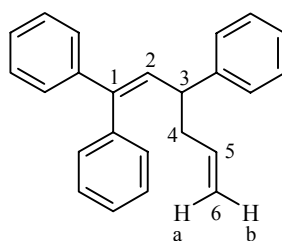
Man reinigt durch Kurzweg-Destillation ($T_{\text{Bad}} = 101 \text{ }^{\circ}\text{C}$ und $3.0 \times 10^{-2} \text{ mbar}$) und erhält 0.24 g (74 %) **145a** als farblose Flüssigkeit.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz): $\delta = 7.40 - 7.15$ (m, 15 H, H_{Ph}), 6.26 (t, $J = 7.6 \text{ Hz}$, 1 H, 2-H), 3.47 (d, $J = 7.7 \text{ Hz}$, 2 H, 3-H). - Lit.^[265]

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 75 MHz): $\delta = 142.47$, 142.42, 140.92, 139.81 (4 s, C_{Ph} , C-1), 129.91, 128.46, 128.39, 128.27, 128.09, 127.31 (6 d, C_{Ph}), 127.73 (d, C-2), 127.11, 127.03, 125.97 (3 d, C_{Ph}), 35.92 (t, C-3).

$\text{C}_{21}\text{H}_{18}$ (270.38)	Ber.	C 93.29	H 6.71
	Gef.	C 92.96	H 6.67

Umsetzung mit Allyltrimethylsilan (**47a**)



1,1,3-Triphenylhexa-1,5-dien (**146aa**)

Ansatz: *clfTi5*, *clfTi18*, *clf145*

0.35 g (1.1 mmol) 1,3,3-Triphenylprop-2-enylacetat (**133a**)

0.06 mL (0.07 g, 0.3 mmol) TMSOTf

0.22 mL (0.16 g, 1.4 mmol) Allyltrimethylsilan (**47a**)

Reaktionszeit: 21 h bei $-70 \text{ }^{\circ}\text{C}$

Farbe am Ende der Reaktion: dunkelgrün

Hydrolyse: 20 mL gesätt. wäßrige Natriumhydrogencarbonat-Lösung

Man erhält 0.26 g einer braunen, zähen Substanz, reinigt durch Chromatographie an neutralem Aluminiumoxid (Stufe I), Eluent: *n*-Hexan : Diethylether = 5 : 2 (v/v), und erhält 0.22 g (65 %) **146aa** ($R_f = 0.9$) als gelbliches Öl, das kristallisiert (Schmp.: 56 – 57 °C, Lit.^[266]: 53 – 55 °C).

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): $\delta = 7.37 - 7.12$ (m, 15 H, H_{Ph}), 6.24 (d, $J = 10.5$ Hz, 1 H, 2-H), 5.67 (ddt, $J_{4,5} = 6.8$ Hz, $J_{5,6a} = 17.1$ Hz, $J_{5,6b} = 10.3$ Hz, 1 H, 5-H), 5.02 – 4.93 (m, 2 H, 6-H), 3.52 (dt, $J = 7.3$ Hz, $J = 10.5$ Hz, 1 H, 3-H), 2.53 – 2.46 (m, 2 H, 4-H). - Lit.^[266]

¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz): $\delta = 144.70, 142.46, 141.46, 140.04$ (4 s, C-1, C_{Ph}), 136.32 (d, C-5), 132.26 (d, C-2), 129.86, 128.50, 128.15, 128.06, 127.38, 127.29, 127.05, 126.11 (8 d, C_{Ph}), 116.22 (t, C-6), 45.12 (d, C-3), 41.70 (t, C-4).

Umsetzung mit Allyltriphenylstannan (47c)

Ansatz: *Ti18*

0.65 g (2.0 mmol) 1,3,3-Triphenylprop-2-enylacetat (**133a**)

0.39 mL (0.48 g, 2.2 mmol) TMSOTf

1.00 g (2.55 mmol) Allyltriphenylstannan (**47c**) in 10 mL wasserfreiem Dichlormethan

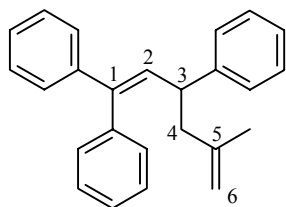
Reaktionszeit: 2 h bei – 70 °C

Farbe am Ende der Reaktion: orange

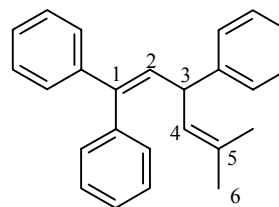
Hydrolyse: 40 mL gesätt. wäßrige Natriumhydrogencarbonat-Lösung

0.76 g eines gelben Öls mit farblosem Feststoff werden durch Chromatographie an neutralem Aluminiumoxid (Stufe I), Eluent: *n*-Hexan/Diethylether = 40 : 1 (v/v), gereinigt. Man erhält 0.41 g (66 %) **146aa** als farbloses Öl, das dann auskristallisiert, Schmp.: 56 – 57 °C, $R_f = 0.69$.

Umsetzung mit (2-Methylallyl)-trimethylsilan (**75a**)



5-Methyl-1,1,3-triphenylhexy-1,5-dien (**146ab**)



5-Methyl-1,1,3-triphenylhexy-1,4-dien (**146ab'**)

Ansatz: *cl/Ti14*

0.35 g (1.1 mmol) 1,3,3-Triphenylprop-2-enylacetat (**133a**)

0.06 mL (0.07 g, 0.3 mmol) TMSOTf

0.24 mL (0.18 g, 1.4 mmol) (2-Methylallyl)-trimethylsilan (**75a**)

Reaktionszeit: 3 h bei $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$

Farbe am Ende der Reaktion: gelb-grün

Hydrolyse: 20 mL gesätt. wäßrige Natriumhydrogencarbonat-Lösung

Man erhält 0.34 g eines orangegelben Öls, reinigt durch Chromatographie an neutralem Aluminiumoxid (Stufe I), Eluent: *n*-Hexan : Diethylether = 10 : 1 (v/v) und erhält 0.24 g (71 %) eines Gemisches von **146ab** und **146ab'** (5.45 : 1) als farbloses Öl ($R_f = 0.81$).

146ab:

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): $\delta = 7.39 - 6.92$ (m, 15 H, H_{Ph}), 6.22 (d, $J = 10.4$ Hz, 1 H, 2 H), 4.72 – 4.62 (m, 2 H, 6-H), 3.61 (m_c , 1 H, 3-H), 2.49 – 2.39 (m, 2 H, 4-H), 1.5 (breites s, 3 H, CH_3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): $\delta = 145.23$, 143.41, 142.57, 141.29, 139.97 (5 s, C-1, C-5, C_{Ph}), 132.57 (d, C-2), 129.91, 128.49, 128.04, 128.03, 127.35, 127.32, 127.04, 126.99, 126.04 (9 d, C_{Ph}), 112.43 (t, C-6), 46.36 (t, C-4), 43.59 (d, C-3), 22.19 (q, 5- CH_3).

IR (KBr): $\nu = 3079 \text{ cm}^{-1}$, 3058, 3026, 2967, 2931, 1599, 1493, 1444, 1374, 764, 698, 726.

MS (70 eV), m/z (%): 324 (8) $[\text{M}^+]$, 269 (100) $[\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_7]$, 191 (68) $[\text{Ar}_2\text{C}_3\text{H}^+]$, 91 (10) $[\text{PhCH}_2^+]$.

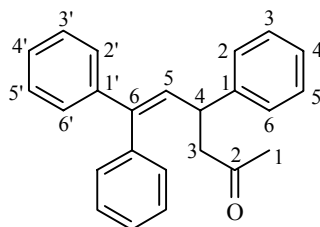
$\text{C}_{25}\text{H}_{24}$ (324.47)	Ber.	C 92.54	H 7.46
	Gef.	C 92.70	H 7.27

146ab‘:

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): $\delta = 7.39 - 6.92$ (m, 15 H, Ar), 6.21 (d, $J = 10.3$ Hz, 1 H, 2-H), 5.35 (m_c , 1 H, 4-H), 4.38 (scheinbares t, 1 H, 3-H), 1.74, 1.40 (2 s, 2×3 H, $2 \times \text{CH}_3$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): $\delta = 144.73$, 142.37, 140.55, 132.05 (4 s, C-1, C-5, C_{Ph}), 131.29 (d, C-2), 129.95, 128.41, 128.31, 128.14, 127.89, 127.82, 127.41, 127.07 (8 d, C_{Ph}), 126.29 (d, C-4), 125.96 (d, C_{Ph}), 44.06 (d, C-3), 25.90, 22.91 (2 q, C-6, 5- CH_3).

Umsetzung mit 2-(Trimethylsiloxy)-propen (**43d**)



4,6,6-Triphenyl-hex-5-en-2-on (**147aa**)

Ansatz: *cl/Ti4*

0.45 g (1.4 mmol) 1,3,3-Triphenylprop-2-enylacetat (**133a**)

0.32 mL (0.39 g, 1.8 mmol) TMSOTf

0.27 mL (0.21 g, 1.6 mmol) 2-(Trimethylsiloxy)-propen (**43d**)

Reaktionszeit: 2 h bei $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$

Farbe am Ende der Reaktion: grün

Hydrolyse: 20 mL gesätt. wäßrige Natriumhydrogencarbonat-Lösung

Man erhält 0.41 g eines orange-gelben Öls, das kristallisiert. Nach dem Umkristallisieren aus Diethylether erhält man 0.28 g (63 %) **147aa** als farblose Kristalle, Schmp.: $88 - 91\text{ }^{\circ}\text{C}$.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): $\delta = 7.40 - 7.13$ (m, 15 H, H_{Ph}), 6.20 (d, $J = 10.4$ Hz, 1 H, 5-H), 3.98 (m_{c} , 1 H, 4-H), 2.83 (m_{c} , ABX-System, 2 H, 3-H), 1.97 (s, 3 H, 1-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 100 MHz): $\delta = 206.78$ (s, C=O), 143.80, 142.10, 139.56 (3 s, C-6, C_{Ph}), 130.70 (d, C-5), 129.74, 128.73, 128.27, 128.09, 127.34, 127.27, 127.21, 126.47 (8 d, C_{Ph}), 51.21 (t, C-3), 41.37 (d, C-4), 30.16 (q, C-1).

IR (KBr): $\nu = 3080\text{ cm}^{-1}$, 3056, 3026, 2954, 2912, 1704, 1627, 1600, 1494, 1444, 762, 702, 728.

MS (70 eV), m/z (%): 326 (3) $[M^+]$, 268 (100) $[M^+ - C_3H_5O]$, 191 (59) $[Ar_2C_3H^+]$, 91 (30) $[Ar-CH_2^+]$, 43 (15) $[C_2H_3O^+]$.

$C_{24}H_{22}O$ (326.44)	Ber.	C 88.31	H 6.79
	Gef.	C 88.43	H 6.66

Die Struktur wurde über eine Röntgenstrukturanalyse bestätigt (siehe Anhang).

Umsetzung mit 2-Methylfuran (**109a**)

Ansatz: *Till*

0.33 g (1.0 mmol) 1,3,3-Triphenylprop-2-enylacetat (**133a**)

0.20 mL (0.25 g, 1.1 mmol) TMSOTf

0.12 mL (0.11 g, 1.3 mmol) 2-Methylfuran (**109a**)

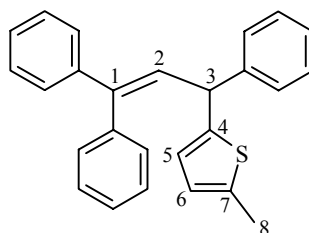
Reaktionszeit: 3 d bei $-70\text{ }^\circ\text{C}$

Farbe am Ende der Reaktion: dunkelrot

Hydrolyse: 20 mL gesätt. wäßrige Natriumhydrogencarbonat-Lösung

Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. erhält man 0.38 g einer dunkelroten, zähen Substanz. Aus dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Rohsubstanz kann man entnehmen, daß kein einheitliches Produkt entstanden ist.

Umsetzung mit 2-Methylthiophen (**109b**)



2-Methyl-5-(1,1,3-triphenyl-allyl)-thiophen (**148b**)

Ansatz: Ti7, Ti20

0.65 g (2.0 mmol) 1,3,3-Triphenylprop-2-enylacetat (**133a**)

0.39 mL (0.48 g, 2.2 mmol) TMSOTf

0.25 mL (0.25 g, 2.5 mmol) 2-Methylthiophen (**109b**)

Reaktionszeit: 3 d bei $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$

Farbe am Ende der Reaktion: grün-braun

Hydrolyse: 40 mL gesätt. wäßrige Natriumhydrogencarbonat-Lösung

Man erhält 0.67 g eines braunen Feststoffs. Umkristallisieren aus Diethylether/*n*-Pentan ergibt 0.55 g (75 %) **148b** als hellbraune Kristalle, Schmp.: $127 - 129\text{ }^{\circ}\text{C}$.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): $\delta = 7.39 - 7.19$ (m, 15 H, H_{Ph}), 6.56 – 6.54, 6.52 – 6.49 (2 m, 1 H + 2 H, 2-H, 5-H, 6-H), 4.89 (d, $J = 10.4$ Hz, 1 H, 3-H), 2.40 (d, $J = 0.3$ Hz, 3 H, 8-H).

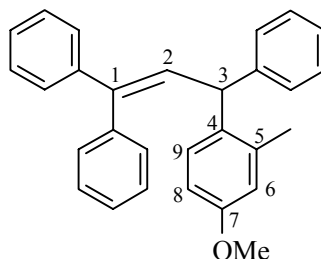
$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , MHz): $\delta = 146.22, 143.91, 142.03, 141.54$ (4 s, C-1, C_{Ph}), 139.40, 138.59 (2 s, C-4, C-7), 130.45 (d, C-2), 129.76, 128.56, 128.30, 128.11, 127.92, 127.52, 127.36, 127.31, 126.64 (9 d, C_{Ph}), 124.66, 124.27 (2 d, C-5, C-6), 46.51 (d, C-3), 15.31 (q, CH_3).

IR (KBr): $\nu = 3056\text{ cm}^{-1}, 3025, 2917, 2858, 1597, 1493, 1454, 1444, 767, 700$.

MS (70 eV), m/z (%): 366 (100) [M^+], 351 (10) [$\text{M}^+ - \text{CH}_3$], 289 (12) [$\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_5$], 268 (19) [$\text{M}^+ - \text{C}_5\text{H}_5\text{S}$], 191 (9) [$\text{Ar}_2\text{C}_3\text{H}^+$], 187 (19) [$\text{M}^+ - \text{Ar}_2\text{C}_2\text{H}$], 91 (3) [Ph-CH_2^+].

$\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{S}$ (366.53)	Ber.	C 85.20	H 6.05	S 8.75
	Gef.	C 85.31	H 6.08	S 8.64

Umsetzung mit *m*-Methylanisol (**81**)



4-Methoxy-2-methyl-1-(1,1,3-triphenyl-allyl)-benzol (**149b**)

Ansatz: Ti12, Ti21

0.74 g (2.3 mmol) 1,3,3-Triphenylprop-2-enylacetat (**133a**)

0.45 mL (0.55 g, 2.5 mmol) TMSOTf

0.37 mL (0.36 g, 2.9 mmol) *m*-Methylanisol (**81**)

Reaktionszeit: 3 d bei $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$

Farbe am Ende der Reaktion: dunkelrot

Hydrolyse: 40 mL gesätt. wäßrige Natriumhydrogencarbonat-Lösung

Man erhält 1.00 g eines orangegelben Öls, reinigt durch Chromatographie an neutralem Aluminiumoxid (Stufe I), Eluent: *n*-Hexan : Diethylether = 20:1 (v/v), dann *n*-Hexan : Diethylether = 10:1 (v/v), und erhält in der zweiten Fraktion 0.57 g (67 %, $R_f = 0.65$) **149b** als farblosen Feststoff, Schmp.: $119 - 121\text{ }^{\circ}\text{C}$.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): $\delta = 7.35 - 7.08$ (m, 16 H, H_{Ph} , 6-H), 6.70 (m, 2 H, 8-H, 9-H), 6.49 (d, $J = 10.3$ Hz, 1 H, 2-H), 4.89 (d, $J = 10.2$ Hz, 1 H, 3-H), 3.77 (s, 3 H, OMe), 1.90 (s, 3 H, CH_3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , MHz): $\delta = 157.80$ (s, C-7), 144.82, 142.31, 141.18, 139.81, 137.57, 135.06 (6 s, C_{Ph} , C-1, C-4, C-5), 131.45 (d, C-2), 129.25 (d, C-6), 129.73, 128.38, 128.18, 128.12, 128.08, 127.59, 127.24, 127.15, 126.00 (9 d, C_{Ph}), 116.11, 111.13 (2 d, C-8, C-9), 50.10 (d, C-3), 46.66 (q, OMe), 19.70 (q, CH_3).

IR (KBr): $\nu = 3055 \text{ cm}^{-1}$, 3023, 2930, 2832, 1607, 1495, 1443, 766, 699.

MS (70 eV), m/z (%): 390 (100) $[\text{M}^+]$, 375 (27) $[\text{M}^+ - \text{CH}_3]$, 359 (2) $[\text{M}^+ - \text{OCH}_3]$, 313 (11) $[\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_5]$, 299 (18), 268 (31) $[\text{M}^+ - m\text{-Methylanisol}]$, 223 (20) $[\text{M}^+ - \text{Ar}_2\text{CH}]$, 191 (15) $[\text{Ar}_2\text{C}_3\text{H}^+]$, 165 (11), 135 (6), 91 (5) $[\text{PhCH}_2^+]$.

$\text{C}_{29}\text{H}_{26}\text{O}$ (390.53)	Ber.	C 89.19	H 6.71
	Gef.	C 89.49	H 6.70

Umsetzung mit 1,3-Dimethoxybenzol (**110**)

Ansatz: *Ti13*

0.34 g (1.0 mmol) 1,3,3-Triphenylprop-2-enylacetat (**133a**)

0.20 mL (0.25 g, 1.1 mmol) TMSOTf

0.18 mL (0.19 g, 1.4 mmol) 1,3-Dimethoxybenzol (**110**)

Reaktionszeit: 20 h bei $-70 \text{ }^\circ\text{C}$

Farbe am Ende der Reaktion: dunkelrot

Hydrolyse: 20 mL gesätt. wäßrige Natriumhydrogencarbonat-Lösung

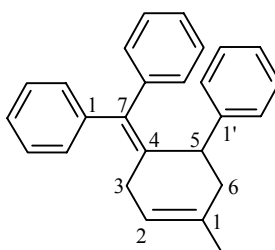
Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. erhält man 0.45 g eines grün-grauen Öls. Nach einigen Tagen hat sich ein farbloser Feststoff gebildet, der vom gelben Öl abgetrennt werden kann. Man erhält 0.02 g des Feststoffs und 0.32 g des gelben Öls. Aus den erhaltenen Spektren lassen sich allerdings keine Strukturen für die erhaltenen Fraktionen vorhersagen.

9.5.4 Umsetzungen des 1,1,3-Triphenylprop-2-enyl-acetats mit Dienen

Allgemeine Arbeitsvorschrift (AAV 5)

1,3,3-Triphenylprop-2-enylacetat (**133a**) (ca. 0.51 mmol) wird unter Stickstoff in 10 mL wasserfreiem Dichlormethan gelöst. Unter Rühren wird bei $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ $\text{ZnCl}_2\cdot\text{Et}_2\text{O}$ zugegeben, wobei das Acetat ionisiert wird und eine dunkelrote Lösung entsteht, und dann das Dien zugespritzt. Man rührt in der Kälte, wobei sich die Farbe des Reaktionsgemisches nicht verändert, und zum Beenden der Reaktion läßt man auf $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ erwärmen und hydrolysiert mit gesätt. wäßrige Natriumhydrogencarbonat-Lösung (15 min) unter weiterem Auftauen. Die wäßrige Phase wird abgetrennt und mit 10 mL Dichlormethan extrahiert. Man vereinigt die organischen Phasen, trocknet über Magnesiumsulfat, filtriert und entfernt das Lösungsmittel i. Vak.

Umsetzung mit 2-Methyl-1,3-butadien (Isopren) (152a)



4-(Diphenylmethylene)-1-methyl-5-phenyl-cyclohex-1-en (**153aa**)

Ansatz: cf256, clf265

0.17 g (0.51 mmol) 1,3,3-Triphenylprop-2-enylacetat (**133a**)

1.00 mL (1.91 mmol) $\text{ZnCl}_2\cdot\text{Et}_2\text{O}$ ($c = 1.914\text{ mol L}^{-1}$)

0.25 g (3.7 mmol) 2-Methyl-1,3-butadien (Isopren) (**152a**)

Reaktionszeit: 24 h bei $-45\text{ }^{\circ}\text{C}$

Farbe am Ende der Reaktion: dunkelrot

Hydrolyse: 10 mL gesätt. wäßrige Natriumhydrogencarbonat-Lösung

Man erhält 0.22 g eines farblosen Öls, reinigt durch Chromatographie an neutralem Aluminiumoxid (Stufe I), Eluent: *n*-Hexan : Diethylether = 40:1 (v/v), und erhält in der ersten Fraktion 0.11 g (63 %, $R_f = 0.66$) **153aa** als farbloses Öl.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): $\delta = 7.40 - 7.00$ (m, 15 H, H_{Ph}), 5.23 (breites s, 1 H, 2-H), 4.09 (breites d, 1 H, 5-H), 2.80 – 2.43 (m, 4 H, 3-H, 6-H), 1.79 (s, 3 H, CH_3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 100 MHz): $\delta = 143.98, 142.96, 142.41, 136.86, 136.02, 132.24$ (6 s, C-1, C-4, C-7, $\text{C}_{\text{Ph-1}}, \text{C}_{\text{Ph-1'}}$), 129.66, 129.51, 128.29, 128.07, 127.87, 126.89, 126.49, 126.33, 125.84 (9 d, C_{Ph}), 121.10 (d, C-2), 41.23 (d, C-5), 35.49, 28.59 (2 t, C-3, C-6), 23.32 (q, CH_3).

IR (KBr): $\nu = 3079 \text{ cm}^{-1}, 3057, 3024, 2959, 2924, 1599, 1493, 1444, 764, 699$.

MS (70 eV), m/z (%): 336 (100) [M^+], 321 (5) [$\text{M}^+ - \text{CH}_3$], 281 (35) [$\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_7$], 280 (40) [$\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_8$], 268 (23) [$\text{M}^+ - \text{Ph}_2\text{C}=\text{C}=\text{C}(\text{Ph})\text{H}$], 191 (21) [$\text{Ph}_2\text{C}=\text{C}=\text{CH}$], 167 (54) [Ph_2CH^+], 166 (17) [Ph_2C], 91 (31), [C_7H_7^+].

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigt im Bereich von $\delta = 0 - 3$ ppm deutlich einen polymeren Anteil, weshalb keine Elementaranalyse erhalten werden kann.

Beendigung der Reaktion unter Verwendung von Triethylaminboran (74k)

Ansatz: clf249

0.17 g (0.52 mmol) 1,3,3-Triphenylprop-2-enylacetat (**133a**)

0.80 mL (1.5 mmol) $\text{ZnCl}_2 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ ($c = 1.863 \text{ mol L}^{-1}$)

0.10 g (1.5 mmol) 2-Methyl-1,3-butadien (**152a**)

Reaktionszeit: 2.5 h bei $-70 \dots -10 \text{ }^\circ\text{C}$

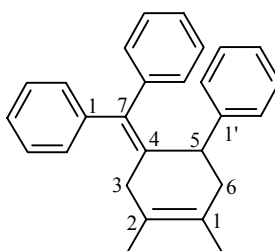
Farbe am Ende der Reaktion: dunkelrot

Abfangreagenz: 0.1 mL (0.13 g, 1.11 mmol) Triethylaminboran (**74k**)

Hydrolyse: 10 mL gesätt. wäßrige Natriumhydrogencarbonat-Lösung

Man erhält 0.23 g eines gelben Öls, reinigt durch Chromatographie an neutralem Aluminiumoxid (Stufe I), Eluent: *n*-Hexan : Diethylether = 40:1 (v/v), und erhält in der ersten Fraktion 0.08 g (45 %, $R_f = 0.66$) **153aa** als farbloses Öl.

Umsetzung mit 2,3-Dimethylbutadien (**152b**)



4-(Diphenylmethylene)-1,2-dimethyl-5-phenyl-cyclohex-1-en (**153ab**)

Ansatz: clf235, clf236, clf245, clf264

0.17 g (0.52 mmol) 1,3,3-Triphenylprop-2-enylacetat (**133a**)

1.00 mL (1.91 mmol) $\text{ZnCl}_2 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ ($c = 1.914 \text{ mol L}^{-1}$)

0.15 mL (0.11 g, 1.8 mmol) 2,3-Dimethylbutadien (**152b**)

Reaktionszeit: 23 h bei $-45 \text{ }^\circ\text{C}$

Farbe am Ende der Reaktion: dunkelrot

Hydrolyse: 10 mL gesätt. wäßrige Natriumhydrogencarbonat-Lösung

Man erhält 0.23 g eines farblosen Öls, reinigt durch Chromatographie an neutralem Aluminiumoxid (Stufe I), Eluent: *n*-Hexan : Diethylether = 20 : 1 (v/v), und erhält 0.13 g (69 %, $R_f = 0.69$) **153ab** als farbloses Öl.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): $\delta = 7.41 - 6.97$ (m, 15 H, H_{Ph}), 4.06 (breites d, 1 H, 5-H), 2.70 – 2.42 (m, 4 H, 3-H, 6-H), 1.75, 1.47 (2 s, $2 \times 3 \text{ H}$, $2 \times \text{CH}_3$).

^{13}C -NMR (CDCl_3 , 100 MHz): $\delta = 144.20, 143.03, 142.41, 137.71, 135.44$ (5 s, C-4, C-7, $\text{C}_{\text{Ph-1}}$, $\text{C}_{\text{Ph-1'}}$), 129.80, 129.58, 128.26, 128.03, 127.84, 126.91, 126.44, 126.28, 125.73 (9 d, C_{Ph}), 125.63, 123.82 (2 s, C-1, C-2), 41.58 (d, C-5), 36.96, 34.55 (2 t, C-3, C-6), 18.91, 18.82 (2 q, $2 \times \text{CH}_3$).

IR (KBr): $\nu = 3057 \text{ cm}^{-1}, 3024, 2921, 2868, 1629, 1600, 1493, 1444, 700$.

MS (70 eV), m/z (%): 350 (100) [M^+], 335 (7) [$\text{M}^+ - \text{CH}_3$], 281 (26) [$\text{M}^+ - \text{C}_5\text{H}_9$], 268 (27) [$\text{M}^+ - \text{Ph}_2\text{C}=\text{C}=\text{C}(\text{Ph})\text{H}$], 183 (79) [$\text{Ph}_2\text{CH}-\text{CH}_3$], 167 (60) [Ph_2CH^+].

Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt im Bereich von $\delta = 0 - 3$ ppm deutlich einen polymeren Anteil, weshalb keine Elementaranalyse erhalten werden kann.

Beendigung der Reaktion unter Verwendung von Triethylaminboran (74k)

Ansatz: clf246

0.17 g (0.51 mmol) 1,3,3-Triphenylprop-2-enylacetat (**133a**)

0.80 mL (1.5 mmol) $\text{ZnCl}_2 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ ($c = 1.863 \text{ mol L}^{-1}$)

0.12 mL (0.16 g, 2.0 mmol) 2,3-Dimethylbutadien (**152b**)

Reaktionszeit: 2.5 h bei $-70 \dots -30 \text{ }^\circ\text{C}$

Farbe am Ende der Reaktion: dunkelrot

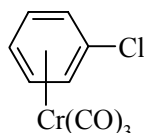
Abfangreagenz: 0.1 mL (0.1 g, 1 mmol) Triethylaminboran (**74k**)

Hydrolyse: 10 mL gesätt. wäßrige Natriumhydrogencarbonat-Lösung bei $0 \text{ }^\circ\text{C}$

Man erhält 0.24 g eines gelben Öls, reinigt durch Chromatographie an neutralem Aluminiumoxid (Stufe I), Eluent: *n*-Hexan : Diethylether = 20 : 1 (v/v), und erhält in der ersten Fraktion 0.10 g (57 %, $R_f = 0.69$) **153ab** als farbloses Öl.

9.5.5 Synthese von Tricarbonyl- $\{\eta^6\text{-[3,3-diphenyl-prop-2-en-1-acetat)]-1\text{-benzol}\}$ -chrom(0) (**133a'**)

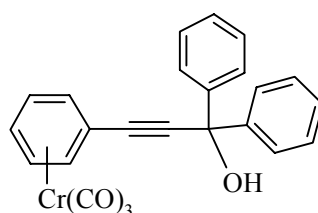
Darstellung von Tricarbonyl- $\eta^6\text{-chlorbenzol-chrom}$ (**134**)^[220]



Ansatz: *clf 154*, *clfAK6*

Unter Stickstoff werden 50 mL (55 g, 49 mmol) Chlorbenzol, 5.33 g (24.2 mmol) Chromhexacarbonyl, 20 mL wasserfreies THF und 200 mL Dibutylether vorgelegt. Man entgast die Reaktionslösung 10 min mit Stickstoff und erhitzt unter Stickstoffatmosphäre 72 h unter Rückfluß. Nach dem Abkühlen wird die Mischung schnell über Kieselgel filtriert, mit Diethylether nachgewaschen, und das Lösungsmittel anschließend i. Vak. entfernt. Man erhält 5.90 g (98 %) **134** als zitronengelbe Kristalle, Schmp.: 102 – 104 °C (Lit.^[220]: 98 %, Schmp. 100 °C).

Darstellung von Tricarbonyl- $\{\eta^6\text{-[3,3-diphenyl-propin-3-ol)]-1\text{-benzol}\}$ -chrom(0) (**135**)^[219]



Ansatz: *clf155*, *clfAK 16*

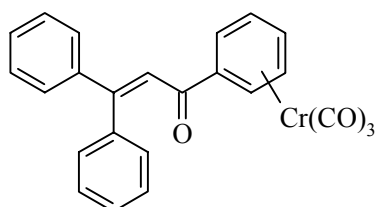
Unter Stickstoff werden 6.0 g (24 mmol) Tricarbonyl- $\eta^6\text{-Chlorbenzol-Chrom}$ (**134**) in 30 mL wasserfreiem THF gelöst. Es werden 0.048 g (0.25 mmol) Kupfer(I)iodid, 15 mL wasserfreies Triethylamin und 0.34 g (0.48 mmol) Bis-(triphenylphosphin)-Palladium(II)-chlorid zugegeben. Man entgast 10 min mit Stickstoff, tropft Raumtemp. innerhalb 1 h eine Lösung von 6.27 g (30.1 mmol) 1,1-Diphenylprop-2-in-1-ol (**130**) in 45 mL wasserfreiem THF zu und erhitzt dann 4 h zum Rückfluß.

Nach dem Abkühlen gibt man 150 mL Diethylether zu und filtriert vom Triethylammoniumhydrochlorid ab. Das Filtrat wird i. Vak. vom Lösungsmittel befreit und der Rückstand durch Chromatographie an Kieselgel, Eluent: *n*-Pentan : Diethylether = 1 : 1, gereinigt. Man erhält 7.61 g (75 %) **135** ($R_f = 0.69$) als gelbe Kristalle; Schmp.: 128 – 130 °C (Lit.^[219]: 92 %, Schmp. 130 – 133 °C).

¹H-NMR (d₆-DMSO, 300 MHz): $\delta = 7.66 - 7.56$ (m, 4 H, H_{Ph}), 7.38 – 7.20 (m, 6 H, H_{Ph}), 7.02 (s, 1 H, OH), 5.98 – 5.92, 5.82 – 5.66 (2 m, 2 H + 3 H, Komplex-H_{Ph}). - Lit.^[219]

¹³C-NMR (d₆-DMSO, 75 MHz): $\delta = 233.44$ (C=O), 145.97 (s, C_{Ph}), 128.27, 127.48, 125.77 (3 d, C_{Ph}), 97.23, 94.42, 94.06, (3 d, Komplex-C_{Ph}), 93.6 (s, Komplex-C_{Ph}), 91.20 (s, C-3), 81.87 (s, C-2), 73.28 (s, C-1). - Lit.^[219]

Darstellung von Tricarbonyl- $\{\eta^6$ -[3,3-diphenyl-prop-2-en-1-on]1-benzol $\}$ -chrom(0) (**136**)^[221]



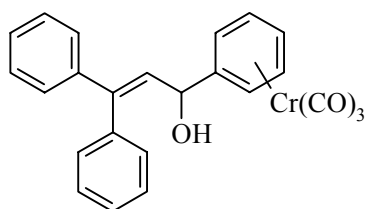
Ansatz: clf152, clf156, clfAK 18

Man legt 3.00 g (7.00 mmol) Chromcarbinol **135** in 100 mL wasserfreiem THF vor und entgast 20 min mit Stickstoff. Anschließend werden 70 mL einer entgasten wäßrigen Schwefelsäure (25 proz.) zugegeben. Man erhitzt 2.5 h bei 80 – 85 °C unter Rückfluß und überwacht den Reaktionsfortschritt mittels Dünnschichtchromatographie (Kieselgel, Eluent: *n*-Pentan : Diethylether = 1 : 1 (v/v), $R_f = 0.51$). Nach dem Abkühlen wird die Reaktionsmischung mit konz. Natronlauge neutralisiert und mit 100 mL Diethylether extrahiert. Die Etherphase wird anschließend zweimal mit je 50 mL gesättigter wäßriger Natriumhydrogencarbonat-Lösung gewaschen. Man trocknet über Magnesiumsulfat, entfernt das Lösungsmittel i. Vak. und erhält 1.77 g (59 %) **136** als dunkelrote nadelförmige Kristalle, Schmp.: 141.6 – 144.3 °C (Lit.^[221]: 73 %, Schmp. 143 – 146 °C).

$^1\text{H-NMR}$ ($\text{d}_6\text{-DMSO}$, 300 MHz): $\delta = 7.47 - 7.32$ (m, 8 H, H_{Ph}), $7.22 - 7.14$ (m, 3, H_{Ph}), 6.46 (d, $J = 6.6$ Hz, 2 H, $2\text{-H}_{\text{Komplex}}$, $6\text{-H}_{\text{Komplex}}$), 6.08 (t, $J = 6.6$ Hz, 1 H, $4\text{-H}_{\text{Komplex}}$), 5.64 (t, $J = 6.5$ Hz, 2 H, $3\text{-H}_{\text{Komplex}}$, $5\text{-H}_{\text{Komplex}}$). -Lit.^[221]

$^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO, 75 MHz): $\delta = 232.28$ (s, Komplex-C=O), 187.86 (s, C=O), 155.37 (s, C-3), 140.61 (s, C_{Ph}), 139.01 (s, C_{Ph}), 129.93, 129.36, 128.76, 128.60, 128.38, 128.26 (6 d, C_{Ph}), 121.02 (s, C-2), 99.13 (s, Komplex- C_{Ph}), 98.47, 96.92, 91.92 (3 d, Komplex- C_{Ph}). - Lit.^[221]

Darstellung von Tricarbonyl- $\{\eta^6\text{-}[3,3\text{-diphenyl-prop-2-en-1-ol}]1\text{-benzol}\}$ -chrom(0) (**132a'**)^[222]



Ansatz: clf157, clf158, *clfAK 20*

Man löst 1.6 g (3.8 mmol) **136** in einer Mischung aus 80 mL Dioxan und 16 mL Methanol, entgast über 10 min mit Stickstoff und gibt dann 0.79 g (21 mmol) Natriumborhydrid in vier Portionen innerhalb einer Stunde zu. Man rührt 1.5 h bei Raumtemp., gibt nochmals 0.42 g (11 mmol) Natriumborhydrid zu und rührt dann über Nacht. Der Reaktionsfortschritt wird mit Dünnschichtchromatographie (Kieselgel, Eluent: *n*-Pentan : Diethylether = 1 : 1 (v/v), $R_f = 0.46$) überwacht. Man hydrolysiert durch Zugabe von 300 mL gekühlter wässriger Natronlauge (10 proz.), extrahiert dreimal mit je 50 mL Diethylether, wäscht die vereinigten Extrakte dreimal mit je 50 mL Wasser zur Neutralität, trocknet über MgSO_4 , filtriert und entfernt Lösungsmittel i. Vak. Man erhält 1.45 g (90 %) **132a'** als gelbes Öl, das noch etwas Dioxan enthält.

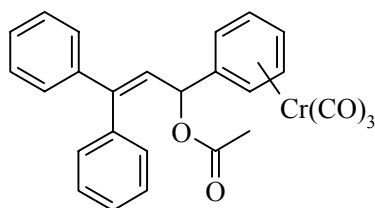
$^1\text{H-NMR}$ ($\text{d}_6\text{-DMSO}$, 300 MHz): $\delta = 7.56 - 7.16$ (m, 6 H, H_{Ph}), $6.26 - 5.56$ (m, 4 H, H_{Ph}), $5.94 - 5.67$ (m, 5 H, Komplex- H_{Ph}), 4.79 (breites s, 1 H, 2-H), 3.34 (s, 2 H, 1-H, OH).

$^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{d}_6\text{-DMSO}$, 75 MHz): $\delta = 234.14$ (s, Komplex-C=O), 142.84 , 141.23 (2 s, $\text{C}_{\text{Ph-1}}$), 138.67 (s, C-3), 129.77 (d, C-2), 129.61 , 128.68 , 128.53 , 127.26 , 128.01 , 127.84 (6 d, C_{Ph}), 116.73 (s, Komplex- $\text{C}_{\text{Ph-1}}$), 95.12 (d, Komplex- $\text{C}_{\text{Ph-4}}$), 93.95 , 93.89 (2 d, $\text{C}_{\text{Ph-2}}$, $\text{C}_{\text{Ph-3}}$, $\text{C}_{\text{Ph-5}}$, $\text{C}_{\text{Ph-6}}$, Komplex- C_{Ph}), 67.77 (d, C-1).

IR (KBr): $\nu = 3401 \text{ cm}^{-1}$, 3082 , 3058 , 3026 , 2965 , 2916 , 2891 , 2858 , 1964 , 1881 , 1120 , 872 , 703 , 661 , 631 .

MS (70 eV), m/z (%): 406 (6) [$\text{M}^+ - \text{OH}$], 338 (<1) [$\text{M}^+ - 3 \times \text{CO}$], 322 (100) [$\text{M}^+ - \text{OH} - 3 \times \text{CO}$], 270 (47) [$322 - \text{Cr}$], 269 (49) [$322 - \text{Cr} - \text{H}$], 192 (34) [$\text{Ph}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_3$], 191 (34) [$\text{Ph}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2$], 179 (13) [$\text{Ph}_2\text{C}-\text{CH}_3$], 178 (12) [$\text{Ph}_2\text{C}=\text{CH}_2$].

Darstellung von *Tricarbonyl- $\{\eta^6\text{-}[3,3\text{-diphenyl-prop-2-en-1-acetat}]\text{-1-benzol}\}$ -chrom(0)* (**133a'**)^[216]



Ansatz: clfAK22

Man löst 1.45 g (3.43 mmol) **132a'** in 10 mL Dichlormethan, gibt 0.72 mL (0.53 g , 5.2 mmol) Triethylamin, 0.50 mL (0.54 g , 5.3 mmol) Essigsäureanhydrid und 4 mg (0.03 mmol) DMAP zu, entgast die Lösung 10 min mit Stickstoff und rührt dann 6 h bei Raumtemp. Der Reaktionsfortschritt wird mittels Dünnschichtchromatographie überwacht (Kieselgel, *n*-Pentan : Diethylether = $1 : 2$ (v/v), $R_f = 0.27$). Man hydrolysiert mit 15 mL Wasser, trennt die Dichlormethanphase ab und wäscht diese zweimal mit je 15 mL gesätt. wäßriger 1 M Natronlauge und mit 15 mL Wasser. Man trocknet über Magnesiumsulfat, filtriert, entfernt das Lösemittel i. Vak. und erhält 1.6 g (75%) **133a'**.

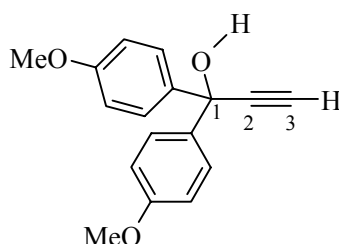
Beim dem Versuch der Reinigung des Rohprodukts durch Chromatographie an neutralem Aluminiumoxid (Stufe I), Eluent: *n*-Pentan : Diethylether = 2 : 1 (v/v), wird der Tricarbonylchrom-Rest abgespalten.

Spektrum des Rohprodukts:

$^1\text{H-NMR}$ ($\text{d}_6\text{-DMSO}$, 300 MHz): $\delta = 7.52 - 7.20$ (m, 10 H, H_{Ph}), 6.30 (d, $J = 9.3$ Hz, 1 H, 2-H), 5.90 (d, $J = 9.4$ Hz, 1 H, 1-H), 5.86 – 5.74 (m, 3 H, Komplex- H_{Ph}), 5.68 – 5.56 (m, 2 H, Komplex- H_{Ph}), 2.04 (s, 3 H, CH_3).

9.5.6 Synthese des 3,3-Bis-(*p*-methoxyphenyl)-1-phenyl-prop-2-enylacetats (133b)

Synthese von 1,1-Bis-(*p*-methoxyphenyl)-prop-2-in-1-ol (**130b**)^[211]

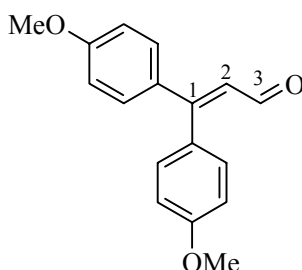


Ansatz: clf255

30 mL (15 mmol) einer Lösung von Ethynylmagnesiumbromid in THF ($c = 0.5$ mol/L) werden auf 0 °C gekühlt. Unter Rühren tropft man eine Lösung von 2.54 g (10.1 mmol) Bis-(*p*-methoxy)-benzophenon (**128b**) in 50 mL wasserfreiem THF innerhalb von 45 min zu. Man läßt auf Raumtemp. erwärmen und erhitzt noch 21 h unter Rückfluß. Man gießt in 100 mL Eiswasser, hydrolysiert über 1 h und neutralisiert dann die wäßrige Phase durch Zugabe von 2N Salzsäure. Man trennt die organische Phase ab und extrahiert die wäßrige Phase zweimal mit je 50 mL Diethylether. Die vereinigten organischen Extrakte werden mit 50 mL Wasser, 50 mL gesätt. wäßriger Natriumhydrogencarbonat-Lösung und erneut mit 50 mL Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und i. Vak. vom Lösungsmittel befreit. Man erhält 2.71 g (100 %) **130b** als braunes Öl, das noch geringe Verunreinigungen enthält, jedoch so weiter umgesetzt werden kann. (Eine Reinigung durch Chromatographie ist nicht möglich, da sonst Meyer-Schuster-Umlagerung eintritt.)

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): $\delta = 7.45 - 7.44$ (AA'BB'-System, $J_{A,B} = 9$ Hz, 4 H, 2-H_{An}, 6-H_{An}), $6.88 - 6.80$ (AA'BB'-System, $J_{A,B} = 9$ Hz, 4 H, 3-H_{An}, 5-H_{An}), 3.78 (s, 6 H, 2 × OMe), 3.09 (s, 1 H, OH), 2.84 (s, 1 H, 3-H). - Lit.^[267]

Synthese von 3,3-Bis-(*p*-methoxyphenyl)-prop-2-enal (**131b**)^[215]

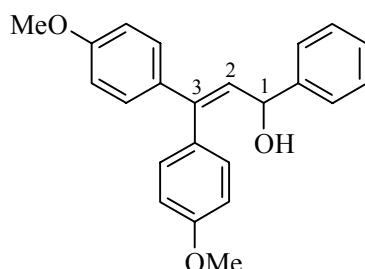


Ansatz: *clf260*, *clf274*

Zu 0.53 g (2.0 mmol) 1,1-Bis-(*p*-methoxyphenyl)-prop-2-in-1-ol (**130b**) in 8.5 mL Ethanol tropft man bei Raumtemp. unter Rühren 0.1 mL 20 proz. Schwefelsäure. Man rührt die nun schwarzbraune Lösung 3.5 h, wobei sich ein schwarzer Niederschlag abscheidet. Dann setzt man 40 mL einer 1:1-Mischung aus Wasser und Ethanol zu, trennt die wäßrige Phase ab, wäscht die organische Phase zweimal mit je 30 mL Wasser, zweimal mit je 30 mL 2M wäßriger Natriumcarbonat-Lösung und dreimal mit je 30 mL Wasser (bis neutral). Man trocknet über Magnesiumsulfat, filtriert, entfernt das Lösungsmittel i. Vak. und erhält 0.49 g (93 %) **131b** als orangebraunes Öl.

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ = 9.48 (d, J = 8.1 Hz, 1 H, 1-H), 7.47 – 7.20 (m, 4 H, 2-H_{An}, 6-H_{An}), 6.99 – 6.79 (m, 4 H, 3-H_{An}, 5-H_{An}), 6.48 (d, J = 8.0 Hz, 1 H, 2-H), 3.87 (s, 3 H, OMe), 3.83 (s, 3 H, OMe).

Synthese von 3,3-Bis-(*p*-methoxyphenyl)-3-phenyl-prop-2-en-1-ol (**132b**)^[216]



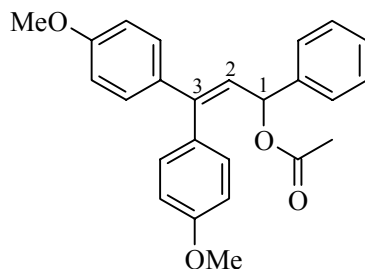
Ansatz: *clf261*, *clf275*

Man legt 0.48 g (1.8 mmol) 3,3-Bis-(*p*-methoxyphenyl)-prop-2-enal (**131b**) in 15 mL wasserfreiem THF vor, kühlt auf 0 °C und tropft innerhalb von 45 min 1.2 mL (1.8 mmol)

einer Lösung von Phenyllithium (1.8 M in Cyclohexan) zu und läßt auftauen. Man gibt 20 mL gesätt. wäßrige Ammoniumchlorid-Lösung zu, wobei die Lösung orangebraun wird, trennt die wäßrige Phase ab und extrahiert diese zweimal mit je 10 mL Diethylether. Die vereinigten org. Extrakte wäscht man noch zweimal mit je 20 mL Wasser, trocknet über Magnesiumsulfat, filtriert und entfernt das Lösungsmittel i. Vak. Man erhält 0.54 g (86 %) **132b** als orangefarbenes Öl. Das Produkt kann ohne zusätzliche Reinigung weiter umgesetzt werden.

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.67 - 7.51$ (m, 1 H, H_{Ph}), $7.47 - 7.12$ (m, 8 H, H_{Ph} , 2- H_{An} , 6- H_{An}), $6.97 - 6.68$ und $6.84 - 6.68$ (2 m, 4 H, 3- H_{An} , 5- H_{An}), 6.16 (d, $J = 9.4$ Hz, 1 H, 2-H), 5.27 (d, $J = 9.3$ Hz, 1 H, 1-H), 3.83 (s, 3 H, OMe), 3.77 (s, 3 H, OMe), 2.09 (breites s, 1 H, OH).

Synthese von 3,3-Bis-(*p*-methoxyphenyl)-1-phenyl-prop-2-enylacetat (**133b**)^[216]



Ansatz: clf263, clf276

Man löst 0.54 g (1.6 mmol) 3,3-Bis-(*p*-methoxyphenyl)-3-phenyl-prop-2-en-1-ol (**132b**) in 30 mL wasserfreiem Dichlormethan, gibt 0.35 mL (42 mmol) Triethylamin, 0.22 mL (2.3 mmol) Essigsäureanhydrid und 0.040 g (0.33 mmol) DMAP zu und rührt 22 h bei Raumtemp. Man hydrolysiert durch Zugabe von 50 mL Wasser (15 min), trennt die organische Phase ab und wäscht diese zweimal mit je 50 mL 1N Natronlauge und einmal mit 50 mL Wasser. Man trocknet über Magnesiumsulfat, entfernt das Lösungsmittel i. Vak. und erhält 0.51 g (84 %) **133b** als orangefarbenes Öl.

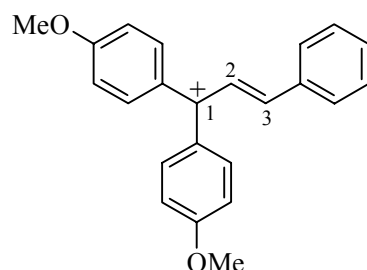
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.39 - 7.25$ (m, 5 H, H_{Ph}), 7.17 (AA'BB'-System, $J_{\text{A,B}} = 9.1$ Hz, 2 H, 2- H_{An} , 6- H_{An}), 7.11 (AA'BB'-System, $J_{\text{A,B}} = 8.7$ Hz, 2 H, 2- H_{An} , 6- H_{An}), 6.90 (AA'BB'-System, $J_{\text{A,B}} = 8.8$ Hz, 2 H, 3- H_{An} , 5- H_{An}), 6.79 (AA'BB'-System, $J_{\text{A,B}} = 9.0$ Hz, 2 H, 3- H_{An} , 5- H_{An}), 6.31 (d, $J = 9.4$ Hz, 1 H, 2-H), 6.17 (d, $J = 9.4$ Hz, 1 H, 1-H), 3.84 (s, 3 H, OMe), 3.77 (s, 3 H, OMe), 2.06 (s, 3 H, CH_3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 169.76$ (s, C=O), 159.43, 159.11 (2 s, $\text{C}_{\text{An-4}}$), 143.88, 140.48 (2 s, $\text{C}_{\text{An-1}}$), 134.30 oder 131.25 (s, C-3), 130.85, 128.80 (2 d, $\text{C}_{\text{An-2}}$, $\text{C}_{\text{An-6}}$), 128.71 (d, $\text{C}_{\text{Ph-4}}$), 128.54, 127.83 (2 d, C_{Ph}), 127.13 (s, $\text{C}_{\text{Ph-1}}$), 126.82 (d, C-1), 113.69, 113.48 (2 d, $\text{C}_{\text{An-3}}$, $\text{C}_{\text{An-5}}$), 74.37 (d, C-2), 55.25, 55.20 (2 q, $2 \times \text{OMe}$), 21.30 (q, CH_3).

IR (KBr): $\nu = 3063 \text{ cm}^{-1}$, 3034, 3003, 2957, 2934, 2909, 2837, 1738, 1732, 1607, 1574, 1514, 1505, 1463, 1456, 1370, 1288, 1249, 1175, 1034, 836, 740, 701.

MS (70 eV), m/z (%): 388 (24) [M^+], 345 (16) [$\text{M}^+ - \text{CH}_3\text{CO}$], 329 (100) [$\text{M}^+ - \text{CH}_3\text{COO}$], 251 (6) [$329 - \text{C}_6\text{H}_5 - \text{H}$], 221 (14) [$329 - \text{MeO-C}_6\text{H}_4 - \text{H}$].

$\text{C}_{25}\text{H}_{24}\text{O}_4$ (388.47)	Ber.	C 77.30	H 6.23
	Gef.	C 77.85	H 6.44

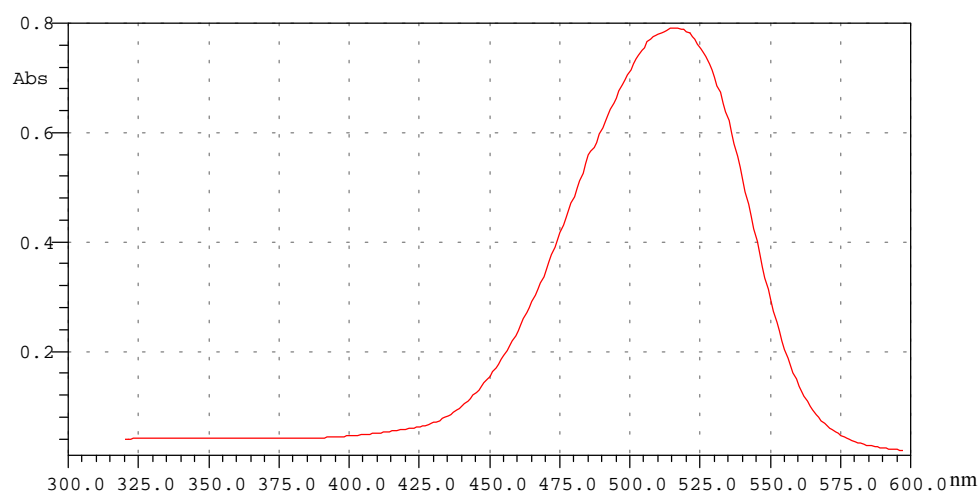
Ionisierung von **133b** mit TMSOTf1,1-Bis-(*p*-methoxyphenyl)-3-phenylallyl-Kation (**127b**)

Ansatz: clf276r

In einem NMR-Rohr löst man 0.03 g (0.08 mmol) 1,1-Bis-(*p*-methoxyphenyl)-3-phenylallylacetat (**133b**) in 0.8 mL deuteriertem Dichlormethan. Man kühlt auf $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$, gibt 30 μL (70 mg; 0.14 mmol) TMSOTf zu und spektroskopiert.

$^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 400 MHz): $\delta = 8.30 - 8.24$, 7.94, 7.73 – 7.59, 7.58 – 7.24 (4 m, 15 H, 2-H, 3-H, H_{Ph} , H_{An}), 4.04 (s, 6 H, 2 OMe).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 100 MHz): $\delta = 188.36$ (s, C-1), 166.96, 136.00 (2 d, C-2, C-3), 134.61 (s, $\text{C}_{\text{An-4}}$), 129.71, 128.60 (2 d, $\text{C}_{\text{An-2}}$, $\text{C}_{\text{An-3}}$, $\text{C}_{\text{An-5}}$, $\text{C}_{\text{An-6}}$), 127.16 (d, $\text{C}_{\text{Ph-2}}$, $\text{C}_{\text{Ph-6}}$), 128.38 oder 126.81 oder 126.27 (d, $\text{C}_{\text{Ph-4}}$), 122.85 (s, $\text{C}_{\text{Ph-1}}$), 119.70 (s, $\text{C}_{\text{An-1}}$), 116.54 (d, $\text{C}_{\text{Ph-3}}$, $\text{C}_{\text{Ph-5}}$), 57.13 oder 56.87 (q, OMe).

Abb. 13.2 UV-Spektrum des 1,1-(*p*-Anisyl)-3-phenylallyl-Kations (**127b**), CH_2Cl_2 , $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$

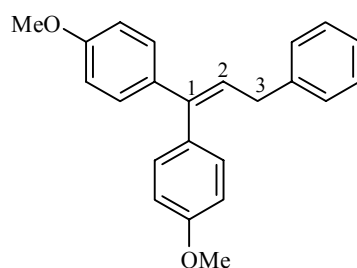
$$\text{CH}_2\text{Cl}_2, \lambda_{\text{max}} = 515\text{ nm}; \varepsilon = 5.33 \times 10^4\text{ L mol}^{-1}\text{ cm}^{-1}$$

9.5.7 Umsetzungen des 3,3-Bis-(*p*-methoxyphenyl)-1-phenyl-prop-2-enylacetats (**133b**) mit Nucleophilen

Allgemeine Arbeitsvorschrift (AAV 6):

Die Vorlage von ca. 1 mmol **133b** in 10 mL wasserfreiem Dichlormethan wird auf $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt. Dann wird durch Zugabe von TMSOTf ionisiert (10 min), wobei sich die Lösung dunkelrot färbt. Man gibt das Nucleophil zu und läßt bei $-45\text{ }^{\circ}\text{C}$ reagieren, wobei die Reaktionslösung keine signifikante Farbänderung zeigt, hydrolysiert dann durch Zugabe von 10 mL gesätt. wäßriger Natriumhydrogencarbonat-Lösung, trennt die organische Phase ab und extrahiert die wäßrige Phase mit 10 mL Dichlormethan. Die vereinigten organische Extrakte werden über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und i. Vak. vom Lösungsmittel befreit. Die weitere Reinigung erfolgt, wie bei dem jeweiligen Experiment beschrieben.

Umsetzung mit Triethylaminboran (**74k**)



1,1-Bis-(*p*-methoxyphenyl)-3-phenyl-prop-1-en (**145b**)

Ansatz: clf283

0.12 g (0.31 mmol) 3,3-Bis-(*p*-methoxyphenyl)-1-phenyl-prop-2-enylacetat (**133b**)

80 μL (0.10 g, 0.44 mmol) TMSOTf

0.80 mL (0.06 g, 0.5 mmol) Triethylaminboran (**74k**)

Reaktionszeit: 23 h

Man reinigt durch Chromatographie an neutralem Aluminiumoxid (Stufe I), Eluent: *n*-Hexan : Diethylether = 10 : 1 (v/v) und erhält in der zweiten Fraktion 51.4 mg (51 %) **145b** ($R_f = 0.32$) als orangefarbenes Öl, das durch eine nicht identifizierte Substanz verunreinigt ist, die nicht abgetrennt werden konnte.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.30 - 7.11$ (m, 7 H, H_{Ph} , 2- H_{An} , 6- H_{An}), 6.96 – 6.87 (m, 2 H, 2- H_{An} , 6- H_{An}), 6.86 – 6.77 (m, 4 H, 3- H_{An} , 5- H_{An}), 6.12 (t, $J = 7.6$ Hz, 1 H, 2-H), 3.47 (d, $J = 7.7$ Hz, 2 H, 3-H), 3.78 (s, 3 H, OMe), 3.76 (s, 3 H, OMe).

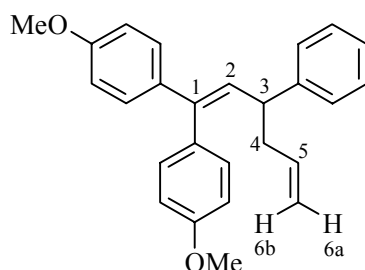
$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 158.81, 158.64$ (2 s, $\text{C}_{\text{An-4}}$), 142.21, 141.51 (2 s, $\text{C}_{\text{An-1}}$), 135.55, 132.33 (2 s, C-1, $\text{C}_{\text{Ph-1}}$), 131.01 (d, $\text{C}_{\text{An-2}}$, $\text{C}_{\text{An-6}}$), 128.65 (d, C_{Ph}), 128.47 (d, $\text{C}_{\text{An-2}}$, $\text{C}_{\text{An-6}}$), 128.41 (d, C_{Ph}), 128.36 (d, ?), 128.28 (d, $\text{C}_{\text{Ph-4}}$), 125.79 (d, C-2), 113.44 (d, $\text{C}_{\text{An-3}}$, $\text{C}_{\text{An-5}}$), 55.24, 55.19 (2 q, 2 \times OMe), 35.92 (t, C-3).

IR (KBr): $\nu = 3061 \text{ cm}^{-1}$, 3028, 3002, 2934, 2836, 1605, 1511, 1463, 1455, 1303, 1287, 1250, 1177, 1134, 831, 700.

MS (70 eV), m/z (%): 330 (48) [M^+], 299 (23) [$\text{M}^+ - \text{OCH}_3$], 227 (100) [($\text{MeO}-\text{C}_6\text{H}_4$) $_2\text{CH}^+$].

HRMS ($\text{C}_{23}\text{H}_{22}\text{O}_2$) Ber. 330.1620 Gef. 330.1620

Umsetzung mit Allyltrimethylsilan (**47a**)



1,1-Bis-(*p*-methoxyphenyl)-3-phenyl-hexa-1,5-dien (**146ba**)

Ansatz: clf 278

0.21 g (0.54 mmol) 3,3-Bis-(*p*-methoxyphenyl)-1-phenyl-prop-2-enylacetat (**133b**)

0.10 mL (0.12 g, 0.55 mmol) TMSOTf

0.11 mL (0.079 g, 0.69 mmol) Allyltrimethylsilan (**47a**)

Reaktionszeit: 25 h

Man reinigt durch Chromatographie an neutralem Aluminiumoxid (Stufe III), Eluent: *n*-Hexan : Diethylether = 10 : 1 (v/v), und erhält in der zweiten Fraktion 0.03 g (15 %) **146ba** ($R_f = 0.51$) als blaßgelbes Öl.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.30 - 7.28$ (m, 2 H, H_{Ph}), 7.19 – 7.13 (m, 5 H, H_{Ph} , 2- H_{An} , 6- H_{An}), 7.04 (AA'BB'-System, $J_{\text{A,B}} = 8.7$ Hz, 2 H, 2- H_{An} , 6- H_{An}), 6.88 (AA'BB'-System, $J_{\text{A,B}} = 8.7$ Hz, 2 H, 3- H_{An} , 5- H_{An}), 6.78 (AA'BB'-System, $J_{\text{A,B}} = 8.9$ Hz, 2 H, 3- H_{An} , 5- H_{An}), 6.10 (d, $J = 10.5$ Hz, 1 H, 2-H), 5.67 (ddt, $J_{4,5} = 7.0$ Hz, $J_{5,6a} = 10.1$ Hz, $J_{5,6b} = 17.1$ Hz, 1 H, 5-H), 5.02 – 4.93 (m, 2 H, 6-H), 3.84 (s, 3 H, OMe), 3.77 (s, 3 H, OMe), 3.51 (dt, $J = 10.4$ Hz, $J = 7.6$ Hz, 1 H, 3-H), 2.50 – 2.46 (m, 2 H, 4-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 158.83$, 158.59 (2 s, $\text{C}_{\text{An-4}}$), 145.08, 140.50 (2 s, $\text{C}_{\text{An-1}}$), 136.49 (d, C-5), 135.61, 132.60 (2 s, C-1, $\text{C}_{\text{Ph-1}}$), 130.96 (d, $\text{C}_{\text{An-2}}$, $\text{C}_{\text{An-6}}$), 130.45 (d, C-2), 128.46, 127.40 (2 d, $\text{C}_{\text{Ph-2}}$, $\text{C}_{\text{Ph-3}}$, $\text{C}_{\text{Ph-5}}$, $\text{C}_{\text{Ph-6}}$), 128.45 (d, $\text{C}_{\text{An-2}}$, $\text{C}_{\text{An-6}}$), 126.00 (d, $\text{C}_{\text{Ph-4}}$), 116.07 (t, C-6), 113.49, 113.42 (2 d, $\text{C}_{\text{An-3}}$, $\text{C}_{\text{An-5}}$), 55.27, 55.20 (2 q, 2 \times OMe), 45.11 (d, C-3), 41.89 (t, C-4).

IR (KBr): $\nu = 3061 \text{ cm}^{-1}$, 3028, 3001, 2954, 2931, 2835, 1606, 1511, 1288, 1246, 1174, 1035, 833, 700.

MS (70 eV), m/z (%): 370 (1) [M^+], 330 (26) [$M^+ - C_3H_4$], 329 (100) [$M^+ - C_3H_5$], 221 (18) [329 - C_6H_5 - OMe].

$C_{26}H_{26}O_2$ (370.50)	Ber.	C 84.29	H 7.07
	Gef.	C 84.10	H 7.12

Umsetzung mit Allyltributylstannan (47b)

Ansatz: clf281

0.21 g (0.54 mmol) 3,3-Bis-(*p*-methoxyphenyl)-1-phenyl-prop-2-enylacetat (**133b**)

0.10 mL (0.12 g, 0.55 mmol) TMSOTf

0.20 mL (0.21 g, 0.65 mmol) Allyltributylstannan (**47b**)

Reaktionszeit: 3 d

Man reinigt durch Chromatographie an neutralem Aluminiumoxid (Stufe I), Eluent: *n*-Hexan : Diethylether = 10 : 1 (v/v), und erhält in der zweiten Fraktion 0.08 g (42 %) **146ba** ($R_f = 0.51$) als blaßgelbes Öl.

Die erhaltene Verbindung ist identisch mit dem Umsetzungsprodukt aus der Reaktion von **133b** mit Allyltrimethylsilan (**47a**).

Umsetzung mit (2-Methylallyl)-trimethylsilan (75a)

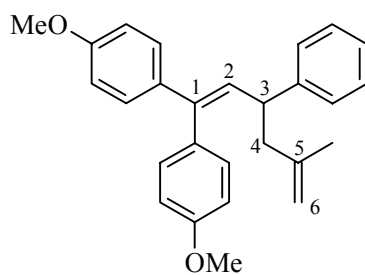
Ansatz: clf284

0.12 g (0.31 mmol) 3,3-Bis-(*p*-methoxyphenyl)-1-phenyl-prop-2-enylacetat (**133b**)70 μ L (86 mg, 0.39 mmol) TMSOTf84 mg (0.65 mmol) (2-Methylallyl)-trimethylsilan (**75a**)

Reaktionszeit: 24 h

Man reinigt durch Chromatographie an neutralem Aluminiumoxid (Stufe I), Eluent: n-Hexan : Diethylether = 15 : 1 (v/v), und erhält in der zweiten Fraktion 49.9 mg (45 %) **146bb** ($R_f = 0.49$) als farbloses Öl.

Die erhaltene Verbindung ist identisch mit dem Umsetzungsprodukt aus der Reaktion von **133b** mit (2-Methylallyl)-tributylstannan (**75b**).

Umsetzung mit (2-Methylallyl)-tributylstannan (75b)1,1-Bis-(*p*-methoxyphenyl)-5-methyl-3-phenyl-hexa-1,5-dien (**146bb**)

Ansatz: clf277

0.12 g (0.31 mmol) 3,3-Bis-(*p*-methoxyphenyl)-1-phenyl-prop-2-enylacetat (**133b**)70 μ L (86 mg, 0.39 mmol) TMSOTf0.19 g (0.55 mmol) (2-Methylallyl)-tributylstannan (**75b**)Reaktionszeit: 4 h, $-70\text{ }^{\circ}\text{C} \rightarrow \text{Raumtemp.}$

Man reinigt durch Chromatographie an neutralem Aluminiumoxid (Stufe I), Eluent: *n*-Hexan : Diethylether = 15 : 1 (v/v), und erhält in der zweiten Fraktion 47.6 mg (41 %) **146bb** ($R_f = 0.49$) als farbloses Öl.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.31 - 7.11$ (m, 7 H, H_{Ph} , 2- H_{An} , 6- H_{An}), 7.07 (AA'BB'-System, $J_{\text{A,B}} = 8.8$ Hz, 2 H, 2- H_{An} , 6- H_{An}), 6.88 (AA'BB'-System, $J_{\text{A,B}} = 8.8$ Hz, 2 H, 3- H_{An} , 5- H_{An}), 6.78 (AA'BB'-System, $J_{\text{A,B}} = 9.0$ Hz, 2 H, 3- H_{An} , 5- H_{An}), 6.08 (d, $J = 10.3$ Hz, 1 H, 2-H), 4.68 (m_c, 2 H, 6-H), 3.83 (s, 3 H, OMe), 3.76 (s, 3 H, OMe), 3.61 (m, 1 H, 3-H), 2.43 (breites d, 2 H, 4-H), 1.52 (m_c, 3 H, CH_3).

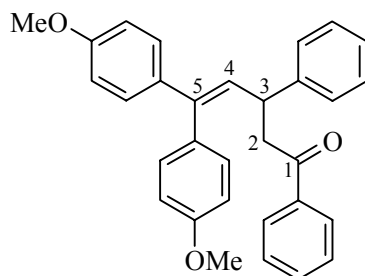
$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 158.79$, 158.57 (2 s, $\text{C}_{\text{An-4}}$), 145.63, 140.32 (2 s, $\text{C}_{\text{An-1}}$), 143.61 (s, C-5), 135.73, 132.54 (2 s, C-1, $\text{C}_{\text{Ph-1}}$), 131.01 (d, $\text{C}_{\text{An-2}}$, $\text{C}_{\text{An-6}}$), 130.71 (d, C-2), 128.48 (d, $\text{C}_{\text{An-2}}$, $\text{C}_{\text{An-6}}$), 128.46, 127.36 (2 d, $\text{C}_{\text{Ph-2}}$, $\text{C}_{\text{Ph-3}}$, $\text{C}_{\text{Ph-5}}$, $\text{C}_{\text{Ph-6}}$), 125.94 (d, $\text{C}_{\text{Ph-4}}$), 113.38 (d, $\text{C}_{\text{An-3}}$, $\text{C}_{\text{An-5}}$), 112.27 (t, C-6), 55.24, 55.18 (2 q, 2 \times OMe), 46.59 (t, C-4), 43.56 (d, C-3), 22.22 (q, 5- CH_3).

IR (KBr): $\nu = 3068$ cm^{-1} , 3028, 3001, 2956, 2933, 2909, 2835, 1607, 1513, 1463, 1454, 1442, 1289, 1247, 1173, 1035, 890, 833, 700.

MS (70 eV), m/z (%): 384 (2) [M^+], 330 (27) [$\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_6$], 329 (10) [$\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_7$], 221 (13) [$329 - \text{C}_6\text{H}_5 - \text{OMe}$].

$\text{C}_{27}\text{H}_{28}\text{O}_2$ (384.52)	Ber.	C 84.34	H 7.34
	Gef.	C 84.20	H 7.64

Umsetzung mit 1-Phenyl-1-(trimethylsiloxy)-ethen (**43b**)



5,5-Bis-(*p*-methoxyphenyl)-1,3-diphenyl-pent-4-en-1-on (**147bb**)

Ansatz: clf285

0.12 g (0.29 mmol) 3,3-Bis-(*p*-methoxyphenyl)-1-phenyl-prop-2-enylacetat (**133b**)

80 μ L (98 mg, 0.44 mmol) TMSOTf

80 μ L (75 mg, 0.39 mmol) 1-Phenyl-1-(trimethylsiloxy)-ethen (**43b**)

Reaktionszeit: 3 d

Man reinigt durch Chromatographie an neutralem Aluminiumoxid (Stufe III), Eluent: *n*-Hexan : Diethylether = 10 : 1 (v/v), und erhält in der zweiten Fraktion 29.2 mg (23 %) **147bb** ($R_f = 0.27$) als orangefarbenes Öl.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.82$ (m_c , 2 H, H_{Ph}), 7.53 – 7.15 (m, 10 H, H_{Ph}), 7.11 – 7.05 (AA'BB'-System, $J_{\text{A,B}} = 8.9$ Hz, 2- H_{An} , 6- H_{An}), 6.98 – 6.89 (AA'BB'-System, $J_{\text{A,B}} = 8.8$ Hz, 2 H, 2- H_{An} , 6- H_{An}), 6.84 – 6.73 (2 AA'BB'-Systeme, $J_{\text{A,B}} = 8.9$ Hz, $J_{\text{A,B}} = 8.8$ Hz, 2×2 H, 3- H_{An} , 5- H_{An}), 6.14 (d, $J = 10.4$ Hz, 1 H, 4-H), 4.16 (m_c , 1 H, 3-H), 3.82 (s, 3 H, OMe), 3.76 (s, 3 H, OMe), 3.27 – 3.45 (m, 2 H, 2-H).

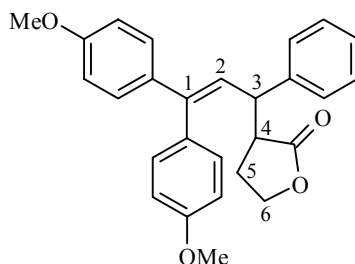
$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 198.33$ (s, C=O), 158.92, 158.61 (2 s, $\text{C}_{\text{An-4}}$), 144.32, 141.18 (2 s, $\text{C}_{\text{An-1}}$), 137.01, 135.19, 132.10 (3 s, C-5, C_{Ph}), 132.82 (d, C_{Ph}), 130.76 (d, $\text{C}_{\text{An-2}}$, $\text{C}_{\text{An-6}}$), 128.98 (d, C-4), 128.65, 128.49, 128.45, 128.17, 127.29, 126.33 (6 d, C_{Ph} , $\text{C}_{\text{An-2}}$, $\text{C}_{\text{An-6}}$), 113.53, 113.38 (2 d, $\text{C}_{\text{An-3}}$, $\text{C}_{\text{An-5}}$), 55.24, 55.18 (2 q, $2 \times$ OMe), 46.41 (t, C-2), 41.88 (d, C-3).

IR (KBr): $\nu = 3060 \text{ cm}^{-1}$, 3029, 3002, 2955, 2932, 2836, 1682, 1606, 1494, 1463, 1449, 1287, 1247, 1175, 1034, 910, 833, 735, 700.

MS (70 eV), m/z (%): 448 (8) $[\text{M}^+]$, 330 (24) $[\text{M}^+ - \text{CH}_2\text{COC}_6\text{H}_5 + \text{H}]$, 329 (100) $[\text{M}^+ - \text{CH}_2\text{COC}_6\text{H}_5]$, 330 (24) $[\text{M}^+ - \text{CH}_2\text{COC}_6\text{H}_5 - \text{H}]$.

HRMS($\text{C}_{31}\text{H}_{28}\text{O}_3$) Ber. 448.2038 Gef. 448.2031

Umsetzung mit Umsetzung mit (4,5-Dihydrofuran-2-yloxy)-trimethylsilan (**44c**)



5-[3,3-Bis-(*p*-methoxyphenyl)-1-phenyl-allyl]-dihydrofuran-2-on (**147bc**)

Ansatz: clf282

0.21 g (0.53 mmol) 3,3-Bis-(*p*-methoxyphenyl)-1-phenyl-prop-2-enylacetat (**133b**)

0.10 mL (0.12 g, 0.55 mmol) TMSOTf

0.16 g (1.1 mmol) (4,5-Dihydrofuran-2-yloxy)-trimethylsilan (**44c**)

Reaktionszeit: 3 d

Man reinigt durch Chromatographie an neutralem Aluminiumoxid (Stufe III), Eluent: *n*-Hexan : Essigsäureethylester = 4 : 1 (v/v), und erhält in der zweiten Fraktion 0.09 g (43 %) **147bc** ($R_f = 0.25$) als orangegelbes Öl, das ein Gemisch der Diastereoisomere im Verhältnis 1 : 1 ist.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.32 - 7.27$ (m, 2×2 H, H_{Ph}), $7.24 - 7.15$ (m, 2×5 H, H_{Ph} , 2-H_{An} , 6-H_{An}), $7.07 - 6.97$ (2 m, 2×2 H, 2-H_{An} , 6-H_{An}), $6.90 - 6.84$ (2 m, 2×2 H, 3-H_{An} , 5-H_{An}), $6.81 - 6.77$ (m, 2×2 H, 3-H_{An} , 5-H_{An}), 6.41 , 6.30 (2 d, $J = 10.3$ Hz und 10.7 Hz, 2×1 H, 2-H), $4.12 - 4.05$, $4.01 - 3.94$ (2 m, 2×2 H, 6-H), $3.92 - 3.71$ (m, 2×1 H, 3-H), 3.82 (s, 2×3 H, OMe), 3.76 (s, 2×3 H, OMe), $2.98 - 2.91$ (m, 2×1 H, 4-H), $2.29 - 2.10$, $1.99 - 1.90$ (2 m, 2×2 H, 5-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 177.16$, 177.03 (2 s, C=O), 159.06 , 159.00 , 158.76 , 158.71 (4 s, $\text{C}_{\text{An-4}}$), 142.96 , 142.20 , 141.91 , 141.89 (4 s, $\text{C}_{\text{An-1}}$), 135.15 , 135.08 (2 s, C-1), 131.94 , 131.89 (2 s, $\text{C}_{\text{Ph-1}}$), 130.79 , 130.74 (2 d, $\text{C}_{\text{An-2}}$, $\text{C}_{\text{An-6}}$), 128.67 , 128.66 (2 d, C_{Ph}), 128.59 , 128.54 (d, $\text{C}_{\text{An-2}}$, $\text{C}_{\text{An-6}}$), 128.01 , 127.86 (2 d, C_{Ph}), 2×126.75 (2 d, C_{Ph}), 126.34 , 124.79 (2 d, C-2), 113.57 , 113.55 , 113.43 , 113.41 (4 d, $\text{C}_{\text{An-3}}$, $\text{C}_{\text{An-5}}$), 66.31 , 60.20 (2 t, C-6), 55.20 , 55.13 (2 q, $2 \times$ OMe), 45.30 , 45.25 , 45.06 (3 d, C-3, C-4), 26.44 , 25.93 (2 t, C-5).

IR (KBr): $\nu = 3029$ cm^{-1} , 2923, 2836, 1768, 1606, 1511, 1247, 1174, 1031, 834.

MS (70 eV), m/z (%): 414 (11) [M^+], 330 (24) [$\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_4\text{O}_2$], 329 (100) [$\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_5\text{O}_2$], 221 (11) [$329 - \text{C}_6\text{H}_5 - \text{OMe}$].

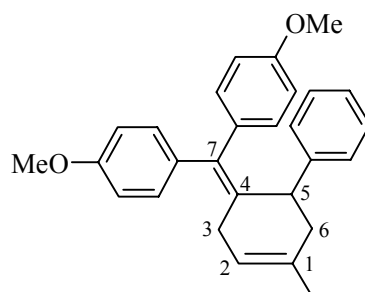
HRMS($\text{C}_{27}\text{H}_{26}\text{O}_4$) Ber. 414.1831 Gef. 414.1837

9.5.8 Umsetzungen des 3,3-Bis-(*p*-methoxyphenyl)-1-phenyl-prop-2-enylacetats (**133b**) mit Dienen

Allgemeine Arbeitsvorschrift (AAV 7):

Die Vorlage des Acetats **133b** in 10 mL wasserfreiem Dichlormethan wird auf $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt. Man ionisiert durch Zugabe von $\text{ZnCl}_2 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ ($c = 1.914\text{ mol L}^{-1}$), läßt 30 min ionisieren und gibt dann das Dien zu. Zur Beendigung der Reaktion hydrolysiert man in der Kälte durch Zugabe von 10 mL gesätt. wäßriger Natriumhydrogencarbonat-Lösung (20 min), trennt die organische Phase ab und extrahiert die wäßrige Phase einmal mit 10 mL Dichlormethan. Die vereinigten organischen Extrakte werden über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und i. Vak. vom Lösungsmittel befreit. Die Reinigung des Rückstands erfolgt durch Chromatographie.

*Umsetzung mit Isopren (**152a**)*



4-[Bis-(*p*-methoxyphenyl)-methylene]-1,5-dimethyl-5-phenyl-cyclo-hex-1-en (**153ba**)

Ansatz: clf280

0.23 g (0.59 mmol) 3,3-Bis-(*p*-methoxyphenyl)-1-phenyl-prop-2-enylacetat (**133a**)

0.40 mL (0.77 mmol) $\text{ZnCl}_2 \cdot \text{Et}_2\text{O}$

0.14 g (2.1 mmol) Isopren (**152a**)

Reaktionszeit: 5 d bei $-45\text{ }^{\circ}\text{C}$

Man reinigt durch Chromatographie an neutralem Aluminiumoxid (Stufe I), Eluent: *n*-Hexan : Diethylether = 20 : 1 (v/v), und erhält in der zweiten Fraktion 24.2 mg (11 %) **153ba** ($R_f = 0.38$) als hellgelbes Öl.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.26 - 7.12$ (m, 7 H, H_{Ph} , 2- H_{An} , 6- H_{An}), 7.00 (AA'BB'-System, $J_{\text{A,B}} = 8.9$ Hz, 2 H, 2- H_{An} , 6- H_{An}), 6.86 (AA'BB'-System, $J_{\text{A,B}} = 8.8$ Hz, 2 H, 3- H_{An} , 5- H_{An}), 6.78 (AA'BB'-System, $J_{\text{A,B}} = 8.7$ Hz, 2 H, 3- H_{An} , 5- H_{An}), 5.24 (breites s, 1 H, 2-H), 4.12 (breites d, $J = 5.5$ Hz, 1 H, 5-H), 3.80 (s, 3 H, OMe), 3.77 (s, 3 H, OMe), 2.80 – 2.46 (m, 4 H, 3-H, 6-H), 1.80 (s, 3 H, CH_3).

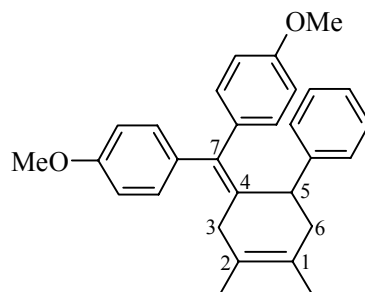
$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 158.18$, 158.01 (2 s, $\text{C}_{\text{An-4}}$), 144.21, 135.96, 135.74, 135.24, 135.06, 132.20 (6 s, C-1, C-4, C-7, $\text{C}_{\text{Ph-1}}$, $\text{C}_{\text{An-1}}$), 130.85 (d, $\text{C}_{\text{An-2}}$, $\text{C}_{\text{An-6}}$), 130.59, 128.03, 126.88 (3 d, C_{Ph} , $\text{C}_{\text{An-2}}$, $\text{C}_{\text{An-6}}$), 125.76 (d, C_{Ph}), 121.24 (d, C-2), 113.67, 113.20 (2 d, $\text{C}_{\text{An-3}}$, $\text{C}_{\text{An-5}}$), 55.20, 55.16 (2 q, 2 \times OMe), 41.25 (d, C-5), 35.45, 28.76 (2 t, C-3, C-6), 23.34 (q, CH_3).

IR (KBr): $\nu = 2925$ cm^{-1} , 2853, 2835, 1606, 1509, 1245, 1173, 1036, 832.

MS (70 eV), m/z (%): 396 (100) [M^+], 341 (30) [$\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_7$], 329 (79) [$\text{M}^+ - \text{C}_5\text{H}_7$], 240 (28) [($\text{MeO-C}_6\text{H}_4$) $_2$ C=CH $_2$], 227 (46) [($\text{MeO-C}_6\text{H}_4$) $_2$ CH $^+$].

HRMS($\text{C}_{28}\text{H}_{28}\text{O}_2$) Ber. 396.2089 Gef. 396.2079

Nach den Signalen im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum im Bereich 0 –3 ppm enthält das Produkt etwas Polymer, das durch Chromatographie nicht abgetrennt werden konnte. Daher wurde keine Elementaranalyse angefertigt.

Umsetzung mit 2,3-Dimethylbutadien (**152b**)4-[Bis-(*p*-methoxyphenyl)-methylene]-1,2-dimethyl-5-phenyl-cyclo-hex-1-en (**153bb**)

Ansatz: clf279

0.22 g (0.56 mmol) 3,3-Bis-(*p*-methoxyphenyl)-1-phenyl-prop-2-enylacetat (**133b**)0.40 mL (0.77 mmol) ZnCl₂•Et₂O0.15 g (1.8 mmol) 2,3-Dimethylbutadien (**152b**)

Reaktionszeit: 5 d bei – 45 °C

Man reinigt durch Chromatographie an neutralem Aluminiumoxid (Stufe I), Eluent: *n*-Hexan : Diethylether = 20 : 1 (v/v), und erhält in der zweiten Fraktion 39.5 mg (18 %) **153bb** (R_f = 0.44) als hellgelbes Öl.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.25 – 7.12 (m, 7 H, H_{Ph}, 2-H_{An}, 6-H_{An}), 7.01 (AA'BB'-System, J_{A,B} = 8.9 Hz, 2 H, 2-H_{An}, 6-H_{An}), 6.87, 6.79 (2 AA'BB'-Systeme, J_{A,B} = 8.7 Hz, 2 × 2 H, 3-H_{An}, 5-H_{An}), 4.08 (breites d, J = 5.5 Hz, 1 H, 5-H), 3.79 (s, 3 H, OMe), 3.77 (s, 3 H, OMe), 2.71 – 2.42 (m, 4 H, 3-H, 6-H), 1.75, 1.49 (2 s, 2 × 3 H, 2 × CH₃).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 158.13, 157.94 (2 s, C_{An}-4), 144.43, 136.81, 135.79, 135.24, 134.47 (5 s, C-4, C-7, C_{Ph}-1, C_{An}-1), 130.96 (d, C_{An}-2, C_{An}-6), 130.64, 127.98, 126.90 (3 d, C_{Ph}), 125.74 (s, C-1 oder C-2), 125.63 (d, C_{Ph}), 123.78 (s, C-1 oder C-2), 113.63, 113.16 (2 d, C_{An}-3, C_{An}-5), 55.18, 55.13 (2 q, 2 × OMe), 41.57 (d, C-5), 36.91, 34.73 (2 t, C-3, C-6), 18.93, 18.82 (2 q, 2 × CH₃).

IR (KBr): ν = 3059 cm⁻¹, 3028, 2997, 2978, 2856, 2835, 1606, 1510, 1464, 1452, 1280, 1245, 1173, 1036, 833, 700.

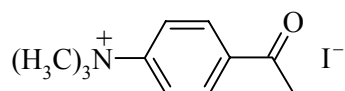
MS (70 eV), m/z (%): 410 (100) $[M^+]$, 341 (38) $[M^+ - C_5H_9]$, 328 (15) $[M^+ - C_6H_{10}]$, 227 (55) $[(MeO-C_6H_4)_2CH^+]$.

HRMS($C_{29}H_{30}O_2$) Ber. 410.2246 Gef. 410.2244

Nach den Signalen im 1H -NMR-Spektrum im Bereich 0 – 3 ppm enthält das Produkt etwas Polymer, das durch Chromatographie nicht abgetrennt werden konnte. Daher wurde keine Elementaranalyse angefertigt.

9.5.9 Synthese des 1,1-Bis-(*p*-dimethylaminophenyl)-3-phenyl-allyl-tetrafluorborats (127c-BF₄)

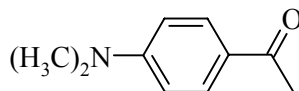
Synthese von (*p*-Acetylphenyl)-trimethyl-ammoniumiodid^[230]



Ansatz: clf133, clfAKI

Man legt 43.2 mL (96.5 g, 0.694 mol) Methyljodid in 75 mL destilliertem Wasser vor, gibt dann 111 g (0.388 mol) Natriumcarbonat-Dekahydrat und 25 g (0.19 mol) *p*-Aminoacetophenon zu und erhitzt 18 h unter Rückfluß bei 90 – 95 °C, wobei das Salz als gelber Feststoff ausfällt. Man läßt abkühlen und säuert mit 2N Salzsäure (ca. 0.5 – 1 L) an. Nach Beendigung der CO₂-Entwicklung entfernt man überschüssiges Methyljodid, engt dann die Mischung auf ca. 250 – 500 mL ein und filtriert das Produkt ab. Man trocknet bei 130 °C i. Vak. ($p = 3.1 \times 10^{-2}$ mbar) und erhält 59.6 g (98 %) (*p*-Acetylphenyl)-trimethylammoniumiodid als gelbes Pulver, das direkt weiter umgesetzt werden kann.

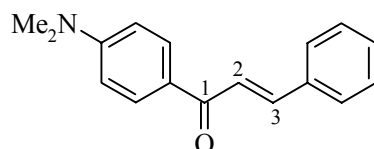
1H -NMR (300 MHz, TFA): $\delta = 8.40$ (AA'BB'-System, $J_{A,B} = 9.1$ Hz, 2 H, 2- H_{Ar} , 6- H_{Ar}) 8.06 (AA'BB'-System, $J_{A,B} = 9.2$ Hz, 2 H, 3- H_{Ar} , 5- H_{Ar}), 3.85 (s, 9 H, N(CH₃)₃), 3.48 (s, 3 H, CH₃).
- Lit.^[268]

Synthese von p-(N,N-Dimethylamino)-acetophenon (144)

Ansatz: *clf133*, *clfAK2*

Zur Umwandlung von (*p*-Acetylphenyl)-trimethyl-ammoniumiodid in **144** erhitzt man den gelben Feststoff i. Vak. ($p = 6 \times 10^1$ mbar) 1 h auf 200 °C, nimmt den erhaltenen braunen Feststoff mit Dichlormethan auf, filtriert vom unlöslichen Rest ab, engt das Filtrat bis zur Trockene ein und erhält 25.8 g (85 %) **144**.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz): $\delta = 7.79$ (AA'BB'-System, $J_{A,B} = 9.0$ Hz, 2 H, 2- H_{Ar} , 6- H_{Ar}), 6.57 (AA'BB'-System, $J_{A,B} = 9.1$ Hz, 2 H, 3- H_{Ar} , 5- H_{Ar}), 3.04 (s, 6 H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 2.50 (s, 3 H, CH_3).

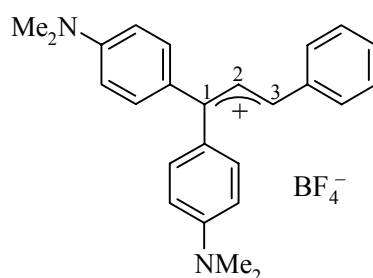
Synthese von 1-[p-(N,N-Dimethylamino)-phenyl]-3-phenyl-prop-2-en-1-on (129a)^[231]

Ansatz: *clf186*, *clfAK7*

Zu einer Mischung von 8.22 g (50.5 mmol) *p*-(*N,N*-Dimethylamino)-acetophenon (**144**) und 5.05 mL (5.32 g; 50.0 mmol) Benzaldehyd (**119a**) in 100 mL Ethanol gibt man 25 mL 10 proz. wäßrige Natronlauge. Man rührt die gelbe Lösung 3 h bei Raumtemp., filtriert den gelben Niederschlag ab und erhält 10.7 g (85 %) **129a**, Schmp.: 171 – 172 °C (Lit.^[231]: 173 – 174 °C).

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 8.00$ (AA'BB'-System, $J_{A,B} = 9.2$ Hz, 2 H, 2- H_{Ar} , 6- H_{Ar}), 7.79 (d, $J = 15.7$ Hz, 1 H, 2-H), 7.64 – 7.61 (m, 2 H, 2- H_{Ph} , 6- H_{Ph}), 7.58 (d, $J = 15.7$ Hz, 1 H, 3-H), 7.43 – 7.36 (m, 3 H, 3- H_{Ph} , 4- H_{Ph} , 5- H_{Ph}), 6.96 (AA'BB'-System, $J_{A,B} = 9.1$ Hz, 2 H, 3- H_{Ar} , 5- H_{Ar}). - Lit.^[231,269,270]

Synthese des 1,1-Bis-(*p*-dimethylaminophenyl)-3-phenyl-allyl-tetrafluoroborats (**127c-BF₄**)



Ansatz: clf185, clfAK11

Eine Mischung von 0.65 g (3.3 mmol) *p*-Brom-*N,N*-dimethylanilin und 0.64 g (93 mmol) Lithium in 15 mL wasserfreiem Diethylether werden durch vorsichtiges Erwärmen zur Reaktion gebracht. Dann werden weitere 9.26 g (46.3 mmol) *p*-Brom-*N,N*-dimethylanilin in 30 mL wasserfreiem Diethylether innerhalb von 15 min zugetropft, und die Reaktionsmischung wird 3 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen werden 5.00 g (19.9 mmol) 1-[*p*-(*N,N*-Dimethylamino)-phenyl]-3-phenyl-prop-2-en-1-on (**129a**) in 20 mL wasserfreiem THF innerhalb von 1.5 h zugetropft, dann 0.5 h gerührt. Anschließend wird mit 30 mL konzentrierter Essigsäure angesäuert. Das Reaktionsgemisch wird in eine Lösung von 43.9 g (400 mmol) NaBF₄ in 200 mL Wasser gegeben. Das Produkt fällt bei weiterer Verdünnung mit Wasser als blauer Niederschlag aus (portionsweise arbeiten!). Das Produkt wird abfiltriert, mit wenig Wasser gewaschen und drei Tage im Exsikkator über Blaugel getrocknet. Nach Umkristallisation aus CH₂Cl₂/*n*-Pentan erhält man 6.83 g (77 %) **127-BF₄** als blaue, metallisch glänzende Nadeln, Zers.-P.: 145.7-146.5 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 300 MHz): $\delta = 7.79$ (d, 1 H, $J = 15.5$ Hz, 2-H), 7.71 (m, 2 H, 2- H_{Ph} , 6- H_{Ph}), 7.60 (AA'BB'-System, $J_{\text{A,B}} = 9.4$ Hz, 2 H, 2- H_{Ar} , 6- H_{Ar}), 7.53 – 7.47 (m, 3 H, 3- H_{Ph} , 4- H_{Ph} , 5- H_{Ph}), 7.20 (d, $J = 15.5$ Hz, 1 H, 3-H), 6.93 (AA'BB'-System, $J_{\text{A,B}} = 9.4$ Hz, 2 H, 3- H_{Ar} , 5- H_{Ar}), 3.30 (s, 12 H, $2 \times \text{NMe}_2$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 75.5 MHz): $\delta = 173.39$ (s, C-1), 156.67 (s, $\text{C}_{\text{Ar}}-1$), 153.39 (d, C-2 oder C-3), 138.87 (d, $\text{C}_{\text{Ar}}-2$, $\text{C}_{\text{Ar}}-6$), 135.44 (s, $\text{C}_{\text{Ar}}-4$), 131.91 (d, $\text{C}_{\text{Ph}}-4$), 129.30, 129.22 (2 d, 2- C_{Ph} , 3- C_{Ph} , 5- C_{Ph} , 6- C_{Ph}), 127.72 (d, C-2 oder C-3), 126.44 (s, $\text{C}_{\text{Ph}}-1$), 113.37 (d, $\text{C}_{\text{Ar}}-3$, $\text{C}_{\text{Ar}}-5$), 40.63 (q, $2 \times \text{NMe}_2$).

IR (KBr): $\nu = 3436$ cm^{-1} , 1582, 1567, 1331, 1190, 1084.

MS (70 eV), m/z (%): 355 (60) [M^+], 312 (19) [$\text{M}^+ - \text{NMe}_2 + \text{H}$], 279 (6) [$\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_5$], 210 (65), 134 (32) [$\text{Me}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{CH}_2$].

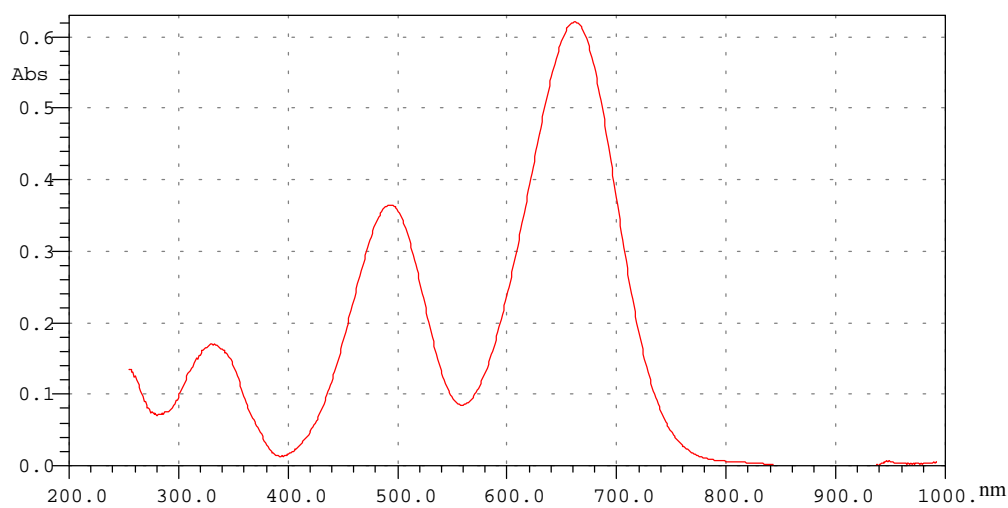


Abb. 13.3 UV-Spektrum des 1,1-Bis-(*p*-dimethylaminophenyl)-3-phenyl-allyl-Kations (**127c**) in CH_2Cl_2 bei Raumtemperatur

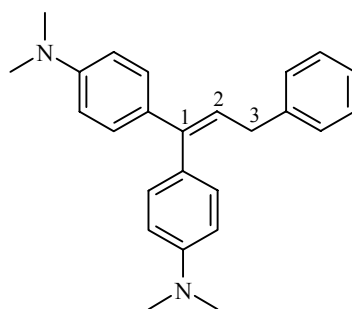
CH_2Cl_2 , $\lambda_{\text{max}} = 661$ nm; $\epsilon = 5.95 \times 10^4$ $\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$

9.5.10 Umsetzungen des 1,1-Bis-(*p*-dimethylaminophenyl)-3-phenylallyl-tetrafluorborats (**127c-BF₄**) mit Nucleophilen

Allgemeine Arbeitsvorschrift (AAV 8):

Zur Vorlage von **127c-BF₄** in 10 mL wasserfreiem Dichlormethan gibt man 1.1 – 3 eq. Nucleophil und rührt bei Raumtemp. Dabei tritt keine Entfärbung der Reaktionslösungen ein, sondern man beobachtet eine Veränderung des Grüntons der Lösung, ggf. eine leichte Aufhellung. Dann entfernt man das Lösungsmittel i. Vak. und reinigt den Rückstand durch Chromatographie.

Umsetzung mit Tributylstannan (74a)



1,1-Bis-(*p*-dimethylaminophenyl)-3-phenyl-prop-1-en (**145c**)

Ansatz: clf204, clf217

0.28 g (0.63 mmol) **127c-BF₄**

0.12 mL (0.11 g; 0.91 mmol) Tributylstannan (**75a**)

Reaktionszeit: 4 d

Man reinigt durch Chromatographie an neutralem Aluminiumoxid (Stufe I), Eluent: *n*-Hexan : Diethylether = 1 : 1 (v/v), und erhält in der ersten Fraktion 52.9 mg (25 %) **145c** ($R_f = 0.77$) als farblose Kristalle, Schmp.: 98 – 99 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.30 - 7.09$ (m, 9 H, H_{Ph} , 2- H_{Ar} , 6- H_{Ar}), 6.73 (AA'BB'-System, $J_{\text{A,B}} = 8.8$ Hz, 2 H, 3- H_{Ar} , 5- H_{Ar}), 6.63 (AA'BB'-System, $J_{\text{A,B}} = 8.9$ Hz, 2 H, 3- H_{Ar} , 5- H_{Ar}), 6.04 (t, $J = 7.6$ Hz, 1 H, 2-H), 3.61 (d, $J = 7.5$ Hz, 2 H, 3-H), 2.96, 2.91 (2 s, 2×6 H, $2 \times \text{NMe}_2$).

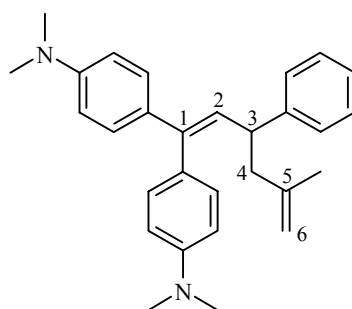
$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 149.66$, 149.41 (2 s, $2 \times \text{C}_{\text{Ar-4}}$), 142.24, 141.97, 131.82, 128.40 (4 s, $\text{C}_{\text{Ar-1}}$, C-1, $\text{C}_{\text{Ph-1}}$), 130.87 (d, $\text{C}_{\text{Ar-2}}$, $\text{C}_{\text{Ar-6}}$), 128.42, 128.28, 127.27, 125.65 (4 d, $\text{C}_{\text{Ph-2}}$, $\text{C}_{\text{Ph-3}}$, $\text{C}_{\text{Ph-5}}$, $\text{C}_{\text{Ph-6}}$), 123.55 (d, $\text{C}_{\text{Ph-4}}$), 112.08 (d, C-2), 112.01 (d, $\text{C}_{\text{Ar-3}}$, $\text{C}_{\text{Ar-5}}$), 40.58, 40.54 (2 q, $2 \times \text{NMe}_2$), 35.98 (t, C-3).

IR (KBr): $\nu = 3436 \text{ cm}^{-1}$, 1609, 1521, 1352, 866.

MS (70 eV), m/z (%): 356 (100) [M^+], 355 (53) [$\text{M}^+ - \text{H}$], 312 (14) [$\text{M}^+ - \text{N}(\text{CH}_3)_2 + 2 \text{H}$], 234 [312 - C_6H_6].

$\text{C}_{25}\text{H}_{28}\text{N}_2$ (356.52)	Ber.	C 84.22	H 7.92	N 7.86
	Gef.	C 83.92	H 7.89	N 7.69

Umsetzung mit (2-Methylallyl)-tributylstannan (**75b**)



1,1-Bis-(*p*-dimethylaminophenyl)-3-phenyl-5-methyl-1,5-hexadien (**146cb**)

Ansatz: clf202

0.23 g (0.51 mmol) **127c**- BF_4

0.22 g (0.64 mmol) (2-Methylallyl)-tributylstannan (**75b**)

Reaktionszeit: 3 d

Man reinigt durch Chromatographie an neutralem Aluminiumoxid (Stufe I), Eluent: *n*-Hexan : Diethylether = 5 : 1 (v/v), und erhält in der ersten Fraktion 0.11 g (50 %) **164cb** ($R_f = 0.6$) als farbloses Öl.

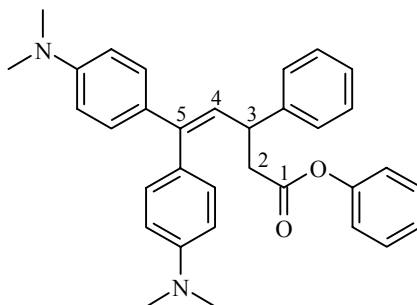
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.29 - 7.21$ (m, 4 H, H_{Ph}), $7.18 - 7.11$ (m und AA'BB'-System, $J_{\text{A,B}} = 9.0$ Hz, 1 H + 2 H, H_{Ph} , 2- H_{Ar} , 6- H_{Ar}), 6.99 (AA'BB'-System, $J_{\text{A,B}} = 8.8$ Hz, 2 H, 2- H_{Ar} , 6- H_{Ar}), 6.69 (AA'BB'-System, $J_{\text{A,B}} = 8.8$ Hz, 2 H, 3- H_{Ar} , 5- H_{Ar}), 6.61 (AA'BB'-System, $J_{\text{A,B}} = 9.0$ Hz, 2 H, 3- H_{Ar} , 5- H_{Ar}), 6.00 (d, $J = 10.3$ Hz, 1 H, 2-H), 4.67 (m_c , 2 H, 6-H), 3.69 (m_c , 1 H, 3-H) 2.95, 2.89 (2 s, 2×6 H, $2 \times \text{NMe}_2$), 2.43 (breites d, $J = 7.7$ Hz, 2 H, 4-H), 1.53 (s, 3 H, 5- CH_3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 149.65$, 149.32 (2 s, $2 \times \text{C}_{\text{Ar-4}}$), 146.24, 143.90, 140.99 (3 s, C-5, $2 \times \text{C}_{\text{Ar-1}}$), 132.13, 128.73 (s, $\text{C}_{\text{Ph-1}}$, C-1), 130.78 (d, $\text{C}_{\text{Ar-2}}$, $\text{C}_{\text{Ar-6}}$), 128.59 (d, C-2), 128.28 (d, $\text{C}_{\text{Ar-2}}$, $\text{C}_{\text{Ar-6}}$), 128.32, 127.46 (2 d, C_{Ph}), 125.70 (d, $\text{C}_{\text{Ph-4}}$), 112.09 (d, $\text{C}_{\text{Ar-3}}$, $\text{C}_{\text{Ar-5}}$), 112.07 (t, 6-C), 111.86 (d, $\text{C}_{\text{Ar-3}}$, $\text{C}_{\text{Ar-5}}$), 46.81 (t, C-4), 43.48 (d, C-3), 40.61, 40.56 (2 q, $2 \times \text{NMe}_2$), 22.30 (q, 5- CH_3).

IR (KBr): $\nu = 3436 \text{ cm}^{-1}$, 2923, 2853, 2797, 1608, 1520, 1350, 818, 699.

MS (70 eV), m/z (%): 410 (5) [M^+], 355 (100) [$\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_7$].

Umsetzung mit 1-Phenyloxy-1-(trimethylsiloxy)-ethen (**44b**)



5,5-Bis-(*p*-dimethylaminophenyl)-3-phenyl-pent-4-ensäurephenylester (**147cd**)

Ansatz: clf206

0.28 g (0.63 mmol) **127c**-BF₄

0.24 mL (0.22 g; 1.1 mmol) 1-Phenyloxy-1-(trimethylsiloxy)-ethen (**44b**)

Reaktionszeit: 6 d

Man reinigt durch Chromatographie an neutralem Aluminiumoxid (Stufe III), Eluent: *n*-Hexan : Diethylether = 5 : 3 (v/v), und erhält in der zweiten Fraktion 0.15 g (50 %) **147cd** (R_f = 0.31) als farblosen Feststoff, Zers.-P.: 47.7 °C.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.38 – 7.18 (m, 8 H, H_{Ph}), 7.18 – 7.13 (AA'BB'-System, J_{A,B} = 9.2 Hz, 2 H, 2-H_{Ar}, 6-H_{Ar}), 7.01 (AA'BB'-System, J_{A,B} = 8.9 Hz, 2 H, 2-H_{Ar}, 6-H_{Ar}), 6.86 (m_c, 2 H, H_{Ph}), 6.69 (AA'BB'-System, J_{A,B} = 8.9 Hz, 2 H, 3-H_{Ar}, 5-H_{Ar}), 6.62 (AA'BB'-System, J_{A,B} = 9.0 Hz, 2 H, 3-H_{Ar}, 5-H_{Ar}), 6.14 (d, J = 10.2 Hz, 1 H, 4-H), 4.19 (m_c, 1 H, 3-H), 2.96, 2.92 (2 s, 2 × 6 H, 2 × NMe₂), 3.02 – 2.86 (m, 2 H, 2 H).

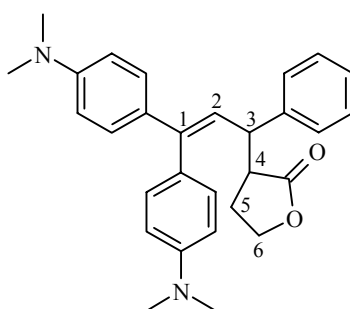
¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 170.21 (s, C-1), 150.69 (s, C-1'), 149.87, 149.56 (2 s, 2 × C_{Ar}-4), 144.27, 142.68 (2 × C_{Ar}-1), 131.48, 129.22 (s, C-5, C_{Ph}-1), 130.66 (d, C_{Ph}), 128.62 (d, C_{Ph}), 128.49 (d, C_{Ar}-2_r, C_{Ar}-6), 127.42 (d, C_{Ph}), 126.38 (d, C_{Ph}), 125.88 (d, C-4), 125.57 (d, C_{Ar}-2, C_{Ar}-6), 121.62 (d, C_{Ph}), 112.01, 111.96 (2 d, C_{Ar}-3, C_{Ar}-5), 42.89 (t, C-2), 42.25 (d, C-3), 40.54, 40.52 (2 q, 2 × NMe₂).

IR (KBr): ν = 3436 cm⁻¹, 1753, 1609, 1522, 1353, 1194, 820.

MS (70 eV), m/z (%): 490 (26) $[M^{+\cdot}]$, 397 (1) $[M^{+\cdot} - OPh]$, 355 $[M^{+\cdot} - CH_2OPh]$.

C ₃₃ H ₃₄ N ₂ O ₂ (490.65)	Ber.	C 80.78	H 6.98	N 5.71
	Gef.	C 80.43	H 7.05	N 5.77

Umsetzung mit (4,5-Dihydrofuran-2-yloxy)-trimethylsilan (**44c**)



5-[3,3-Bis-(*p*-dimethylaminophenyl)-1-phenyl-allyl]-dihydrofuran-2-on (**147cc**)

Ansatz: clf214

0.24 g (0.55 mmol) **127c**-BF₄

0.21 g (1.3 mmol) (4,5-Dihydrofuran-2-yloxy)-trimethylsilan (**44c**)

Reaktionszeit: 2 d

Farbe am Ende der Reaktion: blaugrün

Man reinigt durch Chromatographie an neutralem Aluminiumoxid (Stufe I), Eluent: *n*-Hexan : Essigsäureethylester = 3 : 2 (v/v), und erhält 0.16 g (66 %) **147cc** ($R_f = 0.67$) als grünelbes Öl, Diastereoisomeren-Verhältnis 1.1 : 1.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): $\delta = 7.33 - 7.25$ (m, 2×4 H, H_{Ph}), $7.24 - 7.20$ (m, 2×1 H, H_{Ph}), $7.19 - 7.12$ (m, 2×2 H, 2-H_{Ar}, 6-H_{Ar}), $6.99 - 6.92$ (m, 2×2 H, 2-H_{Ar}, 6-H_{Ar}), $6.72 - 6.60$ (m, 2×4 H, 3-H_{Ar}, 5-H_{Ar}), 6.30, 6.20 (2 d, 2×1 H, 2-H), 4.14 - 4.06, 4.03 - 3.92 (m, 3×3 H, 3-H, 6-H), 2.97, 2.96, 2.92, 2.91 (4 s, $2 \times (2 \times 6$ H), $2 \times NMe_2$), 3.01 - 2.90 (m, 2×1 H, 4-H), 2.31 - 1.90 (m, 2×2 H, 5-H).

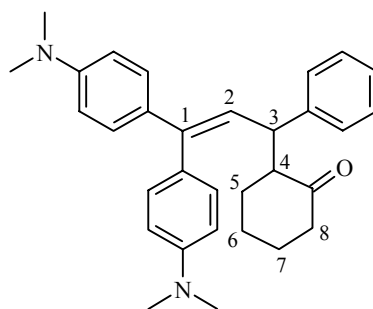
^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 177.29, 177.27$ (2 s, C=O), 149.91, 149.53 (2 s, $2 \times \text{C}_{\text{Ar-4}}$), 143.62, 143.31, 142.47, 142.33, 131.39, 131.28, 127.92 (7 s, C-1, $2 \times \text{C}_{\text{Ar-1}}$, $\text{C}_{\text{Ph-1}}$), 130.56 (d, $\text{C}_{\text{Ar-2}}$, $\text{C}_{\text{Ar-6}}$), 128.58, 128.50 (2 d, C_{Ph}), 128.46, 128.36 (2 d, $\text{C}_{\text{Ar-2}}$, $\text{C}_{\text{Ar-6}}$), 128.27, 128.00 (2 d, C_{Ph}), 126.56, 126.54 ($\text{C}_{\text{Ph-4}}$), 123.57, 122.90 (C-2), 112.00, 111.97, 111.93 (3 d, $\text{C}_{\text{Ar-3}}$, $\text{C}_{\text{Ar-5}}$), 66.32 (t, C-6), 45.47, 45.19 (2 d, C-4), 45.25, 45.05 (2 d, C-3), 40.54, 40.51, 40.48 (3 q, $2 \times \text{NMe}_2$), 26.29, 26.21 (2 t, C-5).

IR (KBr): $\nu = 3451 \text{ cm}^{-1}, 2923, 2798, 1767, 1608, 1521, 1352, 1164, 1025, 947, 820, 701$.

MS (70 eV), m/z (%): 440 (27) [M^+], 355 (100) [$\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2$], 277 (5) [$335 - \text{C}_6\text{H}_6$], 234 (11) [$234 - \text{C}_6\text{H}_5$].

HRMS($\text{C}_{29}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}_2$) Ber. 440.2464 Gef. 440.2451

Umsetzung mit Morpholinocyclohexen (**122**)



2-[3,3-Bis-(*p*-dimethylaminophenyl)-1-phenyl-allyl]-cyclohexanon (**150a**)

Ansatz: clf220

0.27 g (0.70 mmol) **127c**- BF_4

0.27 g (1.6 mmol) Morpholinocyclohexen (**122**)

Reaktionszeit: 7 d

Man hydrolysiert durch Zugabe von 10 mL 2N Salzsäure (2 h), wobei sich die organische Phase rot färbt, setzt noch 30 mL Wasser zu und trennt die blaue organische Phase ab. Die wäßrige Phase wird zweimal mit je 10 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Extrakte werden mit gesätt. wäßriger Natriumhydrogencarbonat-Lösung gewaschen (2×10 mL), bis keine CO_2 -Entwicklung mehr auftritt, zweimal mit je 10 mL Wasser extrahiert und über Magnesiumsulfat getrocknet (30 min). Man filtriert, entfernt das Lösungsmittel i. Vak., reinigt den Rückstand durch Chromatographie an neutralem Aluminiumoxid (Stufe III), Eluent: *n*-Hexan : Diethylether = 1 : 1 (v/v), und erhält in der einzigen Fraktion 66.7 mg (24 %) **150a** ($R_f = 0.30$) als farbloses Öl. Die beiden Diastereoisomere liegen im Verhältnis 1.87 : 1 vor.

Man beobachtet, daß sich während der Chromatographie die Säule bläulich färbt, d. h. das Produkt wird vermutlich sauer gespalten, wodurch sich die schlechte Ausbeute erklären ließe.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.31 - 7.15$ (m, 2×5 H, H_{Ph}), $7.15 - 6.94$ (2 m, 2×4 H, 2-H_{Ar} , 6-H_{Ar}), $6.77 - 6.68$ (m, 4 H, 3-H_{Ar} , 5-H_{Ar}), $6.62 - 6.57$ (m, 4 H, 3-H_{Ar} , 5-H_{Ar}), 6.07, 5.94 (2 d, $J = 10.6$ Hz, 2×1 H, 2-H), $3.94 - 3.86$ (m, 2×1 H, 3-H), 3.00, 2.99, 2.89 (3 s, $2 \times (2 \times 6$ H), $2 \times \text{NMe}_2$), $2.95 - 2.65$ (2 m, 2×3 H, 4-H, 8-H), $2.20 - 2.10$ (m, 2×2 H, 5-H), $1.80 - 1.42$ (m, 4 H, 6-H, 7-H).

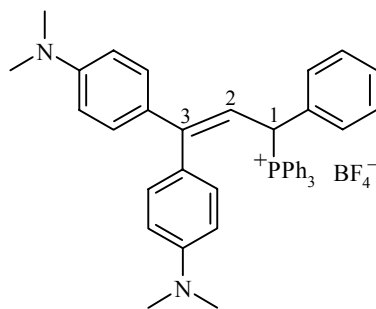
$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 213.31$, 212.19 (s, C=O), 149.79, 149.73, 149.45, 149.43 (4 s, $2 \times \text{C}_{\text{Ar-4}}$), 144.02, 143.50, 142.10, 141.73 (4 s, $2 \times \text{C}_{\text{Ar-1}}$), 131.83, 131.47, 128.40, 128.32 (4 s, C-1, $\text{C}_{\text{Ph-1}}$), 130.92, 130.68, 128.50, 128.47 (4 d, $\text{C}_{\text{Ar-2}}$, $\text{C}_{\text{Ar-6}}$), 128.31, 128.19, 127.97, 127.83 (4 d, C_{Ph}), 126.50, 126.11 (2 d, $\text{C}_{\text{Ph-4}}$), 126.01, 125.86 (2 d, C-2), 112.08, 112.02, 111.80 (3 d, $\text{C}_{\text{Ar-3}}$, $\text{C}_{\text{Ar-5}}$), 57.89, 57.05 (2 d, C-4), 44.97, 44.94 (2 d, C-3), 40.56, 40.52 (2 q, $2 \times \text{NMe}_2$), 41.94, 40.41 (2 t, C-8), 32.01, 30.17 (2 t, C-5), 28.50, 27.91, 23.61, 21.68 (4 t, C-6, C-7).

IR (KBr): $\nu = 3434 \text{ cm}^{-1}$, 2933, 2861, 1708, 1609, 1522, 1353, 820.

MS (70 eV), m/z (%): 452 (8) $[\text{M}^+]$, 355 (100) $[\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_9\text{O}]$, 266 (6) $[355 - 2 \times \text{N}(\text{CH}_3)_2]$.

$\text{C}_{31}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{O}$ (452.65)	Ber.	C 82.26	H 8.02	N 6.19
	Gef.	C 82.16	H 8.24	N 5.82

Umsetzung mit Triphenylphosphin (**62**)



[3,3-Bis-(*p*-dimethylaminophenyl)-1-phenyl-allyl]-
triphenylphosphonium-tetrafluoroborat (**151**)

Ansatz: clf223

0.24 g (0.54 mmol) **127c**

0.22 g (1.0 mmol) Triphenylphosphin (**62**) in 10 mL Dichlormethan

Reaktionszeit: 5 d

Man entfernt das Lösungsmittel i. Vak. und digeriert den Rückstand mehrfach mit wasserfreiem Diethylether, um überschüssiges Triphenylphosphin (**62**) zu entfernen, und erhält 0.32 g (85 %) **151** als blaues Pulver, Schmp.: 161.3 – 161.5 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 7.88 - 7.82$ (m, 2 H, H_{Ph} , H_{Ar}), $7.67 - 7.60$ (m, 6 H, H_{Ph} , H_{Ar}), $7.45 - 7.32$ (m, 10 H, H_{Ph} , H_{Ar}), $6.97 - 6.82$ (m, 8 H, H_{Ph} , H_{Ar}), $6.64 - 6.61$ (m, 2 H, H_{Ph} , H_{Ar}), 5.97 (dd, $J_{1,2} = 11.3$ Hz, $J = 9.2$ Hz, 1 H, 2-H), 5.05 (dd, $J_{1,2} = 11.4$ Hz, $J = 14.2$ Hz, 1 H, 1-H), 3.06 , 2.94 (2 s, 2×6 H, $2 \times \text{NMe}_2$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 150.66$ (m, ?), 150.40 , 150.22 (2 s, C_{Ar}), 135.5 (dd, $J_{\text{C,P}} = 3.2$ Hz, $\text{C}_{\text{PPh}_3-4}$), 134.56 (dd, $J_{\text{C,P}} = 8.8$ Hz, $\text{C}_{\text{PPh}_3-2}$, $\text{C}_{\text{PPh}_3-6}$), 132.76 (sd, $J_{\text{C,P}} = 4.7$ Hz, $\text{C}_{\text{Ph}-1}$), 130.84 , 130.82 (2 d, ?), 130.26 (dd, $J_{\text{C,P}} = 12.1$ Hz, $\text{C}_{\text{PPh}_3-3}$, $\text{C}_{\text{PPh}_3-5}$), 130.08 , 130.01 , 129.68 , 129.64 , 129.54 , 129.50 , 128.95 , 128.93 (8 d, ?), 116.94 (sd, $J_{\text{C,P}} = 82.2$ Hz, $\text{C}_{\text{PPh}_3-1}$), 112.20 (br. dd, $J_{\text{C,P}} = 21.1$ Hz, C-2), 44.58 (dd, $J_{\text{C,P}} = 41.4$ Hz, C-1), 40.33 (m, $2 \times \text{NMe}_2$).

Die Zuordnung der ^1H - und ^{13}C -Signale erfolgte soweit möglich unter Zuhilfenahme von Daten für das Allyltriphenylphosphonium-Ion^[271,272].

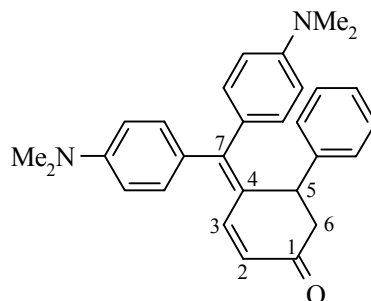
$^{31}\text{P-NMR}$ (80 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 22.88$ ($^+\text{PPh}_3$).

IR (KBr): $\nu = 3436$ cm^{-1} , 1608, 1584, 1523, 1370, 1084.

MS (70 eV), m/z (%): 671 (2) [$\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_5$], 355 (100) [$\text{M}^+ - \text{PPh}_3$], 262 (5) [PPh_3], 108(2) [PPh].

$\text{C}_{31}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{O}$ (452.65)	Ber.	C 82.26	H 8.02	N 6.19
	Gef.	C 82.16	H 8.24	N 5.82

Umsetzung mit *trans*-1-Methoxy-3-(trimethylsiloxy)-1,3-butadien (**43e**) (Danishefsky-Dien)



4-[Bis-(*p*-dimethylaminophenyl)-methylene]-5-phenyl-cyclohex-2-enon (**154a'**)

Ansatz: clf210

0.27 g (0.61 mmol) **127c**-BF₄

0.24 mL (0.22 g; 1.2 mmol) *trans*-1-Methoxy-3-(trimethylsiloxy)-1,3-butadien (**43e**)

Reaktionszeit: 5 d

Man reinigt durch Chromatographie an neutralem Aluminiumoxid (Stufe I), Eluent: *n*-Hexan : Essigsäureethylester = 3 : 2 (v/v), und erhält in der ersten Fraktion 94 mg (44 %) orangefarbenes Öl, aus dem sich Essigsäureethylester nicht entfernen läßt, da sich die Verbindung bereits bei leichtem Erwärmen zersetzt. Anhand der Intergrale im ¹H-NMR-Spektrum berechnet man einen Anteil von 32 % **154a'** (R_f = 0.62). In der zweiten Fraktion erhält man nochmals 15 mg Produkt, das aber etwas stärkere Verunreinigungen aufweist.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.47 (dd, *J* = 10.0 Hz, *J* = 1.4 Hz, 1 H, 2-H), 7.29 – 7.22 (m, 4 H, H_{Ph}), 7.21 – 7.16 (m, 1 H, H_{Ph}), 7.70 (AA'BB'-System, *J*_{A,B} = 8.8 Hz, 2 H, 2-H_{Ar}, 6-H_{Ar}), 6.87 (AA'BB'-System, *J*_{A,B} = 9.0 Hz, 2 H, 2-H_{Ar}, 6-H_{Ar}), 6.68 (AA'BB'-System, *J*_{A,B} = 8.8 Hz, 2 H, 3-H_{Ar}, 5-H_{Ar}), 6.47 (AA'BB'-System, *J*_{A,B} = 9.0 Hz, 2 H, 3-H_{Ar}, 5-H_{Ar}), 5.83 (dd, *J* = 10.0 Hz, *J* = 0.9 Hz, 1 H, 3-H), 4.38 (br. d, *J* = 5.5 Hz, 1 H, 5-H), 2.99, 2.90 (2 s, 2 × 6 H, 2 × NMe₂), 3.10 – 3.04 (dd, *J*_{gem} = 16.1 Hz, *J*_{vic} = 5.5 Hz, 1 H, 6a-H), 2.82 – 2.77 (d mit Feinkopplung, *J*_{gem} = 15.7 Hz, 1 H, 6b-H).

^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 198.06$ (s, C-1), 150.27, 149.90 (2 s, $2 \times \text{C}_{\text{Ar-4}}$), 148.14 (d, C-2), 143.66 (s, C-7), 132.66, 130.93 (2 d, $\text{C}_{\text{Ar-2}}$, $\text{C}_{\text{Ar-6}}$), 129.23, 128.88 (2 s, $2 \times \text{C}_{\text{Ar-1}}$), 128.42, 127.78 (d, C_{Ph}), 128.38 (breites s, C-4, $\text{C}_{\text{Ph-1}}$), 126.14 (d, $\text{C}_{\text{Ph-4}}$), 124.85 (d, C-3), 111.02, 110.91 (2 d, $\text{C}_{\text{Ar-3}}$, $\text{C}_{\text{Ar-5}}$), 45.65 (t, C-6), 45.53 (d, C-5), 40.19, 40.08 (2 q, $2 \times \text{NMe}_2$).

IR (KBr): $\nu = 3456 \text{ cm}^{-1}$, 2921, 1669, 1605, 1566, 1520, 1358, 1192, 821.

MS (70 eV), m/z (%): 422 (100) [$\text{M}^{+\cdot}$], 345 (6) [$\text{M}^{+\cdot} - \text{C}_6\text{H}_5$], 253 (11) [$(p\text{-Me}_2\text{NC}_6\text{H}_4)_2\text{C}=\text{CH}$].

Umsetzung mit 2-(Trimethylsiloxy)-1,3-butadien (**43f**)

Ansatz: clf221

0.24 g (0.54 mmol) **127c**- BF_4

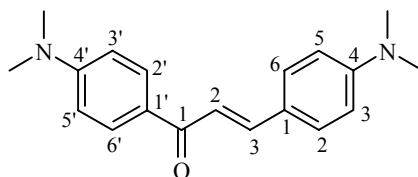
0.20 mL (0.16 g, 1.2 mmol) 2-(Trimethylsiloxy)-1,3-butadien (**43f**)

Reaktionszeit: 7 d

Man entfernt das Lösungsmittel i. Vak., jedoch zeigt weder ein Dünnschichtchromatogramm (neutrales Aluminiumoxid, Stufe I, Eluent: *n*-Hexan : Diethylether = 1 : 3 (v/v)) noch ein ^1H -NMR-Spektrum des Rohprodukts eine Bildung eines identifizierbaren Produkts.

9.5.11 Synthese des 1,1,3-Tris-(*p*-dimethylaminophenyl)-allyl-tetrafluoroborats (**127d-BF₄**)

Synthese von 1,3-Bis-(*p*-dimethylaminophenyl)-prop-2-en-1-on (**129b**)^[231]

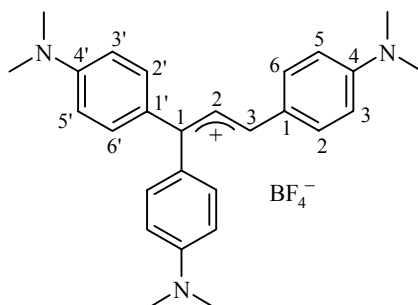


Ansatz: clf137, clf182a, clfAK7

Zu einer Mischung von 6.36 g (39.0 mmol) *p*-Dimethylaminoacetophenon (**144**) und 5.82 g (39.0 mmol) *p*-Dimethylaminobenzaldehyd (**119b**) in 60 mL Ethanol gibt man 15 mL wäßrige Natronlauge (10 proz.) und erhitzt 18 h unter Rückfluß. Nach dem Abkühlen filtriert man den orangefarbenen Niederschlag ab und wäscht mit wenig eiskaltem Diethylether. Nach Trocknen im Hochvakuum erhält man 4.21 g (37 %) **129b**.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 7.98 (AA'BB'-System, $J_{A,B} = 8.9$ Hz, 2 H, 2'-H_{Ph}, 6'-H_{Ph}), 7.77 (d, $J = 15.4$ Hz, 1 H, 2-H), 7.54 (AA'BB'-System, $J_{A,B} = 8.9$ Hz, 2 H, 2-H_{Ph}, 6-H_{Ph}), 7.40 (d, $J = 15.5$ Hz, 1 H, 3-H), 6.69 – 6.66 (m, 4 H, 3'-H_{Ph}, 5'-H_{Ph}, 3-H_{Ph}, 5-H_{Ph}), 3.04, 3.00 (2 s, 12 H, 2 × NMe₂). - Lit.^[231,269]

Synthese von 1,1,3-Tris-(*p*-dimethylaminophenyl)-allyl-tetrafluoroborat (**127d-BF₄**)^[210]



Ansatz: *clf184a*, *clfAK14*

Unter Stickstoff tropft man zu einer Vorlage von 0.42 g (60 mmol) Lithium in 20 mL wasserfreiem Diethylether (und einem Körnchen Jod) eine Lösung von 4.81 g (24.0 mmol) *p*-Brom-*N,N*-dimethylanilin in 20 mL wasserfreiem Diethylether, so daß die Lösung siedet, und rührt noch 21 h bei Raumtemp. Mit Überdruck überführt man die Lösung der lithiumorganischen Verbindung in einen anderen Kolben, um überschüssiges Lithium abzutrennen, tropft dann bei Raumtemp. eine Suspension von 5.89 g (20.0 mmol) **129b** in 80 mL wasserfreiem THF zu und erhitzt 3 h unter Rückfluß. Nach dem Abkühlen setzt man 30 mL Eisessig zu, wobei sich die Mischung dunkelblau färbt. Man gießt auf eine Lösung von 110 g (1.00 mol) Natriumtetrafluoroborat in 200 mL Wasser. Um das gebildete Tetrafluoroborat **127d-BF₄** zu isolieren, werden kleine Teile der Lösung mit Wasser stark verdünnt und mit wäßriger Natriumhydrogencarbonat-Lösung neutralisiert, wobei sich **127d-BF₄** als blauer Feststoff abscheidet. Man filtriert ab und trocknet mehrere Tage im Exsikkator über Blaugel. Das blaue Pulver wird aus Dichlormethan/*n*-Hexan umkristallisiert, und man erhält 2.69 g (38 %) **127d-BF₄** als goldene Nadeln, Schmp.: 134 – 138 °C.

¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂): δ = 7.69 – 7.67 (m, 2 H, H_{Ar}), 7.63 (d, *J* = 14.4 Hz, 1 H, H_{allyl}), 7.48 (m, 4 H, H_{Ar}), 7.37 (d, *J* = 14.4 Hz, 1 H, H_{allyl}), 6.87 – 6.78 (m, 6 H, H_{Ar}), 3.20 (breites s, 18 H, 3 × NMe₂).

^{13}C -NMR (100 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 174.23$ (s, C-1), 158.68 (d, C-2 oder C-3), 155.47 (s, $2 \times \text{C}_{\text{Ar}}-1'$), 140.10 (s, $2 \times \text{C}_{\text{Ar}}-4'$), 137.06 (d, $2 \times \text{C}_{\text{Ar}}$), 134.92 (d, C_{Ar}), 126.62 (s, $\text{C}_{\text{Ar}}-1$), 125.23 (s, $\text{C}_{\text{Ar}}-4$), 121.72 (d, C-2 oder C-3), 113.28 (d, C_{Ar}), 112.60 (d, $2 \times \text{C}_{\text{Ar}}$), 40.70, 40.60 (2 q, $2 \times \text{NMe}_2$).

IR (KBr): $\nu = 3435 \text{ cm}^{-1}$, 1610, 1587, 1557, 1518, 1364, 1157, 1124, 1084.

MS (70 eV), m/z (%): 398 (15) [M^+], 278 (10) [$\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_4\text{NMe}_2$], 266 (18) [$(\text{Me}_2\text{NC}_6\text{H}_4)_2\text{C}=\text{CH}_2$], 254 (100) [$(\text{Me}_2\text{NC}_6\text{H}_4)_2\text{CH}_2$], 134 (25) [$\text{Me}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{CH}_2$].

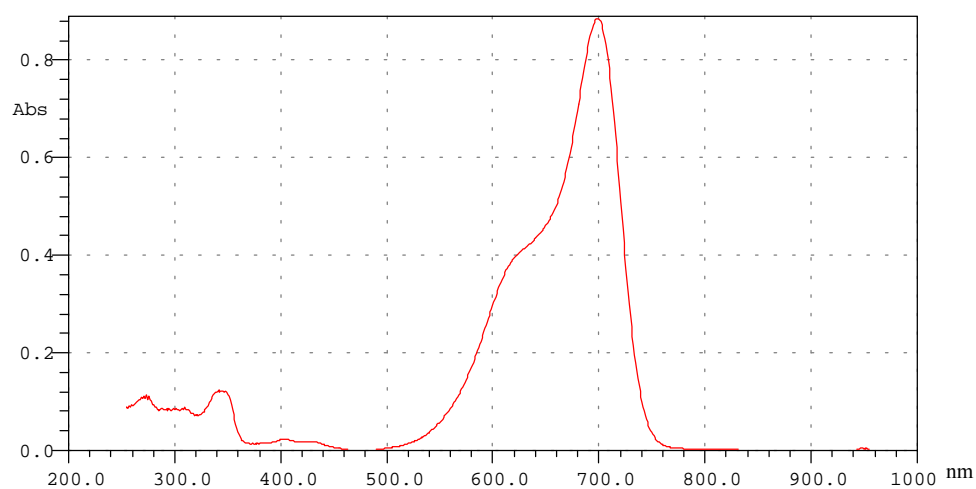


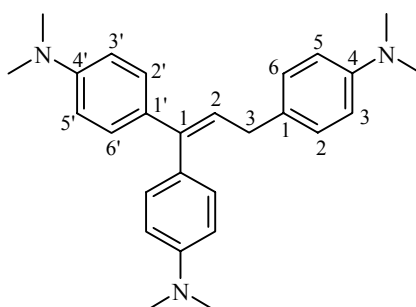
Abb. 12.4 UV-Spektrum des 1,1,3-Tris-(*p*-dimethylaminophenyl)-allyl-Kations (**127d**) in CH_2Cl_2 bei Raumtemperatur

CH_2Cl_2 , $\lambda_{\text{max}} = 698 \text{ nm}$; $\varepsilon = 9.00 \times 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$

5.9.12 Umsetzungen des 1,1,3-Tris-(*p*-dimethylaminophenyl)-allyl-tetrafluorborats (**127d-BF₄**) mit Nucleophilen

Alle Umsetzungen mit **127d-BF₄** werden gemäß *AAV 8* (Kapitel 12.10) durchgeführt, sofern nicht anders beschrieben. Während der Reaktion geht die dunkelblaue Lösung in dunkelgrün über. Die Aufarbeitung erfolgt durch Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. und Chromatographie des Rückstandes an neutralem Aluminiumoxid. Dabei beobachtet man immer eine mehr oder weniger starke Blaufärbung des Säulenmaterials, die vermutlich durch Protonierung der Produkte an der Doppelbindung entsteht, so daß die eher mäßigen bis schlechten Ausbeuten wohl aus dieser Produktempfindlichkeit resultieren.

Umsetzung mit Triethylaminboran (**74k**)



1,1,3-Tris-(*p*-dimethylaminophenyl)-prop-1-en (**145d**)

Ansatz: *clf216*, *clf218*

0.25 g (0.51 mmol) **127d-BF₄**

0.10 mL (0.078 g; 0.68 mmol) Triethylaminboran (**74k**)

Reaktionszeit: 2 d

Farbe am Ende der Reaktion: grün

Man reinigt durch Chromatographie an neutralem Aluminiumoxid (Stufe I), Eluent: *n*-Hexan : Diethylether = 1 : 1 (v/v), und erhält 92.0 mg (46 %) **145d** ($R_f = 0.60$) als farbloses Öl.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.19 - 6.97$ (m, 6 H, $2'\text{-H}_{\text{Ar}}$, $6'\text{-H}_{\text{Ar}}$, 2-H_{Ar} , 6-H_{Ar}), $6.75 - 6.58$ (m, 6 H, $3'\text{-H}_{\text{Ar}}$, $5'\text{-H}_{\text{Ar}}$, 3-H_{Ar} , 5-H_{Ar}), 6.03 (t, $J = 7.5$ Hz, 1 H, 2-H), 3.41 (d, $J = 7.5$ Hz, 2 H, 3-H), $2.96, 2.91, 2.90$ (3 s, 18 H, $3 \times \text{NMe}_2$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 149.57, 149.34, 149.03$ (3 s, $2 \times \text{C}_{\text{Ar-4}'}$, $\text{C}_{\text{Ar-4}}$), $141.51, 132.08, 128.63$ (3 s, C-1, $\text{C}_{\text{Ar-1}}$, $\text{C}_{\text{Ar-1}'}$), $130.83, 129.00, 128.97, 128.26$ (4 d, $\text{C}_{\text{Ar-2}'}$, $\text{C}_{\text{Ar-6}'}$, $\text{C}_{\text{Ar-2}}$, $\text{C}_{\text{Ar-6}}$), 124.60 (d, C-2), $113.10, 113.01, 112.89, 112.09, 112.01$ (5 d, $\text{C}_{\text{Ar-3}'}$, $\text{C}_{\text{Ar-5}'}$, $\text{C}_{\text{Ar-3}}$, $\text{C}_{\text{Ar-5}}$), $40.95, 40.61, 40.57$ (3 q, $3 \times \text{NMe}_2$), 34.93 (t, C-3).

IR (KBr): $\nu = 3073 \text{ cm}^{-1}, 2922, 2853, 2799, 1609, 1520, 1480, 1444, 1349, 1225, 1192, 1165, 1129, 1061, 947, 819$.

MS(70 eV), m/z (%): 399 (100) [M^+], 398 (41) [$\text{M}^+ - \text{H}$], 355 (13) [$\text{M}^+ - \text{NMe}_2$], 278 (24) [$\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_4\text{NMe}_2$], 234 (9) [$278 - \text{NMe}_2$].

HRMS ($\text{C}_{27}\text{H}_{33}\text{N}_3$) Ber 399.2674 Gef. 399.2664

Umsetzung mit Tributylstannan (**74a**)

Ansatz: clf203

0.25 g (0.51 mmol) **127d**- BF_4

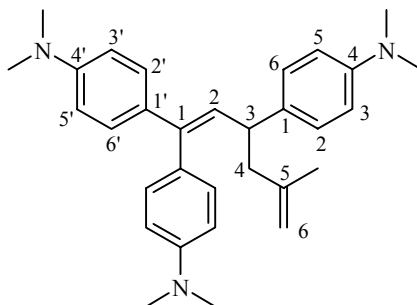
0.15 mL (0.17 g; 0.57 mmol) Tributylstannan (**74a**)

Reaktionszeit: 4 d

Man reinigt durch Chromatographie an neutralem Aluminiumoxid (Stufe I), Eluent: *n*-Hexan : Diethylether = 1 : 1 (v/v), und erhält 61.5 mg (30 %) **145d** ($R_f = 0.60$) als farbloses Öl.

Es wurde dasselbe Produkt **145d** erhalten wie aus der von **127d**- BF_4 mit Triethylaminboran (**74k**).

Umsetzung mit (2-Methylallyl)-tributylstannan (**75b**)



1,1,3-Tris-(*p*-dimethylaminophenyl)-5-methyl-1,5-hexadien (**146db**)

Ansatz: *clf196*, *clf199*

0.25 g (0.51 mmol) **127d**-BF₄

0.19 g (0.54 mmol) (2-Methylallyl)-tributylstannan (**75b**)

Reaktionszeit: 22 h

Farbe am Ende der Reaktion: hellgrün

Man reinigt durch Chromatographie an neutralem Aluminiumoxid (Stufe I), Eluent: *n*-Hexan : Diethylether = 3 : 1 (v/v) und erhält in der zweiten Fraktion 87.6 mg (38 %) **146db** (R_f = 0.51) als farbloses Öl.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 7.15 – 7.10 (m, 4 H, 2'-H_{Ar}, 6'-H_{Ar}), 7.01 (AA'BB'-System, J_{A,B} = 8.8 Hz, 2 H, 2-H_{Ar}, 6-H_{Ar}), 6.71 – 6.67 (m, 4 H, 3'-H_{Ar}, 5'-H_{Ar}), 6.61 (AA'BB'-System, J_{A,B} = 8.9 Hz, 2 H, 3-H_{Ar}, 5-H_{Ar}), 5.96 (d, J = 10.3 Hz, 1 H, 2-H), 4.68 – 4.66 (m, 2 H, 6-H), 3.61 (m_c, 1 H, 3-H), 2.95 (s, 6 H, NMe₂), 2.90, 2.89 (2 s, 2 × 6 H, 2 × NMe₂), 2.40 (scheinbares d, 2 H, 4-H), 1.52 (s, 3 H, 5-CH₃).

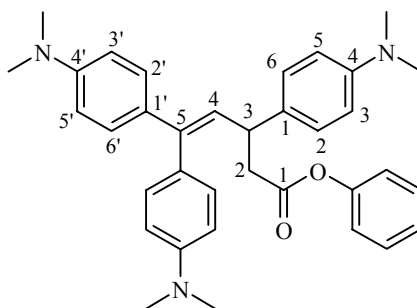
¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 149.51, 149.21 (2 s, C_{Ar}-4'), 148.76 (s, C_{Ar}-4), 144.27, 140.16, 134.49, 132.39, 128.92 (5 s, C-1, C-5, C_{Ar}-1, C_{Ar}-1'), 130.84, 129.39 (2 d, C_{Ar}-2, C_{Ar}-6, C_{Ar}-2', C_{Ar}-6'), 127.94 (d, C-2), 112.97, 112.06, 111.82 (3 d, C_{Ar}-3', C_{Ar}-5', C_{Ar}-3, C_{Ar}-5), 111.78 (t, C-6), 46.82 (t, C-4), 42.32 (d, C-3), 40.83, 40.61, 40.56 (3 q, 3 × NMe₂), 22.32 (q, 5-CH₃).

IR (KBr): $\nu = 3436 \text{ cm}^{-1}$, 2957, 2924, 1609, 1520, 1083.

MS(70 eV), m/z (%): 453 (7) $[\text{M}^+]$, 452 (14) $[\text{M}^+ - \text{H}]$, 398 (100) $[\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_7]$.

HRMS ($\text{C}_{31}\text{H}_{39}\text{N}_3$) Ber 452.3066 ($\text{M}^+ - \text{H}$) Gef. 452.3042 ($\text{M}^+ - \text{H}$)

Umsetzung mit 1-Phenyloxy-1-(trimethylsiloxy)-ethen (**44b**)



3,5,5-Tris-(*p*-dimethylaminophenyl)-pent-4-ensäure-phenylester (**147dd**)

Ansatz: clf205

0.24 g (0.49 mmol) **127d**-BF₄

0.28 g (1.2 mmol) 1-Phenyloxy-1-(trimethylsiloxy)-ethen (**44b**)

Reaktionszeit: 6 d

Man reinigt durch Chromatographie an neutralem Aluminiumoxid (Stufe III), Eluent: *n*-Hexan : Diethylether = 5 : 3 (v/v), und erhält in der vierten Fraktion 71.6 mg (28 %) **147dd** ($R_f = 0.19$) als gelben Feststoff, Schmp.: 63 – 64 °C.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): $\delta = 7.30 - 7.22$, $7.21 - 7.13$, $7.04 - 7.01$, $6.90 - 6.86$, $6.74 - 6.65$, $6.63 - 6.60$ (6 m, 17 H, H_{Ar} , H_{Ph}), 6.12 (d, $J = 10.4$ Hz, 1 H, 4-H), 4.12 (m_c, 1 H, 3-H), 2.95 , 2×2.92 (3 s, 3×6 H, $3 \times \text{NMe}_2$), $3.00 - 2.82$ (m, 2 H, 2-H).

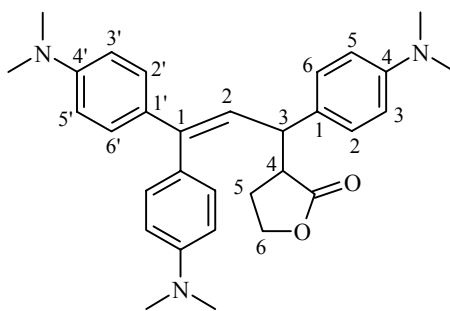
^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 170.48$ (s, C=O), 150.80 (s, $\text{C}_{\text{Ph-1}}$), 149.77, 149.49, 149.29 (3 s, $2 \times \text{C}_{\text{Ar-4'}}$, $\text{C}_{\text{Ar-4}}$), 141.90, 132.34, 131.85, 128.30 (4 s, C-5, $\text{C}_{\text{Ar-1}}$, $\text{C}_{\text{Ar-1'}}$), 130.76, 128.54 (d, $\text{C}_{\text{Ar-2}}$, $\text{C}_{\text{Ar-6}}$, $\text{C}_{\text{Ar-2'}}$, $\text{C}_{\text{Ar-6'}}$), 129.19 (d, C_{Ph}), 127.96 (d, C_{Ph}), 126.69 (d, C-4), 125.49 (d, $\text{C}_{\text{Ph-4}}$), 113.03, 112.03, 111.94 (3 d, $\text{C}_{\text{Ar-3}}$, $\text{C}_{\text{Ar-5}}$, $\text{C}_{\text{Ar-3'}}$, $\text{C}_{\text{Ar-5'}}$), 43.17 (t, C-2), 41.33 (d, C-3), 40.77, 40.57, 40.54 (3 q, $3 \times \text{NMe}_2$).

IR (KBr): $\nu = 3436 \text{ cm}^{-1}$, 2886, 2853, 2800, 1719, 1610, 1521, 1352, 1194, 819.

MS(70 eV), m/z (%): 533 (13) [M^+], 399 (22) [$\text{M}^+ - \text{CH}_2\text{COOPh} + \text{H}$], 398 (100) [$\text{M}^+ - \text{CH}_2\text{COOPh}$].

$\text{C}_{35}\text{H}_{39}\text{N}_2\text{O}_2$ (533.30)	Ber.	C 78.77	H 7.37	N 7.87
	Gef.	C 78.45	H 7.48	N 7.89

Umsetzung mit (4,5-Dihydrofuran-2-yloxy)-trimethylsilan (**44c**)



5-[1,1,3-Tris-(*p*-dimethylaminophenyl)-allyl]-dihydrofuran-2-on (**147dc**)

Ansatz: clf213

0.26 g (0.53 mmol) **127d**- BF_4

0.22 g (1.4 mmol) (4,5-Dihydrofuran-2-yloxy)-trimethylsilan (**44c**)

Reaktionszeit: 2 d

Man reinigt durch Chromatographie an neutralem Aluminiumoxid (Stufe I), Eluent: *n*-Hexan : Essigsäureethylester = 3 : 2 (v/v), und erhält 95.5 mg (37 %) **147dc** ($R_f = 0.55$) als blaßgelbes Öl (Diastereoisomeren-Verhältnis 1 : 1.34).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.18 - 7.13$ (m, 2×4 H, H_{Ar}), $7.01 - 6.94$ (m, 2×2 H, H_{Ar}), $6.71 - 6.59$ (m, 2×6 H, H_{Ar}), 6.32, 6.17 (2 d, $J = 10.5$ Hz, 2×1 H, 2-H), 4.13 – 4.02 (m, 2×1 H, 3-H), 3.98 – 3.84 (m, 2×2 H, 6-H), 2.96, 2.95, 2.91, 2.90 (4 s, $2 \times (3 \times 6$ H), $3 \times \text{NMe}_2$), 3.02 – 2.84 (m, 2×1 H, 4-H), 2.24 – 2.05 (m, 2×2 H, 5-H).

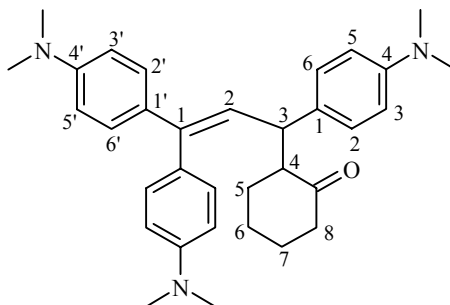
$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 177.62, 177.58$ (2 s, C=O), 149.72, 149.71, 149.39, 149.20 (4 s, $2 \times \text{C}_{\text{Ar}}\text{-}4'$, $\text{C}_{\text{Ar}}\text{-}4$), 142.60, 142.30, 131.69, 131.59, 130.02, 129.95, 128.12, 128.05 (8 s, C-1, $\text{C}_{\text{Ar}}\text{-}1$, $\text{C}_{\text{Ar}}\text{-}1'$), 130.58, 128.78, 128.51, 128.43, 128.33 (5 d, $\text{C}_{\text{Ar}}\text{-}2$, $\text{C}_{\text{Ar}}\text{-}6$, $\text{C}_{\text{Ar}}\text{-}2'$, $\text{C}_{\text{Ar}}\text{-}6'$), 124.39, 123.57 (2 d, C-2), 112.74, 112.64, 111.93, 111.90, 111.85 (5 d, $\text{C}_{\text{Ar}}\text{-}3$, $\text{C}_{\text{Ar}}\text{-}5$, $\text{C}_{\text{Ar}}\text{-}3'$, $\text{C}_{\text{Ar}}\text{-}5'$), 66.35, 66.33 (2 t, C-6), 45.62, 45.20 (2 d, C-4), 44.30, 44.02 (2 d, C-3), 40.52, 40.74, 40.45, 40.42 (4 q, NMe_2), 26.19, 25.87 (2 t, C-5).

IR (KBr): $\nu = 3436 \text{ cm}^{-1}$, 2884, 2798, 1767, 1609, 1521, 1350, 1164, 819.

MS(70 eV), m/z (%): 483 (12) [M^+], 399 (22) [$\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_5\text{O}_2 + \text{H}$], 398 (100) [$\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_5\text{O}_2$], 277 (8) [$398 - \text{C}_6\text{H}_4\text{NMe}_2 + \text{H}$], 199 (9) [$277 - \text{C}_6\text{H}_6$].

HRMS ($\text{C}_{31}\text{H}_{37}\text{N}_3\text{O}_2$) Ber 483.2886 Gef. 483.2878

Umsetzung mit Morpholinocyclohexen (**122**)



2-[1,1,3-Tris-(*p*-dimethylaminophenyl)-allyl]-cyclohexanon (**150b**)

Ansatz: clf232, clf286

0.18 g (0.37 mmol) **127d**-BF₄

0.10 mL (0.10 g, 0.61 mmol) Morpholinocyclohexen (**122**)

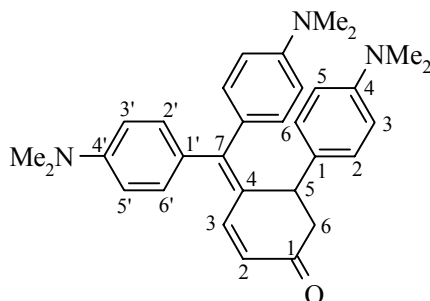
Reaktionszeit: 2 d

Farbe am Ende der Reaktion: dunkelgrün

Man hydrolysiert durch Zugabe von 10 mL 2N Salzsäure, setzt noch 30 mL Wasser zu und trennt die grüne organische Phase ab. Die wäßrige Phase wird dreimal mit je 10 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Extrakte werden zweimal mit je 20 mL gesätt. wäßriger Natriumhydrogencarbonat-Lösung und anschließend zweimal mit je 10 mL Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und i. Vak. vom Lösungsmittel befreit. Man chromatographiert den Rückstand an neutralem Aluminiumoxid (Stufe III), Eluent: *n*-Hexan : Essigsäureethylester = 4 : 1 (v/v).

Dabei färbt sich die Säule blau, und es erfolgt vermutlich Zersetzung oder Protonierung. Es kann kein Produkt isoliert werden.

Umsetzung mit *trans*-1-Methoxy-3-trimethylsiloxy-1,3-butadien (**43e**)



4-[Bis-(*p*-dimethylaminophenyl)-methylene]-5-(*p*-dimethylaminophenyl)-cyclohex-2-enon (**154b'**)

Ansatz: clf209

0.25 g (0.51 mmol) **127d**-BF₄

0.22 mL (0.20 g; 1.1 mmol) *trans*-1-Methoxy-3-trimethylsiloxy-1,3-butadien (**43e**)

Reaktionszeit: 5 d

Man reinigt durch Chromatographie an neutralem Aluminiumoxid (Stufe I), Eluent: *n*-Hexan : Essigsäureethylester = 3 : 2 (v/v), und erhält in der zweiten Fraktion 19.8 mg (8 %) **154b'** (R_f = 0.67) als gelben Feststoff. Auch die dritte Fraktion, 15.7 mg orangegelbes Öl, enthält noch **154b'**, ist jedoch verunreinigt.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.42 (dd, *J* = 1.4 Hz, *J* = 10.0 Hz, 1 H, 2-H), 7.12 (AA'BB'-System, *J*_{A,B} = 8.8 Hz, 2'-H_{Ar}, 6'-H_{Ar}), 7.07 (AA'BB'-System, *J*_{A,B} = 9.0 Hz, 2'-H_{Ar}, 6'-H_{Ar}), 6.95 (AA'BB'-System, *J*_{A,B} = 9.0 Hz, 2 H, 2-H_{Ph}, 6-H_{Ph}), 6.70 – 6.64 (m, 4 H, 3'-H_{Ar}, 5'-H_{Ar}), 6.50 (AA'BB'-System, *J*_{A,B} = 9.0 Hz, 2 H, 3-H_{Ph}, 5-H_{Ph}), 5.81 (dd, *J* = 0.9 Hz, *J* = 10.0 Hz, 1 H, 3-H), 4.31 (br. d, *J* = 4.7 Hz, 1 H, 5-H), 3.00, 2 × 2.92 (3 s, 3 × 6 H, 3 × NMe₂), 3.10 – 3.01 (m, 1 H, 6a-H verdeckt), 2.81 – 2.76 (d mit Feinaufspaltung, *J* = 15.5 Hz, 1 H, 6b-H).

^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 198.76$ (s, C-1), 150.25, 149.90, 149.16 (3 s, $2 \times \text{C}_{\text{Ar}}\text{-4}'$, $\text{C}_{\text{Ar}}\text{-4}$), 149.02 (s, C-7), 148.15 (d, C-2), 132.73, 128.49 (2 d, $\text{C}_{\text{Ar}}\text{-2}'$, $\text{C}_{\text{Ar}}\text{-6}'$), 131.13 (d, $\text{C}_{\text{Ar}}\text{-2}$, $\text{C}_{\text{Ar}}\text{-6}$), 131.54, 129.59, 129.43, 129.22 (4 s, C-4, $\text{C}_{\text{Ar}}\text{-1}$, $2 \times \text{C}_{\text{Ar}}\text{-1}'$), 124.94 (d, C-3), 112.89, 111.12, 111.03 (3 d, $\text{C}_{\text{Ar}}\text{-3}'$, $\text{C}_{\text{Ar}}\text{-5}'$, $\text{C}_{\text{Ar}}\text{-3}$, $\text{C}_{\text{Ar}}\text{-5}$), 45.81 (t, C-6), 44.61 (d, C-5), 40.69, 40.31, 40.20 (3 q, $3 \times \text{NMe}_2$).

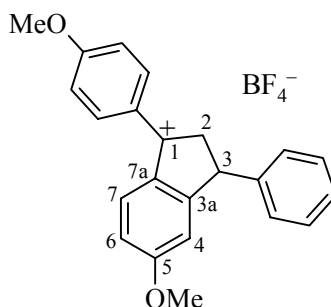
IR (KBr): $\nu = 3436 \text{ cm}^{-1}$, 2923, 2854, 2799, 1660, 1602, 1518, 1355, 1168, 823.

MS(70 eV), m/z (%): 465 (100) [M^+], 253 (15) [$(p\text{-Me}_2\text{NC}_6\text{H}_4)_2\text{C}=\text{CH}^+$].

HRMS ($\text{C}_{31}\text{H}_{35}\text{N}_3\text{O}$) Ber 465.2780 Gef. 465.2747

9.6 1-(*p*-Anisyl)-3-phenyl-5-methoxy-indan-1-ylum-Kation

9.6.1 Synthese des 1-(*p*-Anisyl)-3-phenyl-5-methoxy-indan-1-ylum-tetrafluorborats (**155b-BF₄**)



Ansatz: clf102a

Zu einer Vorlage von 2.4 g (99 mmol) Magnesiumspänen und einem Körnchen Iod in 40 mL wasserfreiem Diethylether tropft man eine Lösung von 13.0 mL (18.5 g, 101 mmol) β -Bromstyrol (**143**) in 10 mL wasserfreiem Diethylether, so daß die Lösung siedet. Nach Beendigung der Zugabe erhitzt man 1 h unter Rückfluß. Dann gibt man in der Siedehitze portionsweise 6.00 g (24.8 mmol) Dimethoxybenzophenon (**128b**) über 1 h zu und erhitzt noch 1 h unter Rückfluß, bis alles gelöst ist. Nach dem Abkühlen hydrolysiert man unter Eiskühlung durch Zugabe von gesätt. wäßriger Ammoniumchlorid-Lösung, trennt die ether. Phase ab und extrahiert die wäßrige Phase mit 20 mL Diethylether. Die vereinigten Extrakte werden über Natriumsulfat getrocknet (ca. 20 min) und filtriert. Zum Filtrat gibt man unter Eiskühlung ($T = 0\text{ }^{\circ}\text{C}$) 5 mL Essigsäureanhydrid und dann 10 mL (73 mmol) ether. Tetrafluoroborsäure (54 proz.), wobei sich die Lösung dunkelrot färbt und ein Feststoff ausfällt. Man filtriert ab, trocknet i. Vak. bei 50 – 60 $^{\circ}\text{C}$ und erhält 3.93 g (38 %) **155b-BF₄** als metallisches dunkelgrünes Pulver.

$^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 400 MHz): $\delta =$ 8.52 (d, $J = 9.3$ Hz, 1 H, 7-H), 8.33 (AA'BB'-System, $J_{A,B} = 9.4$ Hz, 2 H, 2- H_{An} , 6- H_{An}), 7.41-7.34 (m, 4 H, 6-H, H_{Ph}), 7.30 (AA'BB'-System, $J_{A,B} = 9.2$ Hz, 2 H, 3- H_{An} , 5- H_{An}), 7.20 (m, 2 H, H_{Ph}), 6.95 (dd, $J = 2.3$ Hz, $J = 1.3$ Hz, 1 H, 4-H), 4.83 (breites d, 1 H, 3-H), 4.39 (dd, $J = 21.8$ Hz, $J = 5.8$ Hz, 1 H, 2-H), 4.09 (s, 3 H, OMe), 4.07 (s, 3 H, OMe), 3.83 (dd, $J = 21.8$ Hz, $J = 5.8$ Hz, 1 H, 2-H).

^{13}C -NMR (100 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 199.72$ (s, C-1), 176.36, 175.51, 171.45 (3 s, C-7a, $\text{C}_{\text{An}}-1$, C-3a), 139.96 (s, $\text{C}_{\text{An}}-4$ oder C-5), 139.03 (d, $\text{C}_{\text{An}}-2$, $\text{C}_{\text{An}}-6$), 136.73 (C-7), 133.40 ($\text{C}_{\text{An}}-4$ oder C-5), 129.46 (d, C-6), 128.08 (d, C_{Ph}), 127.89 (d, C_{Ph}), 127.61 (s, $\text{C}_{\text{Ph}}-1$), 122.00 (d, C_{Ph}), 117.35 (d, $\text{C}_{\text{An}}-3$, $\text{C}_{\text{An}}-5$), 112.36 (d, C_{Ph}), 58.11, 57.24 (2 q, $2 \times \text{OMe}$), 49.94 (d, C-3), 49.46 (t, C-2).

IR (KBr): $\nu = 1611 \text{ cm}^{-1}$, 1584, 1508, 1280, 1248, 1175, 1084, 836, 700.

MS (70 eV), m/z (%): 329 (24) [M^+], 328 (100) [$\text{M}^+ - \text{H}$], 313 (27) [$\text{M}^+ - \text{CH}_3 - \text{H}$], 297 (11) [$\text{M}^+ - \text{OCH}_3 - \text{H}$].

$\text{C}_{23}\text{H}_{21}\text{O}_2\text{BF}_4$ (416.23)	Ber. C 66.37	H 5.08
	Gef. C 66.55	H 5.23

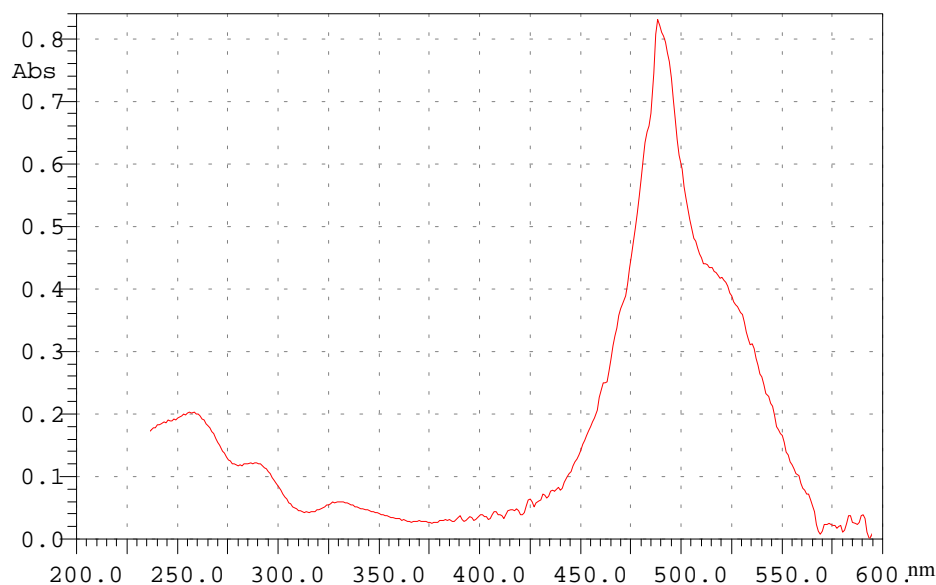
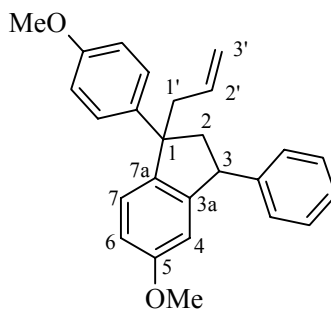


Abb. 14.1 UV-Spektrum des 1-(*p*-Anisyl)-3-phenyl-5-methoxy-indan-1-ylum-Kations (**155b**) in CH_2Cl_2 bei Raumtemperatur

CH_2Cl_2 , $\lambda_{\text{max}} = 488 \text{ nm}$; $\epsilon = 5.58 \times 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$

9.6.2 Umsetzungen des 1-(*p*-Anisyl)-3-phenyl-5-methoxy-indan-1-ylum-tetrafluoroborats (**155b-BF₄**) mit Nucleophilen

Umsetzung mit Allyltributylstannan (**47b**)



1-Allyl-5-methoxy-1-(4-methoxyphenyl)-3-phenyl-indan (**156a**)

Ansatz: clf122, clf166, clf169

Zur Vorlage von 0.42 g (1.0 mmol) **155b-BF₄** in 10 mL wasserfreiem Dichlormethan gibt man innerhalb 1 min unter Stickstoff bei Raumtemp. 0.40 mL (0.43 g, 1.3 mmol) Allyltributylstannan (**47b**). Man rührt 3 d, entfernt dann das Lösungsmittel i. Vak. und reinigt den Rückstand durch Chromatographie an neutralem Aluminiumoxid (Stufe I), Eluent: *n*-Hexan : Diethylether = 12 : 1 (v/v). Man erhält in der ersten Fraktion 0.11 g (29 %) **156** ($R_f = 0.42$) als farbloses Öl. Als zweite Fraktion erhält man weitere 0.16 g farbloses Öl, das ebenfalls das gewünschte Produkt mit einigen Verunreinigungen.

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): $\delta = 7.31$ (AA'BB'-System, $J_{A,B} = 9.0$ Hz, 2 H, 2-H_{An}, 6-H_{An}), 7.28 – 7.26 (m, 2 H, H_{Ph}), 7.22 – 7.17 (m, H, H_{Ph}), 6.96 (d, $J = 8.4$ Hz, 1 H, 7-H), 6.84 (AA'BB'-System, $J_{A,B} = 8.8$ Hz, 2 H, 3-H_{An}, 5-H_{An}), 6.77 (ddd, $J = 0.9$ Hz, $J = 2.6$ Hz, $J = 8.4$ Hz, 1 H, 6-H), 6.47 (dd, $J = 0.8$ Hz, $J = 2.5$ Hz, 1 H, 4-H), 5.71 – 5.61 (m, 1 H, 2'-H), 5.06 – 4.98 (m, 2 H, 3'-H), 4.38 (breites t, 1 H, 3-H), 3.78, 3.70 (2 s, 2 × 3 H, 2 × OMe), 2.89 – 2.69 (m, 3 H, 2-H, 1'-H), 2.32 (dd, $J = 9.7$ Hz, $J = 13.2$ Hz, 1 H, 2-H).

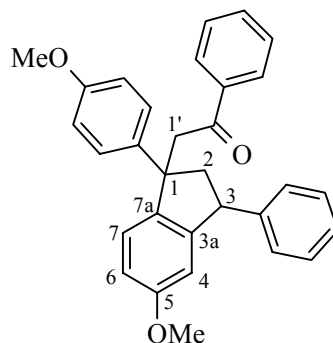
^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 159.20, 157.58$ (2 s, C-5 $\text{C}_{\text{An}}-4$) 148.19, 144.95, 141.55, 140.55 (4 s, C-3a, C-7a, $\text{C}_{\text{Ph}}-1$, $\text{C}_{\text{An}}-1$), 135.42 (d, $\text{C}_{\text{allyl}}-2$), 128.46, 128.39 (2 d, C_{Ph}), 128.17 (d, $\text{C}_{\text{An}}-2$, $\text{C}_{\text{An}}-6$), 126.33 (d, $\text{C}_{\text{Ph}}-4$), 126.13 (d, C-7), 117.54 (t, C-3'), 113.46 (d, $\text{C}_{\text{An}}-3$, $\text{C}_{\text{An}}-5$), 113.08 (d, C-6), 109.81 (d, C-4), 55.32, 55.20 (2 q, $2 \times \text{OMe}$), 53.85 (s, C-1), 53.53 (t, C-2), 49.79 (d, C-3), 44.30 (t, C-1').

IR (KBr): $\nu = 3061 \text{ cm}^{-1}, 3027, 3001, 2934, 2834, 1608, 1582, 1511, 1485, 1464, 1279, 1248, 1182, 1035, 916, 831, 756, 701$.

MS (70 eV), m/z (%): 329 (100) [$\text{M}^+ - \text{C}_3\text{H}_5$].

$\text{C}_{26}\text{H}_{26}\text{O}_2$ (370.50)	Ber.	C	84.29	H	7.07
	Gef.	C	84.45	H	7.32

Umsetzung mit 1-Phenyl-1-trimethylsilyoxyethen (**43b**)



2-[5-Methoxy-1-(4-methoxy-phenyl)-3-phenyl-indan-1-yl]-1-phenyl-ethanon (**156b**)

Ansatz: clf125roh

Zur Vorlage von 0.42 g (1.0 mmol) **155b**- BF_4 in 20 mL wasserfreiem Dichlormethan gibt man unter Stickstoff innerhalb von 1 min bei Raumtemp. 0.30 mL (0.28 g, 1.5 mmol) 1-Phenyl-1-(trimethylsilyoxy)-ethen (**43b**). Man rührt 19 h, hydrolysiert durch Zugabe von 15 mL gesätt. wäßriger Natriumhydrogencarbonat-Lsg. und rührt, bis das Reaktionsgemisch blaßgelb ist (50 min).

Man trennt die organische Phase ab und extrahiert die wäßrige Phase mit 10 mL Dichlormethan. Die vereinigten Extrakte werden über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und i. Vak. vom Lösungsmittel befreit. Man reinigt den Rückstand durch Chromatographie an neutralem Aluminiumoxid (Stufe III), Eluent: *n*-Hexan : Diethylether = 12 : 1 (v/v), wobei jedoch keine identifizierbares Produkt mehr isoliert wird.

Rohproduktspektrum:

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz): $\delta = 7.36$ (m, 17 H, 4-H, 6-H, 7-H, H_{Ph} , H_{An}), 4.20 – 4.00 (m, 1 H, 3-H), 3.81, 3.73 (2 s, 2×3 H, $2 \times \text{OMe}$), 3.47 – 3.29 (m, 2 H, 2-H), 2.59 (s, 2 H, 1'-H).

10 Kinetische Messungen

10.1 Geräte und Meßmethoden

Photometrische Reaktionsverfolgung

Die kinetischen Untersuchungen über photometrische Reaktionsverfolgung erfolgen mit dem in Abbildung 10.1 gezeigten Aufbau.

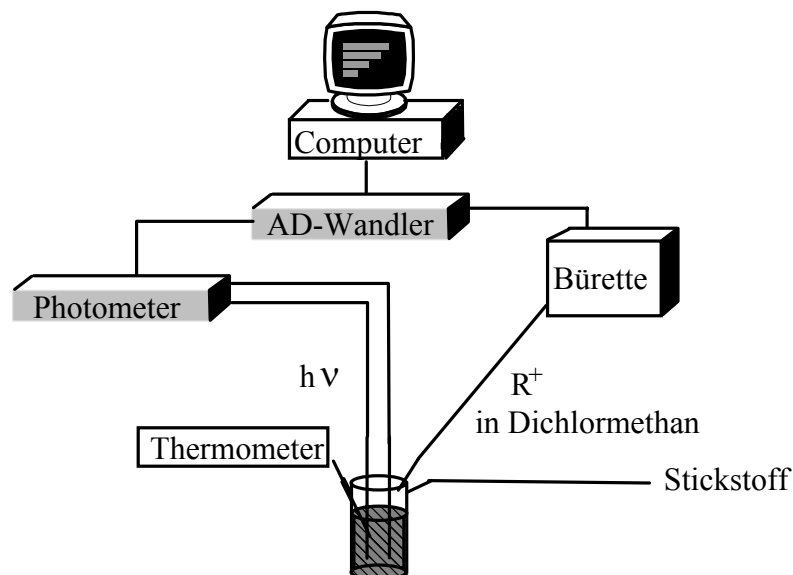


Abb. 10.1 Aufbauprinzip der Meßplätze

Für die Messung der Absorption im ultravioletten Spektralbereich werden zwei verschiedene Meßapparaturen verwendet; die Messung der Absorption erfolgt entweder bei einer geeigneten Wellenlänge (± 5 nm) oder es wird ein komplettes UVvis-Spektrum aufgenommen.

a) Messung bei einer Wellenlänge

In dem durch Schneider^[98] beschriebenen Meßplatz wird die Absorption der Lösung in einem ausgefilterten Wellenlängenbereich mittels Zweistrahlphotometer (Schölly KGS III, Filter: Bandpass-Filter Fa. Corion) direkt im thermostatisierten Reaktionsgefäß gemessen. Vor Beginn der Messung erfolgt die Aufnahme einer Eichkurve entweder mit Hilfe einer rechnergesteuerten Bürette oder durch Zudosierung mit einer genauen Spritze. Die Messung wird ebenfalls vom angeschlossenen Rechner registriert. Nach Verknüpfung von Eich- und Meßkurve wird die erhaltene Konzentrations-Zeit-Kurve, wie in Kapitel 2.4 beschrieben, ausgewertet.

b) Messung eines Gesamtspektrums

Die Aufnahme der kompletten UVvis-Spektren (zwischen 200 bis 600 nm bzw. 1000 nm) erfolgt mit dem Spektrometer DAD 2062 (Fa. J & M, Aalen) und einer D₂-Lichtquelle der Firma Zeiss, als Detektor dient ein Diodenarray (Bereich 200-620 nm). Auch bei diesem Meßplatz wird die Absorption der Lösung in einem thermostatisierten Reaktionsgefäß gemessen und die Meßdaten werden vom Rechner registriert. Die Auswertung erfolgt allerdings bei einer Wellenlänge. Dazu werden die Zeit-Absorptions-Wertepaare durch ein Computerprogramm ausgelesen und durch eine Excel-Vorlage nach einem Geschwindigkeitsgesetz zweiter Ordnung ausgewertet.

Generell werden alle Kationen zunächst mit diesem System untersucht, um einen Überblick über Änderungen im gesamten UVvis-Bereich während der Reaktion zu erhalten und um eine geeignete Wellenlänge für die anschließenden Messungen am Schölly-Meßplatz zu bestimmen.

Konduktometrische Reaktionsverfolgung

Zur Messung von Leitfähigkeiten wird das Konduktometer CD 180 der Fa. Tacussel eingesetzt. In ein thermostatisiertes Reaktionsgefäß wird eine Elektrode (Platin, Zellkonstante = 96 m^{-1}) eingetaucht, und die Meßdaten werden wie bei den UV-spektroskopischen Messungen von einem Rechner, der an den Meßplatz angeschlossen ist, registriert. Das praktische Vorgehen sowie die Auswertung der Messungen erfolgt analog dem in Kapitel 2.4 beschriebenen Prinzip, indem lediglich die Absorption als Meßgröße durch die Leitfähigkeit ersetzt wird.

stopped-flow-Messungen

Sehr schnelle Messungen werden mit dem Hi-Tech KinetAsyst Stopped-Flow Spectrophotometer SF-61DX2/s der Fa. Hi-Tech Scientific durchgeführt. Dabei wird die Veränderung des Gesamt-UV-Spektrums detektiert und mittels der zugehörigen Software ausgewertet.

Zur Durchführung der Messung wird mit einem 3-Kammer-System gearbeitet, wobei jede Kammer eine der drei Komponenten (Nucleophil, Kation-Vorläufer Bis-(*p*-methoxyphenyl)-methylum-chlorid **88b**-Cl, GaCl_3) als Lösung in Dichlormethan enthält. Dabei sind die Lösungen von **88b**-Cl und GaCl_3 so abgestimmt, daß das Verhältnis von Vorläufer und Lewisäure beim Mischen 1 : 1 beträgt. Mit dem Start der Reaktion werden dann in der Vorkammer die Lösungen von **88b**-Cl und GaCl_3 gemischt. Nach einer sehr kurzen Verweilzeit zur Ionisation wird diese Mischung mit der Nucleophil-Lösung gemischt und in Abhängigkeit von der Zeit werden UV-Spektren gemessen (Abb. 10.2).

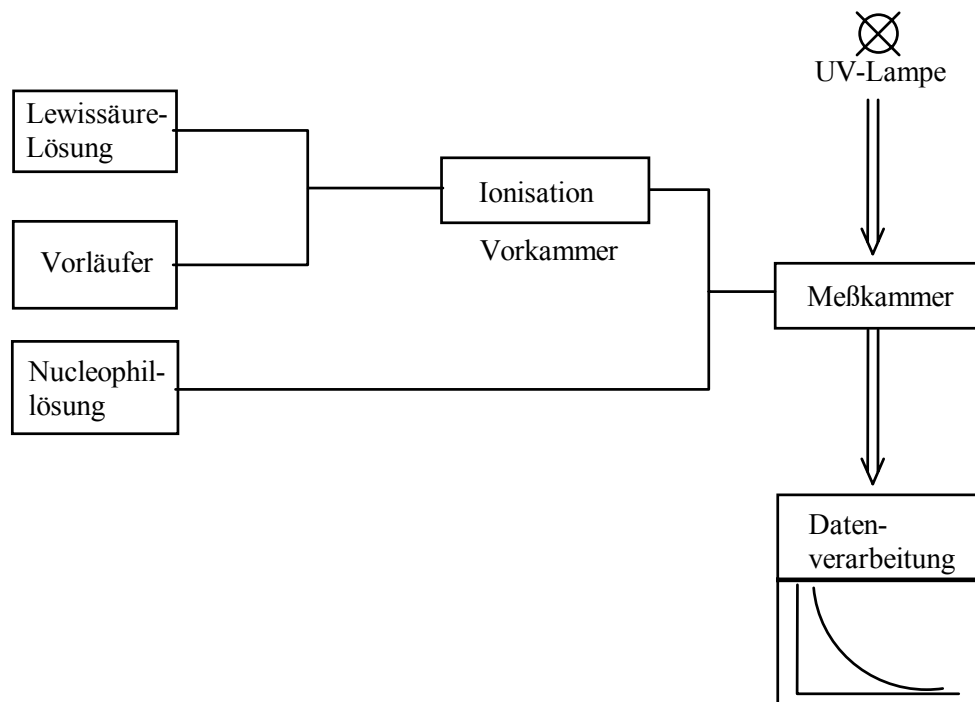


Abb. 10.2

Die Datenauswertung erfolgt nach dem Geschwindigkeitsgesetz zweiter Ordnung, wobei an die Meßkurve der ideale Kurvenverlauf mit einem Polynom 1. Grades angefitet und darüber die Abweichung ermittelt wird.

Alle in dieser Arbeit durchgeführten kinetischen Messungen erfolgen in Dichlormethan.

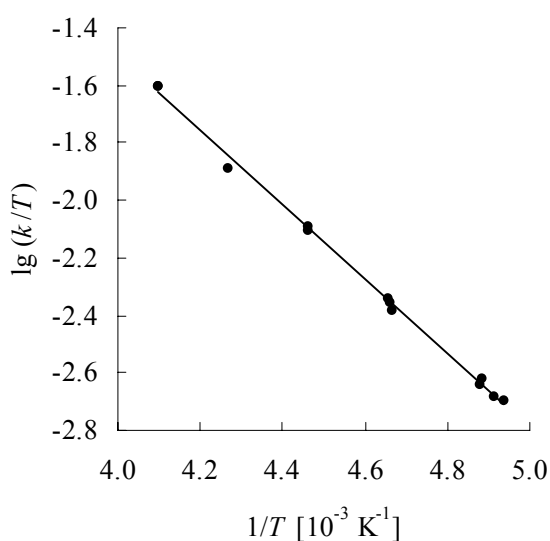
10.2 Kinetische Messungen für das Flavylum-Ion (20a)

Meßgröße: UV-Absorption, $\lambda_{\text{Signal}} = 410 \text{ nm}$ $\lambda_{\text{Referenz}} = 390 \text{ nm}$

Kinetische Messungen mit Tributylstannan (74a)

Nr.	$T/$ $^{\circ}\text{C}$	X^{-}	$[20a-X]/$ mol L^{-1}	$[74a]/$ mol L^{-1}	U/ %	$k_2/$ $\text{L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$
Fi131196.pa4	-20.1	BF_4^{-}	6.90×10^{-5}	7.88×10^{-4}	76	2.86×10^2
cf030398.pa3	-21.2	OTf^{-}	1.10×10^{-5}	1.53×10^{-3}	77	3.01×10^2
Fi131196.pa3	-30.1	BF_4^{-}	6.59×10^{-5}	9.37×10^{-4}	60	1.74×10^2
Fi031296.pa0	-39.9	BF_4	7.11×10^{-5}	7.10×10^{-4}	72	7.89×10^1
Fi131196.pa2	-40.0	BF_4^{-}	5.56×10^{-5}	8.47×10^{-4}	81	8.89×10^1
cf030398.pa0	-42.1	OTf^{-}	6.01×10^{-5}	3.77×10^{-3}	71	8.55×10^1
Fi131196.pa1	-50.3	BF_4^{-}	6.51×10^{-5}	1.13×10^{-3}	71	4.49×10^1
Fi131196.pa0	-59.4	BF_4^{-}	6.08×10^{-5}	1.19×10^{-3}	69	2.25×10^1

Eyring-Plot:



Eyring-Parameter:

$$\Delta H^{\ddagger} = (27.80 \pm 0.96) \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta S^{\ddagger} = (-86.26 \pm 4.01) \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

Korrelation: 0.9964

Arrhenius-Parameter:

$$E_a = (29.74 \pm 0.96) \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\log A = 8.62 \pm 0.22$$

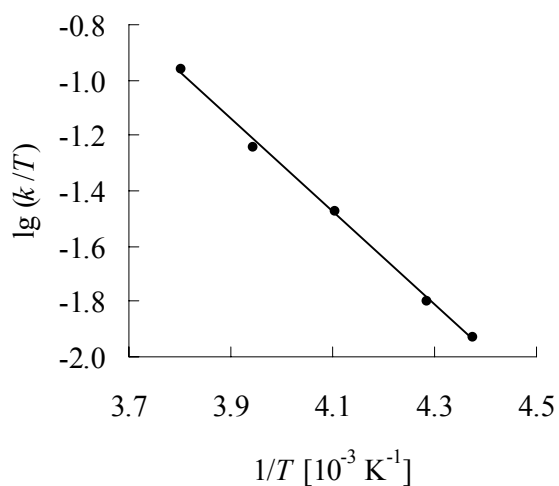
Korrelation: 0.9969

$$k(20 \text{ }^{\circ}\text{C}) = (2.12 \pm 0.17) \times 10^3 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Kinetische Messungen mit 1-Phenyl-1-(trimethylsiloxy)-ethen (**43b**)

Nr.	$T/$ $^{\circ}\text{C}$	X^{-}	$[\mathbf{20a-X}]/$ mol L^{-1}	$[\mathbf{43b}]/$ mol L^{-1}	U/ %	$k_2/$ $\text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1}$
cf180996.pa5	-30.1	BF_4^{-}	8.48×10^{-5}	1.61×10^{-3}	53	5.04×10^1
cf180996.pa4	-40.0	BF_4^{-}	9.33×10^{-5}	1.88×10^{-3}	68	2.81×10^1
cf049398.pa1	-40.2	OTf^{-}	9.33×10^{-5}	3.11×10^{-3}	68	2.26×10^1
cf180996.pa3	-50.0	BF_4^{-}	8.57×10^{-5}	2.19×10^{-3}	72	1.42×10^1
cf180996.pa1	-59.9	BF_4^{-}	7.94×10^{-5}	1.70×10^{-3}	37	6.37
cf059398.pa0	-60.8	OTf^{-}	6.65×10^{-5}	6.66×10^{-3}	37	5.86
cf180996.pa2	-69.8	BF_4^{-}	8.51×10^{-5}	2.58×10^{-3}	52	3.09

Eyring-Plot:



Eyring-Parameter:

$$\Delta H^{\ddagger} = (27.01 \pm 0.95) \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta S^{\ddagger} = (-99.90 \pm 4.27) \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

Korrelation: 0.9969

Arrhenius-Parameter:

$$E_a = (28.85 \pm 0.95) \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\log A = 7.88 \pm 0.22$$

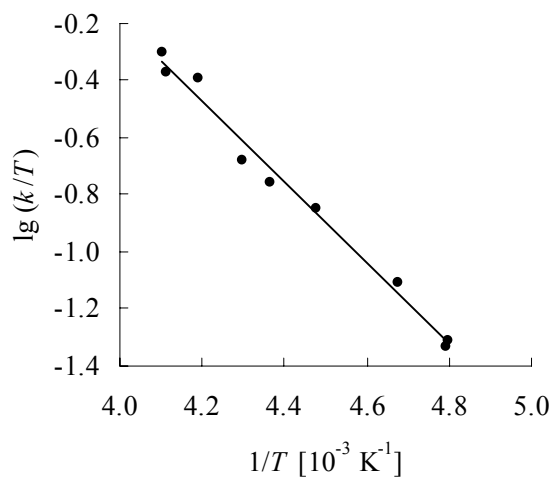
Korrelation: : 0.9973

$$k(20^{\circ}\text{C}) = (5.69 \pm 0.50) \times 10^2 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Kinetische Messungen mit 1-(Trimethylsiloxy)-cyclohexen (43a)

Nr.	T/ °C	X ⁻	[20a-X]/ mol L ⁻¹	[43a]/ mol L ⁻¹	U/ %	k ₂ / L mol ⁻¹ s ⁻¹
Fi100996.pa0	-30.0	BF ₄ ⁻	8.78 × 10 ⁻⁵	2.10 × 10 ⁻³	60	7.59
cf030398.pa5	-30.7	OTf ⁻	8.91 × 10 ⁻⁵	2.97 × 10 ⁻³	62	5.41
cf110996.pa1	-40.2	BF ₄ ⁻	7.56 × 10 ⁻⁵	2.18 × 10 ⁻³	62	3.96
cf090996.pa1	-40.4	BF ₄ ⁻	9.32 × 10 ⁻⁵	1.34 × 10 ⁻³	62	3.42
cf030398.pa1	-41.2	OTf ⁻	6.02 × 10 ⁻⁵	3.77 × 10 ⁻³	62	3.97
cf110996.pa0	-50.0	BF ₄ ⁻	8.91 × 10 ⁻⁵	1.96 × 10 ⁻³	53	2.26
cf180996.pa0	-59.8	BF ₄ ⁻	9.57 × 10 ⁻⁵	2.93 × 10 ⁻³	62	9.32 × 10 ⁻¹
cf100996.pa2	-59.9	BF ₄ ⁻	8.27 × 10 ⁻⁵	2.12 × 10 ⁻³	62	8.69 × 10 ⁻¹
cf100996.pa1	-69.9	BF ₄ ⁻	1.03 × 10 ⁻⁴	3.17 × 10 ⁻³	61	5.03 × 10 ⁻¹

Eyring-Plot:



Eyring-Parameter:

$$\Delta H^\ddagger = (25.84 \pm 1.37) \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta S^\ddagger = (-121.01 \pm 6.10) \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

Korrelation: 0.9903

Arrhenius-Parameter:

$$E_a = (27.69 \pm 1.37) \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\log A = 6.78 \pm 0.32$$

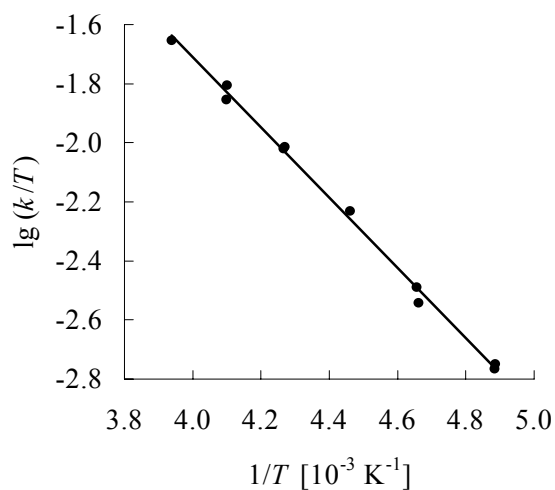
Korrelation: 0.9915

$$k(20^\circ\text{C}) = (72.58 \pm 1.05) \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Kinetische Messungen mit (2-Methylallyl)-trimethylsilan(75a)

Nr.	T/ °C	X ⁻	[20a-X]/ mol L ⁻¹	[75a]/ mol L ⁻¹	U/ %	k ₂ / L mol ⁻¹ s ⁻¹
Fi021296.pa1	19.8	BF ₄ ⁻	6.33 × 10 ⁻⁵	6.94 × 10 ⁻⁴	40	5.03
cf200996.pa0	9.9	BF ₄ ⁻	8.41 × 10 ⁻⁵	2.37 × 10 ⁻³	38	3.16
cf190996.pa3	0.0	BF ₄ ⁻	8.39 × 10 ⁻⁵	2.30 × 10 ⁻³	40	2.04
cf190996.pa2	-10.1	BF ₄ ⁻	8.26 × 10 ⁻⁵	2.48 × 10 ⁻³	37	1.15
cf050398.pa1	-10.5	OTf ⁻	6.83 × 10 ⁻⁵	6.84 × 10 ⁻³	37	9.81 × 10 ⁻¹
cf190996.pa1	-20.0	BF ₄ ⁻	8.44 × 10 ⁻⁵	2.74 × 10 ⁻³	43	7.88 × 10 ⁻¹
cf190996.pa0	-29.9	BF ₄ ⁻	9.34 × 10 ⁻⁵	2.88 × 10 ⁻³	39	3.34 × 10 ⁻¹
cf040398.pa2	-30.2	OTf ⁻	5.97 × 10 ⁻⁵	5.97 × 10 ⁻³	35	3.33 × 10 ⁻¹

Eyring-Plot:



Eyring-Parameter:

$$\Delta H^\ddagger = (29.62 \pm 1.71) \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta S^\ddagger = (-130.16 \pm 6.59) \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

Korrelation: 0.9918

Arrhenius-Parameter:

$$E_a = (31.79 \pm 1.70) \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\log A = 6.37 \pm 0.34$$

Korrelation: 0.9929

$$k(20 \text{ °C}) = (5.11 \pm 0.50) \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

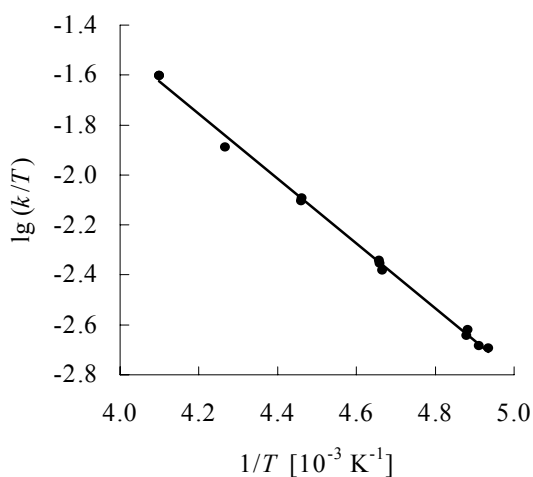
10.3 Kinetische Messungen für das 4'-Methoxy-flavylium-Ion (20b)

Meßgröße: UV-Absorption, $\lambda_{\text{Signal}} = 470 \text{ nm}$ $\lambda_{\text{Referenz}} = 490 \text{ nm}$

Kinetische Messungen mit Tributylstannan (74a)

Nr.	$T/$ $^{\circ}\text{C}$	X^{-}	$[\mathbf{20b-X}]/$ mol L^{-1}	$[\mathbf{74a}]/$ mol L^{-1}	U/ %	$k_2/$ $\text{L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$
Fi141196.pa4	- 0.3	BF_4^{-}	6.98×10^{-5}	1.10×10^{-3}	67	8.80×10^1
Fi141196.pa3	- 10.1	BF_4^{-}	6.56×10^{-5}	1.32×10^{-3}	78	4.68×10^1
Fi141196.pa2	- 19.9	BF_4^{-}	6.36×10^{-5}	1.49×10^{-3}	81	2.46×10^1
cf030398.pa7	- 21.7	OTf^{-}	6.57×10^{-5}	3.02×10^{-3}	79	2.17×10^1
cf030398.pa6	- 29.7	OTf^{-}	4.62×10^{-5}	6.38×10^{-3}	82	1.23×10^1
Fi141196.pa1	- 30.1	BF_4^{-}	6.90×10^{-5}	1.98×10^{-3}	81	1.30×10^1
Fi141196.pa0	- 39.0	BF_4^{-}	5.88×10^{-5}	1.90×10^{-3}	70	6.84

Eyring-Plot:



Eyring-Parameter:

$$\Delta H^{\ddagger} = (33.01 \pm 0.75) \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta S^{\ddagger} = (-86.37 \pm 2.97) \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

Korrelation: 0.9987

Arrhenius-Parameter:

$$E_a = (35.11 \pm 0.76) \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\log A = 8.65 \pm 0.16$$

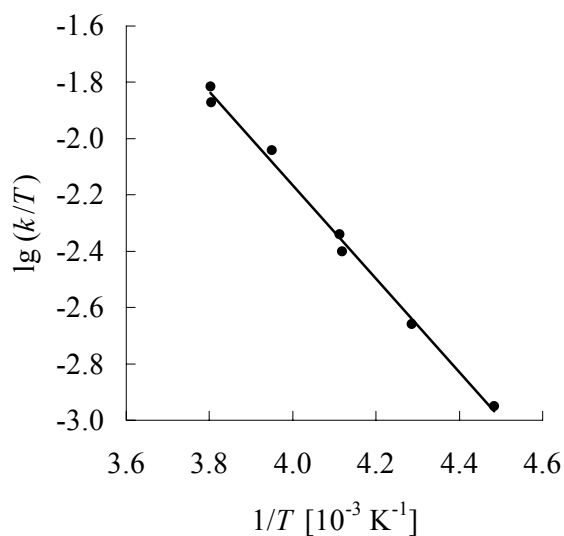
Korrelation: 0.9988

$$k(20 \text{ }^{\circ}\text{C}) = (2.47 \pm 0.10) \times 10^2 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Kinetische Messungen mit 1-Phenyl-1-(trimethylsiloxy)-ethen (43b)

Nr.	$T/$ $^{\circ}\text{C}$	X^{-}	$[20\text{b-X}]/$ mol L^{-1}	$[43\text{b}]/$ mol L^{-1}	U/ %	$k_2/$ $\text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1}$
cf230996.pa4	-10.2	BF_4^{-}	7.62×10^{-5}	2.14×10^{-3}	64	4.03
cf040398.pa6	-10.3	OTf^{-}	6.44×10^{-5}	5.12×10^{-3}	65	3.53
cf230996.pa3	-20.0	BF_4^{-}	6.21×10^{-5}	1.86×10^{-3}	62	2.30
cf230996.pa2	-30.0	BF_4^{-}	6.08×10^{-5}	1.94×10^{-3}	70	1.11
cf040398.pa4	-30.3	OTf^{-}	5.31×10^{-5}	7.32×10^{-3}	70	9.64×10^{-1}
cf230996.pa1	-39.8	BF_4^{-}	6.51×10^{-5}	2.54×10^{-3}	69	5.13×10^{-1}
cf230996.pa0	-50.1	BF_4^{-}	8.15×10^{-5}	2.47×10^{-3}	68	2.50×10^{-1}

Eyring-Plot:



Eyring-Parameter:

$$\Delta H^{\ddagger} = (31.85 \pm 1.04) \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta S^{\ddagger} = (-111.62 \pm 4.26) \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

Korrelation: 0.9973

Arrhenius-Parameter:

$$E_a = (33.87 \pm 1.05) \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\log A = 7.31 \pm 0.22$$

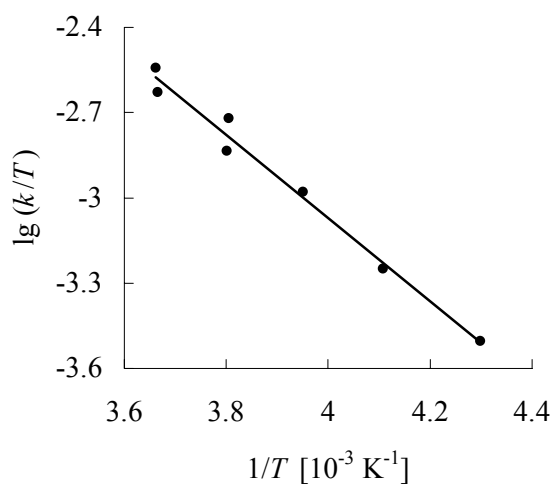
Korrelation: 0.9976

$$k(20^{\circ}\text{C}) = (19.08 \pm 1.61) \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Kinetische Messungen mit 1-(Trimethylsiloxy)-cyclohexen (**43a**)

Nr.	$T/$ $^{\circ}\text{C}$	X^{-}	$[\mathbf{20b-X}]/$ mol L^{-1}	$[\mathbf{43a}]/$ mol L^{-1}	U/ %	$k_2/$ $\text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1}$
cf240996.pa5	0.0	BF_4^{-}	6.14×10^{-5}	3.82×10^{-3}	41	7.85×10^{-1}
cf030398.pa9	- 0.3	OTf^{-}	6.69×10^{-5}	3.07×10^{-3}	39	6.44×10^{-1}
cf240996.pa4	- 10.1	BF_4^{-}	6.93×10^{-5}	4.61×10^{-3}	40	3.85×10^{-1}
cf030398.pa8	- 10.3	OTf^{-}	4.77×10^{-5}	6.57×10^{-3}	71	5.01×10^{-1}
cf240996.pa3	- 20.0	BF_4^{-}	7.04×10^{-5}	4.68×10^{-3}	49	2.66×10^{-1}
cf240996.pa2	- 29.7	BF_4^{-}	6.00×10^{-5}	4.28×10^{-3}	52	1.37×10^{-1}
cf240996.pa1	- 40.5	BF_4^{-}	4.81×10^{-5}	4.00×10^{-3}	53	7.31×10^{-2}

Eyring-Plot:



Eyring-Parameter:

$$\Delta H^{\ddagger} = (27.94 \pm 1.55) \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta S^{\ddagger} = (-144.60 \pm 6.06) \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

Korrelation: 0.9924

Arrhenius-Parameter:

$$E_a = (30.04 \pm 1.55) \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\log A = 5.60 \pm 0.32$$

Korrelation: 0.9934

$$k(20 \text{ }^{\circ}\text{C}) = (1.80 \pm 0.02) \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Kinetische Messungen mit (2-Methylallyl)-trimethylsilan (75a)

Nr. ^[a]	T/ °C	X ⁻	[20b-X]/ mol L ⁻¹	[75a]/ mol L ⁻¹	U/ %	k ₂ / L mol ⁻¹ s ⁻¹
cf160398.pa2	20.1	BF ₄ ⁻	5.51 × 10 ⁻⁵	4.40 × 10 ⁻³	35	2.42 × 10 ⁻¹
cf160398.pa3	20.1	BF ₄ ⁻	3.02 × 10 ⁻⁵	7.23 × 10 ⁻³	28	2.76 × 10 ⁻¹
cf020197.pa3 ^[a]	20.0	BF ₄ ⁻	6.52 × 10 ⁻⁵	4.24 × 10 ⁻³	51	3.21 × 10 ⁻¹
cf020197.pa4 ^[a]	20.0	BF ₄ ⁻	7.31 × 10 ⁻⁵	1.69 × 10 ⁻³	33	3.02 × 10 ⁻¹
cf160398.pa1	20.0	BF ₄ ⁻	5.69 × 10 ⁻⁵	3.57 × 10 ⁻³	37	2.60 × 10 ⁻¹
cf160398.pa4	20.0	BF ₄ ⁻	7.86 × 10 ⁻⁵	1.74 × 10 ⁻³	32	3.09 × 10 ⁻¹
cf020197.pa2 ^[a]	19.9	BF ₄ ⁻	6.73 × 10 ⁻⁵	3.50 × 10 ⁻³	58	2.65 × 10 ⁻¹
cf160398.pa0	19.9	BF ₄ ⁻	4.28 × 10 ⁻⁵	4.30 × 10 ⁻³	42	2.41 × 10 ⁻¹
cf020197.pa0 ^[a]	19.8	BF ₄ ⁻	5.73 × 10 ⁻⁵	7.67 × 10 ⁻³	48	2.91 × 10 ⁻¹
cf120398.pa3	20.3	OTf ⁻	9.22 × 10 ⁻⁵	3.27 × 10 ⁻³	70	2.33 × 10 ⁻¹
cf120398.pa4	20.2	OTf ⁻	1.07 × 10 ⁻⁴	1.66 × 10 ⁻³	84	2.83 × 10 ⁻¹
cf120398.pa1	20.0	OTf ⁻	6.07 × 10 ⁻⁵	6.03 × 10 ⁻³	91	2.01 × 10 ⁻¹
cf120398.pa6	20.0	OTf ⁻	7.76 × 10 ⁻⁵	3.71 × 10 ⁻³	92	2.22 × 10 ⁻¹
cf120398.pa2	19.9	OTf ⁻	8.18 × 10 ⁻⁵	5.08 × 10 ⁻³	85	2.00 × 10 ⁻¹
cf120398.pa5	19.9	OTf ⁻	6.35 × 10 ⁻⁵	5.02 × 10 ⁻³	91	1.98 × 10 ⁻¹

[a] Diplomarbeit

$$k(20^\circ\text{C}) = (2.56 \pm 0.41) \times 10^{-1} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

10.4 Kinetische Messungen mit Benzopyrylium-tetrafluoroborat (1-BF₄)

Meßgröße: Leitfähigkeit

Kinetische Messungen mit Allyltrimethylsilan (47a)

Nr.	<i>T</i> / °C	[1-BF ₄]/ mol L ⁻¹	[47a]/ mol L ⁻¹	U/ %	<i>k</i> ₂ / L mol ⁻¹ s ⁻¹
cf090997.pa1	20.2	5.34 × 10 ⁻⁵	3.51 × 10 ⁻³	62	4.06 × 10 ¹
cf100997.pa0	20.1	3.30 × 10 ⁻⁵	4.62 × 10 ⁻³	76	4.12 × 10 ¹
cf100997.pa1	20.1	6.24 × 10 ⁻⁵	1.09 × 10 ⁻³	75	4.26 × 10 ¹
cf090997.pa2	20.0	5.59 × 10 ⁻⁵	2.30 × 10 ⁻³	76	4.47 × 10 ¹
cf090997.pa3	20.0	5.63 × 10 ⁻⁵	1.09 × 10 ⁻³	75	4.53 × 10 ¹
cf090909.pa0	19.6	4.84 × 10 ⁻⁵	4.84 × 10 ⁻³	59	3.63 × 10 ¹

$$k(20\text{ °C}) = (4.18 \pm 0.30) \times 10^1 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Kinetische Messungen mit Tributylsilan (74b)

Nr.	<i>T</i> / °C	[1-BF ₄]/ mol L ⁻¹	[74b]/ mol L ⁻¹	U/ %	<i>k</i> ₂ / L mol ⁻¹ s ⁻¹
cf100797.pa0	20.3	8.36 × 10 ⁻⁵	1.62 × 10 ⁻³	37	3.86
cf100797.pa2	20.1	7.54 × 10 ⁻⁵	3.29 × 10 ⁻³	41	3.87
cf100797.pa1	20.1	7.76 × 10 ⁻⁵	2.39 × 10 ⁻³	39	3.86

$$k(20\text{ °C}) = (3.86 \pm 0.01) \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Kinetische Messungen mit Triphenylsilan (74c)

Nr.	$T/$ $^{\circ}\text{C}$	$[\mathbf{1-BF}_4]/$ mol L^{-1}	$[\mathbf{74c}]$ mol L^{-1}	U/ %	$k_2/$ $\text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1}$
cf081097.pa0	20.1	2.15×10^{-5}	2.11×10^{-3}	70	2.02×10^{-1}
cf081097.pa2	20.1	4.17×10^{-5}	5.12×10^{-4}	77	2.99×10^{-1}
cf071097.pa0	20.0	3.12×10^{-5}	2.19×10^{-3}	49	2.22×10^{-1}
cf081097.pa1	20.0	4.21×10^{-5}	1.55×10^{-3}	86	2.48×10^{-1}
cf071097.pa2	19.9	2.85×10^{-5}	2.01×10^{-3}	84	2.85×10^{-1}

$$k(20^{\circ}\text{C}) = (2.51 \pm 0.40) \times 10^{-1} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

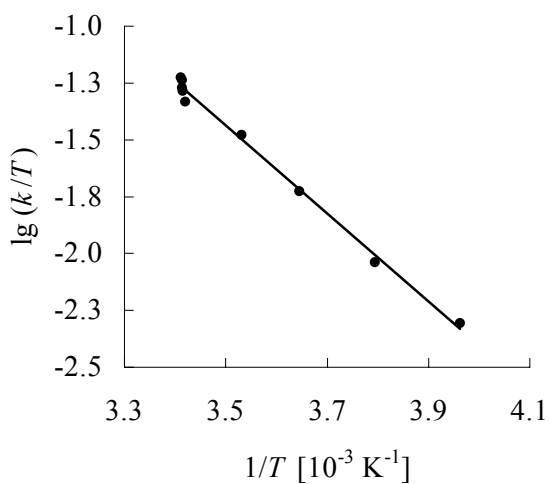
10.5 Kinetische Messung mit Xanthylum-tetrafluoroborat (92a-BF₄)

Meßgröße: Leitfähigkeit

Kinetische Messungen mit Allyltrimethylsilan (47a)

Nr.	$T/$ $^{\circ}\text{C}$	$[\mathbf{92a-BF}_4]/$ mol L^{-1}	$[\mathbf{47a}]$ mol L^{-1}	U/ %	$k_2/$ $\text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1}$
cf070797.pa4	20.0	9.22×10^{-5}	1.28×10^{-3}	96	1.74×10^1
cf070797.pa2	19.8	8.38×10^{-5}	2.62×10^{-3}	81	1.57×10^1
cf070797.pa3	19.8	8.78×10^{-5}	1.29×10^{-3}	86	1.70×10^1
cf070797.pa1	19.7	6.97×10^{-5}	3.49×10^{-3}	69	1.52×10^1
cf070797.pa0	19.2	6.38×10^{-5}	4.56×10^{-3}	71	1.36×10^1
cf070797.pa5	10.0	7.15×10^{-5}	5.11×10^{-3}	75	9.44
cf080797.pa0	1.2	6.81×10^{-5}	6.81×10^{-3}	71	5.17
cf080797.pa1	-9.6	7.15×10^{-5}	5.85×10^{-3}	61	2.41
cf080797.pa2	-20.8	7.81×10^{-5}	5.13×10^{-3}	72	1.25

Eyring-Plot:



Eyring-Parameter:

$$\Delta H^\ddagger = (37.10 \pm 1.07) \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta S^\ddagger = (-95.31 \pm 3.82) \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

Korrelation: 0.9971

Arrhenius-Parameter:

$$E_a = (39.37 \pm 1.08) \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\log A = 8.22 \pm 0.20$$

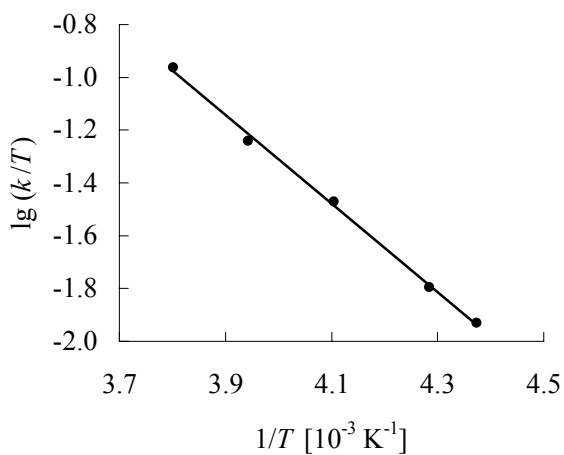
Korrelation: 0.9974

$$k(20 \text{ }^\circ\text{C}) = (1.59 \pm 0.12) \times 10^1 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Kinetische Messungen mit Tributylsilan (**74b**)

Nr.	T/ °C	[92a -BF ₄]/ mol L ⁻¹	[74b]/ mol L ⁻¹	U/ %	k ₂ / L mol ⁻¹ s ⁻¹
cf080797.pa7	-10.1	8.79 × 10 ⁻⁵	4.48 × 10 ⁻³	70	2.87 × 10 ¹
cf080797.pa6	-19.5	8.98 × 10 ⁻⁵	1.21 × 10 ⁻³	74	1.46 × 10 ¹
cf080797.pa5	-29.5	8.39 × 10 ⁻⁵	2.40 × 10 ⁻³	79	8.23
cf080797.pa4	-39.7	8.79 × 10 ⁻⁵	4.03 × 10 ⁻³	78	3.74
cf080797.pa3	-44.5	7.98 × 10 ⁻⁵	5.22 × 10 ⁻³	82	2.68

Eyring-Plot:



Eyring-Parameter:

$$\Delta H^\ddagger = (32.16 \pm 0.82) \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta S^\ddagger = (-94.02 \pm 3.37) \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

Korrelation: 0.9990

Arrhenius-Parameter:

$$E_a = (34.19 \pm 0.83) \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\log A = 8.23 \pm 0.18$$

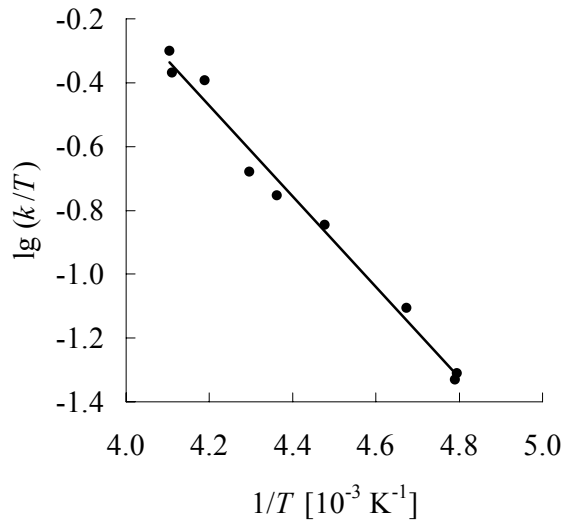
Korrelation: 0.9991

$$k(20^\circ\text{C}) = (1.39 \pm 0.05) \times 10^2 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Kinetische Messungen mit Triisopropylsiloxy-ethen (**43c**)

Nr.	$T/^\circ\text{C}$	$[\mathbf{92a-BF_4}]/\text{mol L}^{-1}$	$[\mathbf{43c}]/\text{mol L}^{-1}$	U/%	$k_2/\text{L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$
cf240797.pa2	-29.5	5.54×10^{-5}	2.71×10^{-3}	69	1.22×10^2
cf240797.pa3	-29.9	5.80×10^{-5}	2.14×10^{-3}	65	1.04×10^2
cf240797.pa4	-34.4	6.40×10^{-5}	1.11×10^{-3}	70	9.67×10^1
cf240797.pa1	-40.4	5.02×10^{-5}	3.15×10^{-3}	70	4.87×10^1
cf240797.pa0	-43.9	4.64×10^{-5}	4.15×10^{-3}	74	4.05×10^1
cf250797.pa5	-49.8	5.73×10^{-5}	3.93×10^{-3}	68	3.19×10^1
cf250797.pa4	-59.2	6.43×10^{-5}	2.96×10^{-3}	71	1.68×10^1
cf250797.pa3	-64.4	7.35×10^{-5}	1.92×10^{-3}	71	9.78
cf250797.pa2	-64.6	6.84×10^{-5}	1.78×10^{-3}	75	1.02×10^1

Eyring-Plot:



Eyring-Parameter:

$$\Delta H^\ddagger = (27.37 \pm 1.10) \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta S^\ddagger = (-91.39 \pm 4.86) \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

Korrelation: 0.9944

Arrhenius-Parameter:

$$E_a = (29.24 \pm 1.10) \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\log A = 8.33 \pm 0.25$$

Korrelation: 0.9951

$$k(20^\circ\text{C}) = (1.37 \pm 0.17) \times 10^3 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

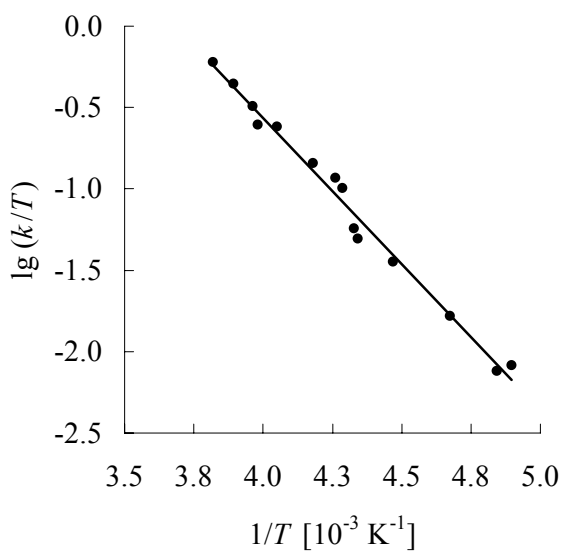
10.6 Kinetische Messungen mit 9-Phenylxanthylium-tetrafluoroborat (92b-BF₄)

Meßgröße: Leitfähigkeit

Kinetische Messungen mit Tributylstannan (74a)

Nr.	T/ °C	[92b]/ mol L ⁻¹	[74a]/ mol L ⁻¹	U/ %	k ₂ / L mol ⁻¹ s ⁻¹
cf060898.pa8	- 11.3	5.55 × 10 ⁻⁵	2.17 × 10 ⁻³	78	1.58 × 10 ²
cf060898.pa7	- 16.2	5.64 × 10 ⁻⁵	7.84 × 10 ⁻⁴	84	1.14 × 10 ²
cf060898.pa5	- 20.8	5.48 × 10 ⁻⁵	1.83 × 10 ⁻³	86	8.13 × 10 ¹
cf060898.pa4	- 22.0	4.19 × 10 ⁻⁵	2.19 × 10 ⁻³	80	6.21 × 10 ¹
cf060898.pa6	- 26.2	4.97 × 10 ⁻⁵	3.11 × 10 ⁻³	71	5.99 × 10 ¹
cf060898.pa0	- 33.9	3.66 × 10 ⁻⁵	3.67 × 10 ⁻³	70	3.44 × 10 ¹
cf060898.pa1	- 38.4	5.90 × 10 ⁻⁵	8.20 × 10 ⁻⁴	79	2.74 × 10 ¹
cf060898.pa2	- 39.8	3.95 × 10 ⁻⁵	3.95 × 10 ⁻³	70	2.36 × 10 ¹
cf060898.pa3	- 42.1	6.60 × 10 ⁻⁵	4.82 × 10 ⁻³	70	1.32 × 10 ¹
TH091198.pa2	- 42.8	3.02 × 10 ⁻⁵	2.41 × 10 ⁻³	70	1.14 × 10 ¹
TH101198.pa5	- 49.3	4.80 × 10 ⁻⁵	9.60 × 10 ⁻⁴	75	8.02
TH101198.pa4	- 59.2	4.21 × 10 ⁻⁵	1.12 × 10 ⁻³	70	3.54
TH101198.pa3	- 66.7	4.58 × 10 ⁻⁵	2.44 × 10 ⁻³	65	1.57
TH101198.pa2	- 68.9	5.47 × 10 ⁻⁵	7.29 × 10 ⁻⁴	70	1.68

Eyring-Plot:



Eyring-Parameter:

$$\Delta H^\ddagger = (29.87 \pm 2.03) \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta S^\ddagger = (-90.82 \pm 8.67) \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

Korrelation: 0.9735

Arrhenius-Parameter:

$$E_a = (31.83 \pm 2.00) \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\log A = 8.39 \pm 0.45$$

Korrelation: 0.9771

$$k(20 \text{ °C}) = (5.24 \pm 1.48) \times 10^2 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Kinetische Messung mit Tributylsilan (74b)

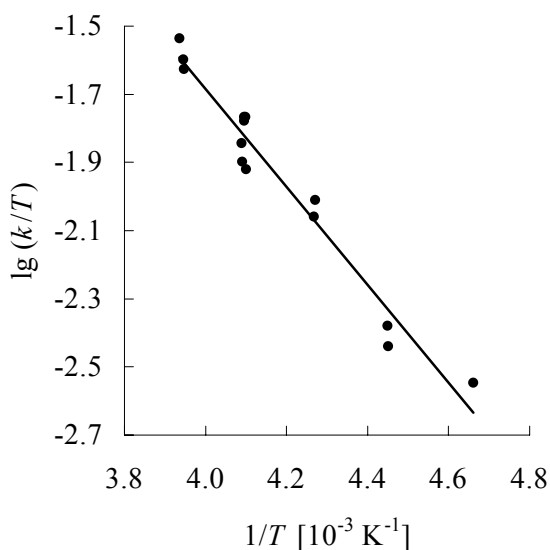
Nr.	T/ °C	[92b]/ mol L ⁻¹	[74b]/ mol L ⁻¹	U/ (%)	k ₂ / L mol ⁻¹ s ⁻¹
cf050598.pa2	20.3	3.62×10^{-5}	3.62×10^{-3}	86	1.00×10^{-1}

$$k(20 \text{ °C}) = 1.00 \times 10^{-1} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Kinetische Messungen mit (2-Methylallyl)-tributylstannan (75b)

Nr.	T/ °C	[92b]/ mol L ⁻¹	[75b]/ mol L ⁻¹	U/ %	k ₂ / L mol ⁻¹ s ⁻¹
TH171198.pa4	-19.1	4.15 × 10 ⁻⁵	8.31 × 10 ⁻⁴	50	7.41
TH171198.pa5	-19.7	5.01 × 10 ⁻⁵	1.51 × 10 ⁻³	60	6.40
TH171198.pa6	-19.8	5.55 × 10 ⁻⁵	3.34 × 10 ⁻³	55	6.00
TH171198.pa2	-28.6	4.18 × 10 ⁻⁵	8.38 × 10 ⁻⁴	76	3.51
TH171198.pa3	-28.7	4.33 × 10 ⁻⁵	1.73 × 10 ⁻³	75	3.10
TH201198.pa0	-29.0	4.75 × 10 ⁻⁵	1.43 × 10 ⁻³	59	4.19
TH201198.pa1	-29.0	4.75 × 10 ⁻⁵	2.38 × 10 ⁻³	60	4.07
TH201198.pa2	-29.2	5.24 × 10 ⁻⁵	3.15 × 10 ⁻³	90	4.18
TH171198.pa1	-29.3	5.42 × 10 ⁻⁵	4.34 × 10 ⁻³	50	2.93
TH191198.pa5	-38.8	4.76 × 10 ⁻⁵	2.39 × 10 ⁻³	76	2.05
TH191198.pa4	-39.0	4.61 × 10 ⁻⁵	9.23 × 10 ⁻⁴	80	2.29
TH191198.pa3	-48.4	4.88 × 10 ⁻⁵	2.44 × 10 ⁻³	50	9.39 × 10 ⁻¹
TH191198.pa2	-48.5	4.50 × 10 ⁻⁵	3.15 × 10 ⁻³	50	8.16 × 10 ⁻¹
TH191198.pa0	-58.6	4.84 × 10 ⁻⁵	9.69 × 10 ⁻⁴	64	6.10 × 10 ⁻¹

Eyring-Plot:



Eyring-Parameter:

$$\Delta H^\ddagger = (27.52 \pm 1.63) \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta S^\ddagger = (-119.76 \pm 6.83) \text{ J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$$

Korrelation: 0.9795

Arrhenius-Parameter:

$$E_a = (29.47 \pm 1.64) \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\log A = 6.87 \pm 0.36$$

Korrelation: 0.9820

$$k(20 \text{ °C}) = (4.24 \pm 0.57) \times 10^1 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Kinetische Messungen mit 2-(Trimethylsiloxy)-propen (43d)

Nr.	T/ °C	[92b]/ mol L ⁻¹	[43d]/ mol L ⁻¹	U/ %	<i>k</i> ₂ / L mol ⁻¹ s ⁻¹
TH241198.pa1	20.3	4.68 × 10 ⁻⁵	1.87 × 10 ⁻³	81	3.80 × 10 ⁻¹
TH261198.pa2	20.3	4.44 × 10 ⁻⁵	8.86 × 10 ⁻⁴	54	4.69 × 10 ⁻¹
TH231198.pa1	20.2	4.41 × 10 ⁻⁵	2.35 × 10 ⁻³	80	2.90 × 10 ⁻¹
TH241198.pa2	20.2	3.92 × 10 ⁻⁵	2.09 × 10 ⁻³	81	3.87 × 10 ⁻¹
TH231198.pa0	20.1	4.26 × 10 ⁻⁵	5.68 × 10 ⁻⁴	55	5.19 × 10 ⁻¹
TH261198.pa0	20.1	4.09 × 10 ⁻⁵	1.91 × 10 ⁻³	80	4.31 × 10 ⁻¹
TH261198.pa1	20.1	4.16 × 10 ⁻⁵	1.38 × 10 ⁻³	80	4.26 × 10 ⁻¹
TH241198.pa0	19.9	4.37 × 10 ⁻⁵	1.17 × 10 ⁻³	80	3.99 × 10 ⁻¹

$$k(20^\circ\text{C}) = (4.13 \pm 0.63) \times 10^{-1} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Kinetische Messungen mit (2-Methylallyl)-trimethylsilan (**68a**)

Nr.	T/ °C	[92b]/ mol L ⁻¹	[68a]/ mol L ⁻¹	U/ %	$k_1\psi^{[a]}$ / s ⁻¹	k_2 / L mol ⁻¹ s ⁻¹
cf230699.pa1	20.3	3.78×10^{-5}	1.16×10^{-3}	91	1.78×10^{-4}	2.82×10^{-1}
cf230699.pa0	20.2	2.96×10^{-5}	1.48×10^{-3}	76	2.48×10^{-4}	2.70×10^{-1}
cf240699.pa0	20.2	2.96×10^{-5}	2.36×10^{-3}	87	2.16×10^{-4}	1.62×10^{-1}
cf240699.pa1	20.2	3.88×10^{-5}	1.79×10^{-3}	89	2.32×10^{-4}	2.34×10^{-1}
cf250699.pa0	20.2	3.45×10^{-5}	1.26×10^{-3}	91	1.95×10^{-4}	2.84×10^{-1}
cf240699.pa2	20.1	4.34×10^{-5}	5.64×10^{-3}	62	2.32×10^{-4}	5.07×10^{-1}
cf250699.pa1	20.1	3.35×10^{-5}	9.34×10^{-4}	82	2.54×10^{-4}	4.61×10^{-1}
cf220699.pa0	19.9	3.34×10^{-5}	2.10×10^{-3}	89	1.25×10^{-4}	1.07×10^{-1}
cf210699.pa1	19.8	4.12×10^{-5}	5.43×10^{-4}	62	1.15×10^{-4}	3.06×10^{-1}
cf220699.pa1	19.8	3.94×10^{-5}	8.35×10^{-4}	78	1.18×10^{-4}	2.32×10^{-1}

[a] Geschwindigkeitskonstante pseudo-1. Ordnung

Obwohl die Einzelmessungen einem Geschwindigkeitsgesetz zweiter Ordnung zu folgen scheinen, gilt dies jedoch nicht bei Betrachtung aller Meßpunkte. Die Daten werden daher im allgemeinen Teil nicht verwendet.

Kinetische Messungen mit 2-Methyl-1-(methoxy)-1-(trimethylsiloxy)-propen (**44a**)

Nr.	T/ °C	[92b]/ mol L ⁻¹	[44a]/ mol L ⁻¹	U/ %	k_2 / L mol ⁻¹ s ⁻¹
cf080799.pa4	- 17.7	4.69×10^{-5}	7.34×10^{-4}	21	4.33
cf080799.pa2	- 28.2	4.31×10^{-5}	1.66×10^{-3}	61	1.92
cf080799.pa3	- 28.8	4.69×10^{-5}	1.26×10^{-3}	45	1.98
cf080799.pa1	- 37.2	3.24×10^{-5}	2.58×10^{-3}	66	9.93×10^{-1}
cf080799.pa0	- 38.5	3.77×10^{-5}	7.88×10^{-4}	32	1.08
cf070699.pa2	- 46.5	3.60×10^{-5}	9.87×10^{-4}	24	6.67×10^{-1}
cf070699.pa1	- 47.6	3.44×10^{-5}	1.73×10^{-3}	38	5.05×10^{-1}
cf070699.pa0	- 56.8	3.38×10^{-5}	5.22×10^{-4}	21	4.76×10^{-1}
cf150699.pa0	- 62.1	3.45×10^{-5}	2.81×10^{-3}	68	1.89×10^{-1}
cf150699.pa1	- 65.2	4.51×10^{-5}	1.77×10^{-3}	43	1.90×10^{-1}
cf060799.pa0	- 65.3	3.92×10^{-5}	1.32×10^{-3}	44	1.99×10^{-1}
cf060799.pa1	- 65.3	4.51×10^{-5}	1.95×10^{-3}	67	2.20×10^{-1}
cf050799.pa1	- 65.4	3.58×10^{-5}	1.98×10^{-3}	40	1.65×10^{-1}
cf050799.pa0	- 65.5	3.41×10^{-5}	3.02×10^{-3}	82	1.30×10^{-1}
cf050799.pa2	- 65.8	3.18×10^{-5}	1.01×10^{-3}	40	2.93×10^{-1}
cf150699.pa2	- 67.0	5.49×10^{-5}	1.60×10^{-3}	36	1.81×10^{-1}

Die Einzelmessungen verlaufen nicht nach einem Geschwindigkeitsgesetz 2. Ordnung.

Man beobachtet eine schnelle Anfangsreaktion, dann ein Abknicken zu einer langsamen Folgereaktion. Wann das Abknicken einsetzt, hängt zudem vom verwendeten Nucleophil-Überschuß und der Meßtemperatur ab. Von der präparativen Seite her kann dieser Befund nicht erklärt werden.

10.7 Kinetische Messungen mit 2,4,6-Triphenylpyrylium-tetrafluoroborat (118-BF₄)

$\lambda_{\text{Signal}} = 420 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{Referenz}} = 440 \text{ nm}$

Kinetische Messungen mit Tributylstannan (74a)

Nr.	$T/$ $^{\circ}\text{C}$	[118]/ mol L^{-1}	[74a]/ mol L^{-1}	Meß- größe ^[a]	U/ %	$k_2/$ $\text{L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$
cf141097.pa2	20.2	5.97×10^{-5}	1.17×10^{-3}	L	92	2.48×10^{-1}
cf141097.pa1	20.0	4.68×10^{-5}	3.53×10^{-3}	L	90	2.36×10^{-1}
cf161097.pa0	20.0	3.36×10^{-5}	3.54×10^{-3}	L	82	2.34×10^{-1}
cf161097.pa2	20.0	5.81×10^{-5}	3.19×10^{-3}	L	88	2.21×10^{-1}
cf171097.pa0	20.0	5.04×10^{-5}	1.36×10^{-3}	L	89	2.20×10^{-1}
cf171098.pa1	20.0	5.06×10^{-5}	2.37×10^{-3}	L	87	2.33×10^{-1}
cf141097.pa0	19.9	3.23×10^{-5}	4.54×10^{-3}	L	89	2.41×10^{-1}
cf161097.pa1	19.9	3.69×10^{-5}	2.94×10^{-3}	L	91	2.19×10^{-1}
cf110398.pa0	20.2	4.28×10^{-5}	4.27×10^{-3}	A ^[b]	84	3.65×10^{-1}
cf110398.pa3	20.0	6.31×10^{-5}	4.24×10^{-3}	A	82	3.19×10^{-1}
cf110398.pa4	19.9	7.40×10^{-5}	2.46×10^{-3}	A	70	3.86×10^{-1}
cf110398.pa2	19.8	7.37×10^{-5}	1.15×10^{-3}	A	55	5.57×10^{-1}
cf110398.pa1	19.7	7.55×10^{-5}	4.05×10^{-3}	A	80	3.29×10^{-1}

[a] L = Leitfähigkeit, A = UV-Absorption

[b] UV-Absorptionsmessungen folgen keinem Geschwindigkeitsgesetz zweiter Ordnung.

$k(20^{\circ}\text{C}) = (2.31 \pm 0.10) \times 10^{-1} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (nur aus Leitfähigkeitsdaten berechnet)

Kinetische Messungen mit Trimethylaminboran (74j)

Nr.	$T/$ $^{\circ}\text{C}$	$[\mathbf{118}]/$ mol L^{-1}	$[\mathbf{74j}]/$ mol L^{-1}	U/ %	$k_{1\Psi}^{[a]}/$ s^{-1}	$k_2/$ $\text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1}$
cf310398.pa1	21.4	7.22×10^{-5}	3.66×10^{-3}	42	4.70×10^{-4}	1.29×10^{-1}
cf310398.pa0	20.3	5.12×10^{-5}	4.91×10^{-3}	51	5.53×10^{-4}	1.13×10^{-1}
cf020498.pa2	20.0	7.43×10^{-5}	1.46×10^{-3}	51	4.28×10^{-4}	2.97×10^{-1}
cf020498.pa3	20.0	7.36×10^{-5}	3.86×10^{-3}	46	4.96×10^{-4}	1.29×10^{-1}
cf020498.pa4	20.0	4.99×10^{-5}	3.14×10^{-3}	58	6.09×10^{-4}	1.95×10^{-1}
cf020498.pa0	19.9	5.38×10^{-5}	3.95×10^{-3}	46	5.71×10^{-4}	1.45×10^{-1}
cf020498.pa1	19.9	7.68×10^{-5}	3.22×10^{-3}	48	4.55×10^{-4}	1.42×10^{-1}

[a] Geschwindigkeitskonstante pseudo-1. Ordnung

Reaktion folgt keinem Geschwindigkeitsgesetz zweiter Ordnung.

Kinetische Messungen mit Triethylaminboran (74k)

Nr.	$T/$ $^{\circ}\text{C}$	$[\mathbf{118}]/$ mol L^{-1}	$[\mathbf{74k}]/$ mol L^{-1}	U/ %	$k_{1\Psi}^{[a]}/$ s^{-1}	$k_2/$ $\text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1}$
cf090398.pa0	20.2	4.14×10^{-5}	4.19×10^{-3}	44	1.44×10^{-3}	3.45×10^{-1}
cf090398.pa1	20.1	6.33×10^{-5}	3.71×10^{-3}	34	1.19×10^{-3}	3.23×10^{-1}
cf090398.pa3	20.1	7.17×10^{-5}	1.70×10^{-3}	32	1.01×10^{-3}	5.98×10^{-1}
cf090398.pa2	20.0	6.43×10^{-5}	2.17×10^{-3}	54	1.19×10^{-3}	5.52×10^{-1}
cf090398.pa4	20.0	7.09×10^{-5}	1.00×10^{-3}	36	9.65×10^{-4}	9.77×10^{-1}
cf090398.pa6	20.0	6.59×10^{-5}	2.23×10^{-3}	35	1.13×10^{-3}	4.85×10^{-1}
cf090398.pa7	19.9	5.16×10^{-5}	4.37×10^{-3}	34	1.13×10^{-3}	2.58×10^{-1}

[a] Geschwindigkeitskonstante pseudo-1. Ordnung

Reaktion folgt keinem Geschwindigkeitsgesetz zweiter Ordnung.

Kinetische Messungen mit *N*-Benzylidihydronicotinamid (**74f**)

Nr.	<i>T</i> / °C	[118]/ mol L ⁻¹	[74f]/ mol L ⁻¹	U/ %	<i>k</i> _{1Ψ} ^[a] / s ⁻¹	<i>k</i> ₂ / L mol ⁻¹ s ⁻¹
cf190199.pa2	-40.2	6.09 × 10 ⁻⁵	1.12 × 10 ⁻⁴	27	1.35 × 10 ⁻³	1.34
cf180199.pa3	-40.4	4.83 × 10 ⁻⁵	7.80 × 10 ⁻⁴	20	1.29 × 10 ⁻³	1.87
cf180199.pa5	-40.4	4.60 × 10 ⁻⁵	3.18 × 10 ⁻⁴	17	1.02 × 10 ⁻³	3.85
cf180199.pa4	-40.5	5.79 × 10 ⁻⁵	6.68 × 10 ⁻⁴	13	1.35 × 10 ⁻³	2.13
cf190199.pa4	-40.5	4.69 × 10 ⁻⁵	2.16 × 10 ⁻⁴	14	8.89 × 10 ⁻⁴	5.09
cf190199.pa3	-40.7	4.80 × 10 ⁻⁵	6.64 × 10 ⁻⁴	23	1.13 × 10 ⁻³	1.87
cf140199.pa3	-40.8	4.24 × 10 ⁻⁵	4.23 × 10 ⁻⁴	28	1.01 × 10 ⁻³	2.69

[a] Geschwindigkeitskonstante pseudo-1. Ordnung

Reaktion folgt keinem Geschwindigkeitsgesetz zweiter Ordnung.

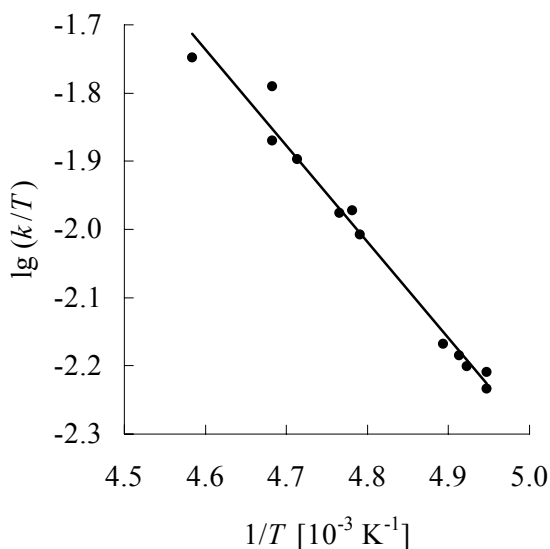
10.8 Kinetische Messungen mit dem 1,3,3-Triphenylallyl-Kation (127a)

Meßgröße: UV-Absorption, $\lambda_{\text{Signal}} = 510 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{Referenz}} = 520 \text{ nm}$

Kinetische Messungen mit Allyltrimethylsilan (47a)

Nr.	T/ °C	[127a]/ mol L ⁻¹	[47a]/ mol L ⁻¹	[TMSOTf]/ mol L ⁻¹	U/ %	k_2 / L mol ⁻¹ s ⁻¹
Ti121099.pa7	-55.0	5.31×10^{-5}	1.47×10^{-3}	9.68×10^{-4}	45	3.90
Ti121099.pa5	-59.6	5.46×10^{-5}	2.27×10^{-3}	1.19×10^{-3}	65	3.46
Ti131099.pa3	-59.6	5.60×10^{-5}	1.88×10^{-3}	1.08×10^{-3}	50	2.88
Ti131099.pa4	-61.0	5.03×10^{-5}	2.20×10^{-3}	1.05×10^{-3}	49	2.69
Ti121099.pa4	-63.3	5.84×10^{-5}	2.43×10^{-3}	1.07×10^{-3}	58	2.22
Ti131099.pa1	-64.0	5.12×10^{-5}	1.12×10^{-3}	1.07×10^{-3}	61	2.23
Ti131099.pa2	-64.4	4.69×10^{-5}	1.64×10^{-3}	1.17×10^{-3}	40	2.05
Ti111099.pa4	-68.8	5.85×10^{-5}	2.67×10^{-3}	1.19×10^{-3}	56	1.39
Ti111099.pa3	-69.6	5.09×10^{-5}	3.09×10^{-3}	1.03×10^{-3}	89	1.33
Ti111099.pa5	-70.0	5.30×10^{-5}	1.61×10^{-3}	1.08×10^{-3}	55	1.28
Ti111099.pa2	-71.0	5.98×10^{-5}	1.82×10^{-3}	1.21×10^{-3}	47	1.18
Ti121099.pa3	-71.0	4.91×10^{-5}	3.27×10^{-3}	1.08×10^{-3}	76	1.25

Eyring-Plot:



Eyring-Parameter:

$$\Delta H^\ddagger = (27.06 \pm 1.22) \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta S^\ddagger = (-106.36 \pm 5.85) \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

Korrelation: 0.9900

Arrhenius-Parameter:

$$E_a = (28.79 \pm 1.22) \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\log A = 7.52 \pm 0.31$$

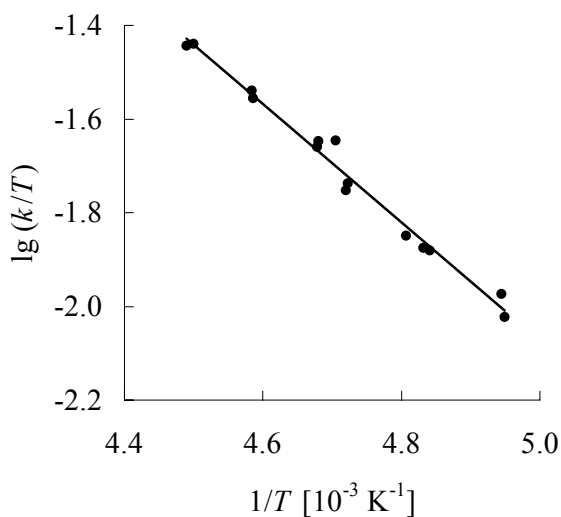
Korrelation: 0.9912

$$k(20 \text{ }^\circ\text{C}) = (2.56 \pm 0.19) \times 10^2 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Kinetische Messungen mit 2-Methylthiophen (**109b**)

Nr.	T/ °C	[127a]/ mol L ⁻¹	[109b]/ mol L ⁻¹	[TMSOTf]/ mol L ⁻¹	U/ %	k_2 / L mol ⁻¹ s ⁻¹
Ti141099.pa7	-50.4	5.84×10^{-5}	6.31×10^{-4}	1.10×10^{-3}	84	8.01
Ti151099.pa5	-50.9	4.12×10^{-5}	2.49×10^{-3}	9.94×10^{-4}	88	8.07
Ti151099.pa4	-55.0	4.84×10^{-5}	1.53×10^{-3}	9.75×10^{-4}	83	6.31
Ti141099.pa6	-55.1	4.62×10^{-5}	1.05×10^{-3}	1.21×10^{-3}	86	6.07
Ti141099.pa4	-59.4	5.00×10^{-5}	1.72×10^{-3}	1.19×10^{-3}	79	4.68
Ti151099.pa2	-59.5	5.09×10^{-5}	1.28×10^{-3}	1.03×10^{-3}	82	4.81
Ti151099.pa3	-60.6	5.96×10^{-5}	6.44×10^{-4}	1.03×10^{-3}	81	4.81
Ti141099.pa3	-61.3	4.54×10^{-5}	2.74×10^{-3}	1.19×10^{-3}	77	3.75
Ti141099.pa5	-61.4	5.53×10^{-5}	2.25×10^{-3}	1.12×10^{-3}	86	3.88
Ti141099.pa2	-65.1	5.42×10^{-5}	2.05×10^{-3}	1.19×10^{-3}	67	2.94
Ti151099.pa0	-66.2	6.25×10^{-5}	1.09×10^{-3}	1.16×10^{-3}	71	2.76
Ti151099.pa1	-66.6	4.80×10^{-5}	1.09×10^{-3}	1.16×10^{-3}	83	2.72
Ti141099.pa1	-70.9	4.57×10^{-5}	2.76×10^{-3}	1.20×10^{-3}	73	2.15
Ti141099.pa0	-71.1	4.68×10^{-5}	1.41×10^{-3}	1.23×10^{-3}	88	1.92

Eyring-Plot:



Eyring-Parameter:

$$\Delta H^\ddagger = (24.19 \pm 0.76) \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta S^\ddagger = (-116.35 \pm 3.56) \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

Korrelation: 0.9942

Arrhenius-Parameter:

$$E_a = (25.95 \pm 0.76) \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\log A = 7.00 \pm 0.19$$

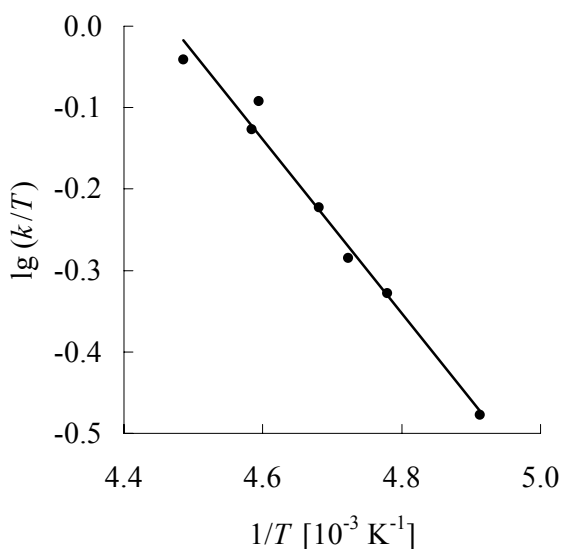
Korrelation: 0.9950

$$k(20 \text{ }^\circ\text{C}) = (2.50 \pm 0.17) \times 10^2 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Kinetische Messungen mit Allyltriphenylstannan (47c)

Nr.	T/ °C	[127a]/ mol L ⁻¹	[47c]/ mol L ⁻¹	[TMSOTf]/ mol L ⁻¹	U/ %	k_2 / L mol ⁻¹ s ⁻¹
Ti191099.pa8	-50.2	4.47×10^{-5}	6.45×10^{-4}	1.11×10^{-3}	58	2.03×10^2
Ti191099.pa6	-55.0	4.28×10^{-5}	1.03×10^{-3}	1.06×10^{-3}	71	1.63×10^2
Ti191099.pa7	-55.5	4.53×10^{-5}	1.63×10^{-3}	1.13×10^{-3}	78	1.76×10^2
Ti191099.pa4	-59.5	4.97×10^{-5}	2.03×10^{-3}	1.23×10^{-3}	85	1.28×10^2
Ti191099.pa5	-61.4	4.59×10^{-5}	8.83×10^{-4}	1.14×10^{-3}	55	1.10×10^2
Ti191099.pa3	-63.9	4.97×10^{-5}	2.39×10^{-3}	1.23×10^{-3}	78	9.84×10^1
Ti191099.pa2	-69.6	5.16×10^{-5}	1.55×10^{-3}	1.28×10^{-3}	69	6.78×10^1

Eyring-Plot:



Eyring-Parameter:

$$\Delta H^\ddagger = (20.40 \pm 1.24) \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta S^\ddagger = (-106.39 \pm 5.81) \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

Korrelation: 0.9909

Arrhenius-Parameter:

$$E_a = (22.17 \pm 1.24) \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\log A = 7.53 \pm 0.30$$

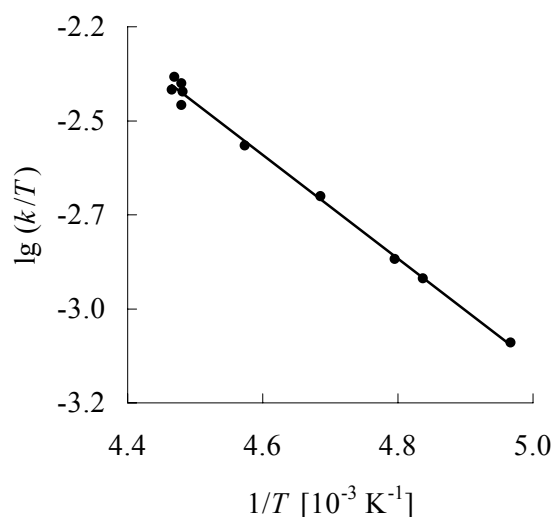
Korrelation: 0.9923

$$k(20 \text{ }^\circ\text{C}) = (3.92 \pm 0.18) \times 10^3 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Kinetische Messungen mit 2-Methyl-1,3-butadien (Isopren) (152a)

Nr.	T/ °C	[127a]/ mol L ⁻¹	[152a]/ mol L ⁻¹	[ZnCl ₂ •Et ₂ O]/ mol L ⁻¹	U/ %	k ₂ / L mol ⁻¹ s ⁻¹
cf180401.pa5	-49.2	5.19 × 10 ⁻⁵	4.26 × 10 ⁻³	1.44 × 10 ⁻²	85	9.63 × 10 ⁻¹
cf180401.pa3	-49.4	3.60 × 10 ⁻⁵	7.39 × 10 ⁻⁴	1.25 × 10 ⁻²	64	1.04
cf170401.pa4	-49.9	4.42 × 10 ⁻⁵	1.35 × 10 ⁻³	2.15 × 10 ⁻²	76	9.95 × 10 ⁻¹
cf170401.pa5	-49.9	4.85 × 10 ⁻⁵	9.90 × 10 ⁻⁴	1.68 × 10 ⁻²	52	8.73 × 10 ⁻¹
cf180401.pa6	-50.0	4.32 × 10 ⁻⁵	2.66 × 10 ⁻³	1.80 × 10 ⁻²	80	9.48 × 10 ⁻¹
cf170401.pa3	-54.5	4.43 × 10 ⁻⁵	1.81 × 10 ⁻³	1.23 × 10 ⁻²	87	6.67 × 10 ⁻¹
cf180401.pa2	-59.7	5.60 × 10 ⁻⁵	2.87 × 10 ⁻³	1.56 × 10 ⁻²	83	4.77 × 10 ⁻¹
cf180401.pa1	-64.6	4.88 × 10 ⁻⁵	3.01 × 10 ⁻³	2.04 × 10 ⁻²	87	3.17 × 10 ⁻¹
cf170401.pa1	-66.4	4.50 × 10 ⁻⁵	2.76 × 10 ⁻³	1.56 × 10 ⁻²	89	2.80 × 10 ⁻¹
cf170401.pa0	-71.8	4.81 × 10 ⁻⁵	3.93 × 10 ⁻³	2.67 × 10 ⁻²	87	1.84 × 10 ⁻¹

Eyring-Plot:



Eyring-Parameter:

$$\Delta H^\ddagger = (26.40 \pm 0.66) \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta S^\ddagger = (-124.77 \pm 3.03) \text{ J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$$

Korrelation: 0.9975

Arrhenius-Parameter:

$$E_a = (28.18 \pm 0.66) \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\log A = 6.57 \pm 0.16$$

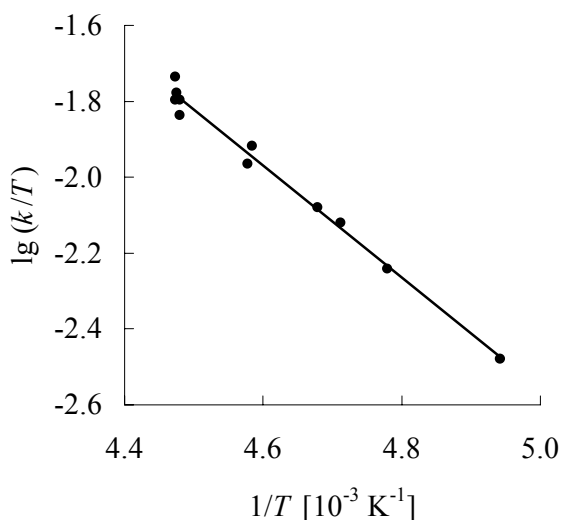
Korrelation: 0.9978

$$k(20 \text{ }^\circ\text{C}) = (3.67 \pm 0.20) \times 10^1 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Kinetische Messungen mit 2,3-Dimethylbutadien (152b)

Nr.	T/ °C	[127a]/ mol L ⁻¹	[152b]/ mol L ⁻¹	[ZnCl ₂ •Et ₂ O]/ mol L ⁻¹	U/ %	k ₂ / L mol ⁻¹ s ⁻¹
cf140401.pa7	-49.6	4.79 × 10 ⁻⁵	3.35 × 10 ⁻³	1.70 × 10 ⁻²	66	3.58
cf140401.pa8	-49.6	4.38 × 10 ⁻⁵	3.51 × 10 ⁻³	1.25 × 10 ⁻²	60	4.11
cf130401.pa5	-49.7	4.27 × 10 ⁻⁵	1.30 × 10 ⁻³	1.52 × 10 ⁻²	72	3.74
cf140401.pa5	-49.9	4.61 × 10 ⁻⁵	2.31 × 10 ⁻³	1.97 × 10 ⁻²	73	3.58
cf140401.pa9	-49.9	4.31 × 10 ⁻⁵	8.61 × 10 ⁻⁴	2.14 × 10 ⁻²	79	3.25
cf140401.pa4	-54.7	4.17 × 10 ⁻⁵	8.35 × 10 ⁻⁴	2.08 × 10 ⁻²	70	2.37
cf130401.pa4	-55.0	4.28 × 10 ⁻⁵	1.73 × 10 ⁻³	2.13 × 10 ⁻²	64	2.64
cf140401.pa3	-59.4	2.47 × 10 ⁻⁵	1.41 × 10 ⁻³	1.26 × 10 ⁻²	80	1.78
cf130401.pa3	-60.9	4.33 × 10 ⁻⁵	2.19 × 10 ⁻³	2.16 × 10 ⁻²	72	1.61
cf140401.pa2	-63.9	3.67 × 10 ⁻⁵	1.10 × 10 ⁻³	1.83 × 10 ⁻²	77	1.20
cf140401.pa1	-70.8	3.94 × 10 ⁻⁵	1.69 × 10 ⁻³	2.00 × 10 ⁻²	75	6.73 × 10 ⁻¹

Eyring-Plot:



Eyring-Parameter:

$$\Delta H^\ddagger = (28.26 \pm 1.04) \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta S^\ddagger = (-105.27 \pm 4.78) \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

Korrelation: 0.9940

Arrhenius-Parameter:

$$E_a = (30.04 \pm 1.04) \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\log A = 7.59 \pm 0.25$$

Korrelation: 0.9947

$$k(20 \text{ }^\circ\text{C}) = (1.78 \pm 0.13) \times 10^2 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

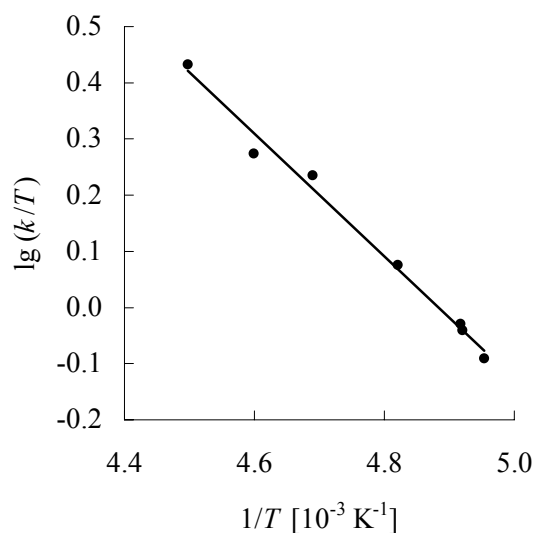
10.9 Kinetische Messungen mit dem 1,1-Bis-(*p*-anisyl)-3-phenyl-allyl-Kation (127b)

Meßgröße: UV-Absorption, $\lambda_{\text{Signal}} = 490 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{Referenz}} = 470 \text{ nm}$

Kinetische Messungen mit (2-Methylallyl)-tributylstannan (75b)

Nr.	T/ °C	[127b]/ mol L ⁻¹	[75b]/ mol L ⁻¹	[TMSOTf]/ mol L ⁻¹	U/ %	k_2 / L mol ⁻¹ s ⁻¹
cf100700.pa9	-50.8	5.37×10^{-5}	1.08×10^{-3}	5.26×10^{-3}	70	6.02×10^2
cf100700.pa8	-55.7	5.24×10^{-5}	1.57×10^{-3}	5.13×10^{-3}	77	4.09×10^2
cf100700.pa7	-59.9	4.88×10^{-5}	1.95×10^{-3}	4.78×10^{-3}	77	3.67×10^2
cf100700.pa6	-65.7	5.25×10^{-5}	2.63×10^{-3}	5.14×10^{-3}	83	2.47×10^2
cf100700.pa1	-69.8	5.46×10^{-5}	4.37×10^{-3}	5.35×10^{-3}	82	1.90×10^2
cf100700.pa2	-69.9	5.50×10^{-5}	3.30×10^{-3}	5.38×10^{-3}	79	1.85×10^2
cf100700.pa5	-71.3	5.22×10^{-5}	1.57×10^{-3}	5.11×10^{-3}	70	1.64×10^2

Eyring-Plot:



Eyring-Parameter:

$$\Delta H^\ddagger = (20.87 \pm 0.94) \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta S^\ddagger = (-95.64 \pm 4.49) \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

Korrelation: 0.9950

Arrhenius-Parameter:

$$E_a = (22.63 \pm 0.94) \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\log A = 8.08 \pm 0.23$$

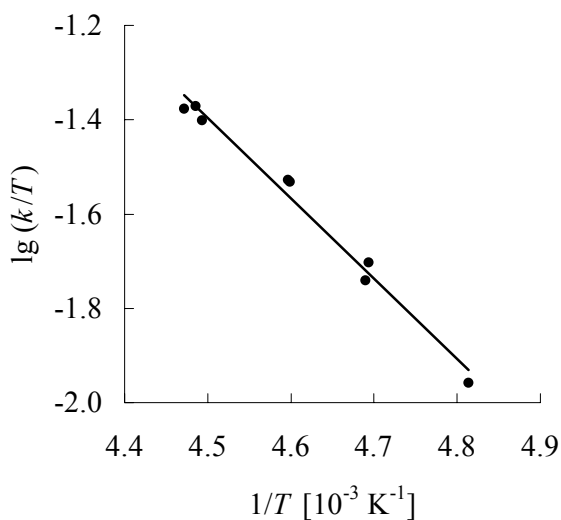
Korrelation: 0.9957

$$k(20 \text{ }^\circ\text{C}) = (1.18 \pm 0.05) \times 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Kinetische Messungen mit Allyltributylstannan (**47b**)

Nr.	T/ °C	[127b]/ mol L ⁻¹	[47b]/ mol L ⁻¹	[ZnCl ₂ •Et ₂ O]/ mol L ⁻¹	U/ %	k_2 / L mol ⁻¹ s ⁻¹
cf120701.pa3	-49.5	5.06×10^{-5}	3.01×10^{-3}	3.66×10^{-2}	67	9.41
cf120701.pa4	-50.2	5.37×10^{-5}	2.13×10^{-3}	3.88×10^{-2}	65	9.49
cf130701.pa5	-50.6	5.48×10^{-5}	1.09×10^{-3}	4.05×10^{-2}	66	8.84
cf130701.pa4	-55.6	6.13×10^{-5}	1.22×10^{-3}	4.53×10^{-2}	77	6.45
cf130701.pa3	-55.7	4.71×10^{-5}	1.87×10^{-3}	4.38×10^{-2}	58	6.39
cf130701.pa1	-59.9	6.09×10^{-5}	3.02×10^{-3}	4.50×10^{-2}	69	3.88
cf130701.pa2	-60.1	5.46×10^{-5}	4.33×10^{-3}	4.04×10^{-2}	69	4.23
cf130701.pa0	-65.4	6.34×10^{-5}	4.40×10^{-3}	1.87×10^{-2}	68	2.29

Eyring-Plot:



Eyring-Parameter:

$$\Delta H^\ddagger = (32.66 \pm 1.73) \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta S^\ddagger = (-77.33 \pm 7.99) \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

Korrelation: 0.9917

Arrhenius-Parameter:

$$E_a = (34.46 \pm 1.73) \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\log A = 9.05 \pm 0.42$$

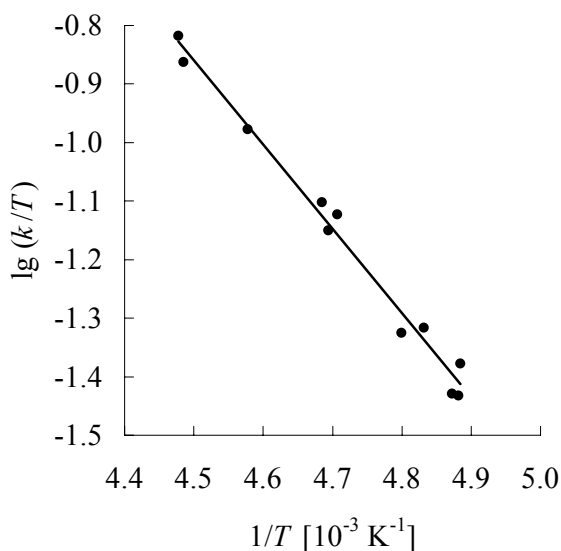
Korrelation: 0.9926

$$k(20 \text{ }^\circ\text{C}) = (8.44 \pm 0.56) \times 10^2 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Kinetische Messungen mit 1-Phenyl-1-(trimethylsiloxy)-ethen (**43b**)

Nr.	T/ °C	[127b]/ mol L ⁻¹	[43b]/ mol L ⁻¹	[ZnCl ₂ •Et ₂ O]/ mol L ⁻¹	U/ %	k ₂ / L mol ⁻¹ s ⁻¹
cf180701.pa4	-49.8	4.56 × 10 ⁻⁵	4.01 × 10 ⁻³	1.00 × 10 ⁻²	72	3.40 × 10 ¹
cf180701.pa2	-50.2	4.24 × 10 ⁻⁵	1.27 × 10 ⁻³	9.30 × 10 ⁻³	65	3.06 × 10 ¹
cf180701.pa6	-54.7	4.58 × 10 ⁻⁵	4.70 × 10 ⁻³	1.00 × 10 ⁻²	67	2.30 × 10 ¹
cf180701.pa0	-59.7	4.86 × 10 ⁻⁵	3.63 × 10 ⁻³	1.07 × 10 ⁻²	62	1.69 × 10 ¹
cf180701.pa1	-60.1	4.04 × 10 ⁻⁵	2.63 × 10 ⁻³	9.64 × 10 ⁻³	74	1.51 × 10 ¹
cf180701.pa5	-60.7	4.39 × 10 ⁻⁵	1.93 × 10 ⁻³	9.63 × 10 ⁻³	66	1.60 × 10 ¹
cf170701.pa9	-64.8	4.75 × 10 ⁻⁵	4.96 × 10 ⁻³	1.04 × 10 ⁻²	86	9.87
cf170701.pa8	-66.2	4.37 × 10 ⁻⁵	3.91 × 10 ⁻³	9.59 × 10 ⁻³	58	1.00 × 10 ¹
cf170701.pa7	-67.9	4.89 × 10 ⁻⁵	5.84 × 10 ⁻³	1.07 × 10 ⁻²	84	7.64
cf170701.pa6	-68.3	4.79 × 10 ⁻⁵	1.36 × 10 ⁻³	1.05 × 10 ⁻²	59	7.58
cf170701.pa4	-68.4	5.21 × 10 ⁻⁵	2.95 × 10 ⁻³	1.14 × 10 ⁻²	63	8.59

Eyring-Plot:



Eyring-Parameter:

$$\Delta H^\ddagger = (27.56 \pm 1.12) \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta S^\ddagger = (-90.01 \pm 5.31) \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$$

Korrelation: 0.9926

Arrhenius-Parameter:

$$E_a = (29.34 \pm 1.12) \text{ kJ mol}^{-1}$$

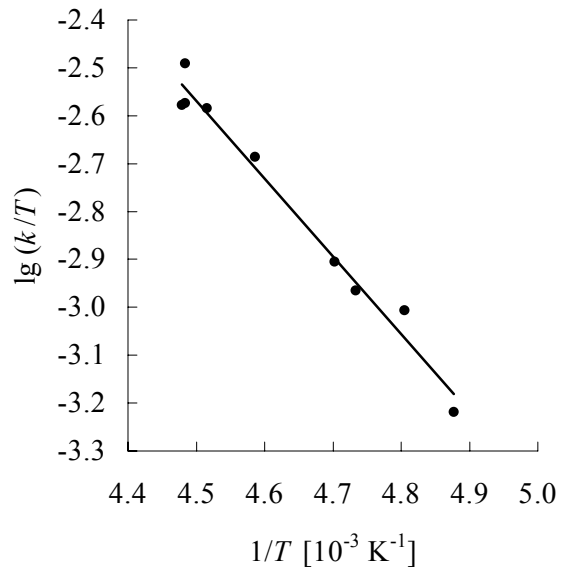
$$\log A = 8.38 \pm 0.28$$

Korrelation: 0.9935

$$k(20^\circ\text{C}) = (1.49 \pm 0.11) \times 10^3 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Kinetische Messungen mit (2-Methylallyl)-trimethylsilan (75a)

Nr.	T/ °C	[127b]/ mol L ⁻¹	[75a]/ mol L ⁻¹	[ZnCl ₂ •Et ₂ O]/ mol L ⁻¹	U/ %	k ₂ / L mol ⁻¹ s ⁻¹
cf190701.pa5	-49.9	4.39 × 10 ⁻⁵	2.98 × 10 ⁻³	1.44 × 10 ⁻²	74	5.90 × 10 ⁻¹
cf190701.pa3	-50.1	4.27 × 10 ⁻⁵	3.39 × 10 ⁻³	1.41 × 10 ⁻²	73	7.21 × 10 ⁻¹
cf190701.pa4	-50.1	4.54 × 10 ⁻⁵	6.16 × 10 ⁻³	1.50 × 10 ⁻²	75	5.96 × 10 ⁻¹
cf180701.pa9	-51.7	4.22 × 10 ⁻⁵	1.13 × 10 ⁻³	1.39 × 10 ⁻²	80	5.77 × 10 ⁻¹
cf190701.pa2	-55.1	4.63 × 10 ⁻⁵	3.10 × 10 ⁻³	1.52 × 10 ⁻²	75	4.50 × 10 ⁻¹
cf190701.pa1	-60.5	4.57 × 10 ⁻⁵	1.84 × 10 ⁻³	1.50 × 10 ⁻²	72	2.65 × 10 ⁻¹
cf180701.pa8	-61.9	4.56 × 10 ⁻⁵	3.66 × 10 ⁻³	1.50 × 10 ⁻²	72	2.29 × 10 ⁻¹
cf190701.pa0	-65.0	3.86 × 10 ⁻⁵	3.62 × 10 ⁻³	1.27 × 10 ⁻²	72	2.05 × 10 ⁻¹
cf180701.pa7	-68.1	5.38 × 10 ⁻⁵	5.77 × 10 ⁻³	1.77 × 10 ⁻²	70	1.24 × 10 ⁻¹



Eyring-Plot:

Eyring-Parameter:

$$\Delta H^\ddagger = (31.15 \pm 1.75) \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta S^\ddagger = (-106.58 \pm 8.13) \text{ J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$$

Korrelation: 0.9891

Arrhenius-Parameter:

$$E_a = (32.93 \pm 1.75) \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\log A = 7.52 \pm 0.42$$

Korrelation: 0.9902

$$k(20^\circ \text{C}) = (4.66 \pm 0.45) \times 10^1 \text{ L mol}^{-1} \text{s}^{-1}$$

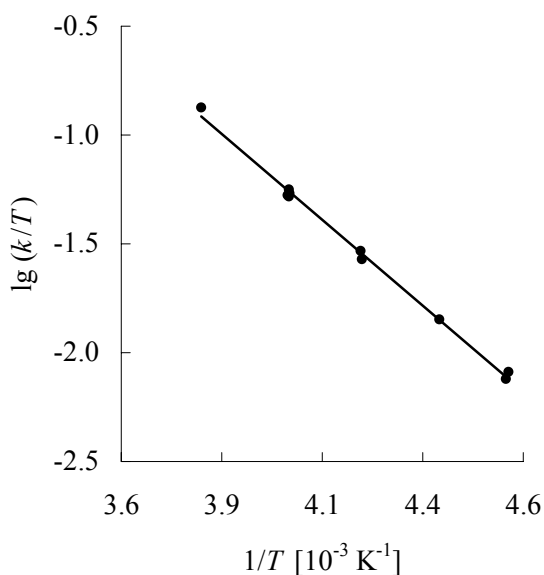
10.10 Kinetische Messungen mit dem 1,1-Bis-(*p*-dimethylaminophenyl)-3-phenyl-allyl-Kation (127c)

Meßgröße: UV-Absorption, J & M, Auswertung bei $\lambda = 675$ nm

Kinetische Messungen mit (4,5-Dihydrofuran-2-yloxy)-trimethylsilan (44c)

Nr.	$T/$ $^{\circ}\text{C}$	[127c-BF ₄]/ mol L ⁻¹	[44c]/ mol L ⁻¹	U/ %	$k_2/$ L mol ⁻¹ s ⁻¹
070200m3	- 9.9	4.29×10^{-5}	1.75×10^{-3}	75	3.52×10^1
070200m6	- 24.0	4.25×10^{-5}	2.59×10^{-3}	85	1.32×10^1
070200m5	- 24.2	4.30×10^{-5}	1.75×10^{-3}	85	1.40×10^1
070200m7	- 24.2	4.28×10^{-5}	3.47×10^{-3}	87	1.30×10^1
070200m4	- 24.3	4.30×10^{-5}	8.73×10^{-4}	52	1.34×10^1
080200m5	- 34.8	3.43×10^{-5}	2.29×10^{-3}	44	7.01
080200m6	- 35.0	3.51×10^{-5}	7.81×10^{-4}	47	6.41
080200m3	- 45.4	4.81×10^{-5}	3.21×10^{-3}	78	3.24
080200m2	- 53.7	3.64×10^{-5}	1.62×10^{-3}	69	1.66
080200m1	- 54.0	3.49×10^{-5}	3.19×10^{-3}	74	1.79

Eyring-Plot:



Eyring-Parameter:

$$\Delta H^\ddagger = (29.43 \pm 0.41) \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta S^\ddagger = (-103.69 \pm 1.73) \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

Korrelation: 0.9992

Arrhenius-Parameter:

$$E_a = (31.40 \pm 0.42) \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\log A = 7.72 \pm 0.09$$

Korrelation: 0.9993

$$k(20 \text{ }^\circ\text{C}) = (1.34 \pm 0.06) \times 10^2 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Kinetische Messungen mit (2-Methylallyl)-tributylstannan (**75b**)

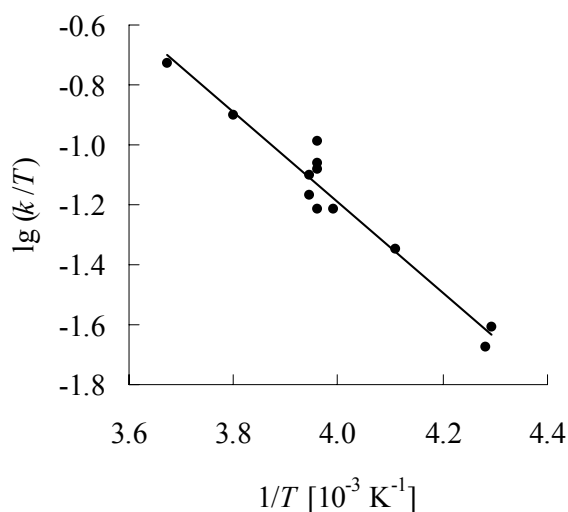
Nr.	$T/$ $^\circ\text{C}$	$[\mathbf{127c}\text{-BF}_4]/$ mol L^{-1}	$[\mathbf{75b}]/$ mol L^{-1}	U/ %	$k_2/$ $\text{L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$
100200m1	20.5	4.25×10^{-5}	3.02×10^{-3}	87	5.47×10^{-2}
090200m2	20.3	3.17×10^{-5}	2.57×10^{-3}	81	6.42×10^{-2}
090200m3	20.3	3.22×10^{-5}	6.52×10^{-4}	87	6.23×10^{-2}
110200m1	20.3	3.51×10^{-5}	1.42×10^{-3}	90	7.60×10^{-2}
100200m2	20.1	3.61×10^{-5}	1.10×10^{-4}	91	7.28×10^{-2}
060300m1	20.1	3.58×10^{-5}	2.16×10^{-4}	82	7.89×10^{-2}
060300m2	20.1	3.01×10^{-5}	6.04×10^{-4}	64	5.66×10^{-2}
191099m1	20.0	3.54×10^{-5}	7.95×10^{-3}	94	6.16×10^{-2}
070300m7	19.7	3.65×10^{-5}	1.47×10^{-3}	92	6.48×10^{-2}
090200m1	19.6	3.54×10^{-5}	8.76×10^{-3}	78	6.62×10^{-2}

$$k(20 \text{ }^\circ\text{C}) = (6.58 \pm 0.75) \times 10^{-2} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Kinetische Messungen mit Morpholinocyclohexen (122)

Nr.	$T/$ $^{\circ}\text{C}$	$[\mathbf{127c}\text{-BF}_4]/$ mol L^{-1}	$[\mathbf{122}]/$ mol L^{-1}	U/ %	$k_2/$ $\text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1}$
080300m7	-0.90	4.19×10^{-5}	2.66×10^{-3}	97	5.09×10^1
080300m6	-9.80	3.19×10^{-5}	1.35×10^{-3}	80	3.32×10^1
080300m5	-19.6	3.55×10^{-5}	1.12×10^{-3}	86	1.72×10^1
080300m4	-19.7	3.67×10^{-5}	2.71×10^{-3}	93	2.02×10^1
070300m4	-20.6	2.92×10^{-5}	9.14×10^{-4}	94	2.10×10^1
070300m5	-20.6	4.89×10^{-5}	2.04×10^{-3}	98	2.60×10^1
070300m6	-20.6	3.37×10^{-5}	1.76×10^{-3}	88	2.20×10^1
070300m2	-20.7	3.66×10^{-5}	3.05×10^{-3}	97	1.55×10^1
070300m3	-22.5	3.66×10^{-5}	7.63×10^{-4}	82	1.54×10^1
080300m3	-29.7	3.66×10^{-5}	1.55×10^{-3}	78	1.10×10^1
080300m2	-39.6	3.62×10^{-5}	7.65×10^{-4}	78	4.97
080300m1	-40.3	4.29×10^{-5}	3.63×10^{-3}	87	5.72

Eyring-Plot:



Eyring-Parameter:

$$\Delta H^{\ddagger} = (28.63 \pm 1.65) \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta S^{\ddagger} = (-105.97 \pm 6.57) \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

Korrelation: 0.9839

Arrhenius-Parameter:

$$E_a = (30.71 \pm 1.64) \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\log A = 7.62 \pm 0.34$$

Korrelation: 0.9860

$$k(20^{\circ}\text{C}) = (1.41 \pm 0.21) \times 10^2 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Kinetische Messung mit Tributylstannan (74a)

Nr.	$T/$ $^{\circ}\text{C}$	$[\mathbf{127c-BF_4}]/$ mol L^{-1}	$[\mathbf{74a}]/$ mol L^{-1}	U/ %	$k_2/$ $\text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1}$
181099m1	20.0	3.75×10^{-5}	2.56×10^{-3}	74	5.89×10^{-1}

$$k(20\text{ }^{\circ}\text{C}) = 5.89 \times 10^{-1} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

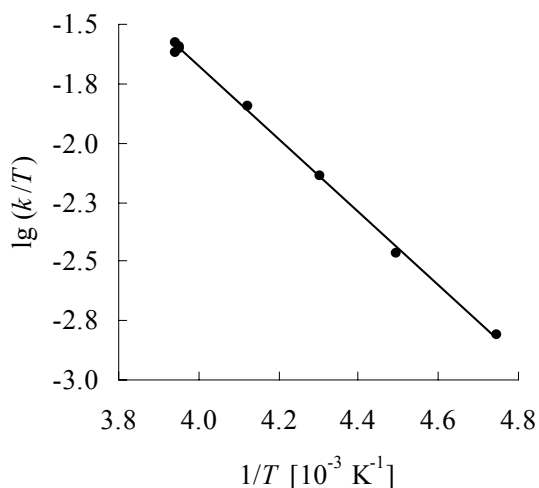
10.11 Kinetische Messungen mit dem 1,1,3-Tris-(*p*-dimethylaminophenyl)-allyl-Kation (127d)

Meßgröße: UV-Absorption, J & M, Auswertung bei $\lambda = 600 \text{ nm}$

Kinetische Messungen mit (4,5-Dihydrofuran-2-yloxy)-trimethylsilan (44c)

Nr.	$T/$ $^{\circ}\text{C}$	$[\mathbf{127d-BF_4}]/$ mol L^{-1}	$[\mathbf{44c}]/$ mol L^{-1}	U/ %	$k_2/$ $\text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1}$
140300m2	-19.3	4.00×10^{-5}	2.00×10^{-3}	791	6.17
140300m3	-19.3	3.85×10^{-5}	1.55×10^{-3}	87	6.69
130300m6	-19.9	3.40×10^{-5}	2.00×10^{-3}	79	6.52
130300m5	-20.0	4.33×10^{-5}	8.50×10^{-4}	87	6.38
130300m4	-30.5	3.12×10^{-5}	1.84×10^{-3}	75	3.47
130300m3	-40.8	3.68×10^{-5}	1.08×10^{-3}	77	1.71
130300m2	-50.5	3.87×10^{-5}	1.52×10^{-3}	77	7.69×10^{-1}
130300m1	-62.4	3.23×10^{-5}	2.54×10^{-3}	71	3.27×10^{-1}

Eyring-Plot:



Eyring-Parameter:

$$\Delta H^\ddagger = (29.37 \pm 0.48) \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta S^\ddagger = (-112.24 \pm 2.03) \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

Korrelation: 0.9992

Arrhenius-Parameter:

$$E_a = (31.30 \pm 0.49) \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\log A = 7.26 \pm 0.11$$

Korrelation: 0.9993

$$k(20 \text{ }^\circ\text{C}) = (4.91 \pm 0.29) \times 10^1 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Kinetische Messungen mit(2-Methylallyl)-tributylstannan (74b)

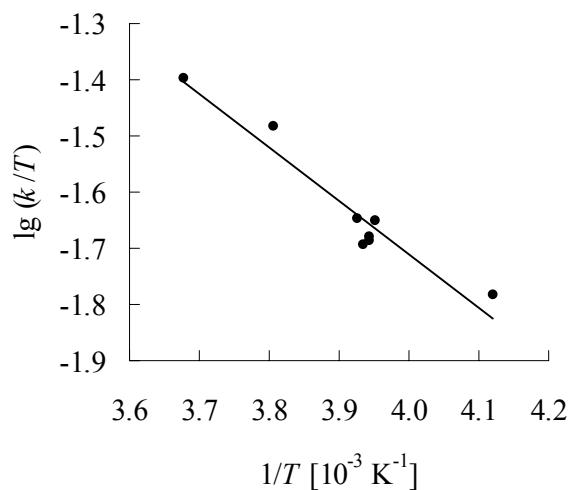
Nr.	$T/$ $^\circ\text{C}$	$[\mathbf{127d}\text{-BF}_4]/$ mol L^{-1}	$[\mathbf{75b}]/$ mol L^{-1}	U/ %	$k_2/$ $\text{L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$
191099m2	20.0	3.20×10^{-5}	7.54×10^{-3}	72	1.18×10^{-2}
140300m7	19.5	3.86×10^{-5}	7.45×10^{-4}	26	1.06×10^{-2}
160300m1	19.5	4.38×10^{-5}	8.00×10^{-3}	92	1.13×10^{-2}
160300m2	19.5	4.21×10^{-5}	2.12×10^{-3}	69	1.23×10^{-2}
170300m1	19.5	5.37×10^{-5}	3.25×10^{-3}	46	9.84×10^{-3}
150300m5	19.2	4.50×10^{-5}	1.32×10^{-3}	58	1.25×10^{-2}
130300m7	19.0	3.47×10^{-5}	2.78×10^{-3}	84	1.31×10^{-2}

$$k(20 \text{ }^\circ\text{C}) = (1.16 \pm 0.11) \times 10^{-2} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Kinetische Messungen mit Morpholinocyclohexen (122)

Nr.	$T/$ $^{\circ}\text{C}$	$[\mathbf{127d}\text{-BF}_4]/$ mol L^{-1}	$[\mathbf{122}]/$ mol L^{-1}	U/ %	$k_2/$ $\text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1}$
150300m5	- 1.10	3.37×10^{-5}	2.49×10^{-3}	42	1.09×10^1
150300m4	- 10.4	5.79×10^{-5}	2.57×10^{-3}	38	8.68
150300m3	- 18.5	4.51×10^{-5}	2.50×10^{-3}	38	5.74
140300m4	- 19.0	3.77×10^{-5}	3.10×10^{-3}	63	5.14
140300m5	- 19.5	3.41×10^{-5}	7.01×10^{-4}	22	5.33
150300m2	- 19.5	5.17×10^{-5}	1.72×10^{-3}	34	5.21
140300m6	- 20.1	3.89×10^{-5}	1.60×10^{-3}	26	5.66
150300m1	- 30.5	5.12×10^{-5}	3.41×10^{-3}	64	4.01

Eyring-Plot:



Eyring-Parameter:

$$\Delta H^{\ddagger} = (17.97 \pm 2.03) \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta S^{\ddagger} = (-158.43 \pm 7.94) \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

Korrelation: 0.9638

Arrhenius-Parameter:

$$E_a = (20.11 \pm 2.04) \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\log A = 4.89 \pm 0.42$$

Korrelation: 0.9706

$$k(20^{\circ}\text{C}) = (2.04 \pm 0.18) \times 10^1 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Kinetische Messung mit Tributylstannan (74a)

Nr.	$T/$ $^{\circ}\text{C}$	$[\mathbf{127d}\text{-BF}_4]/$ mol L^{-1}	$[\mathbf{74a}]/$ mol L^{-1}	U/ %	$k_2/$ $\text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1}$
180399m5	20.0	3.10×10^{-5}	2.34×10^{-3}	87	1.66×10^{-1}

$$k(20\text{ }^{\circ}\text{C}) = 1.66 \times 10^{-1} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

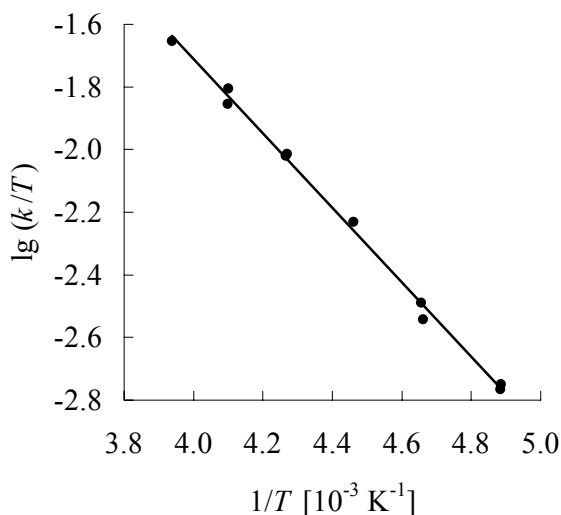
10.12 Kinetische Messungen mit dem 1-(*p*-anisyl)-3-phenyl-5-methoxy-indan-1-ylum-Kation (155b)

Meßgröße: UV-Absorption, $\lambda_{\text{Signal}} = 470 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{Referenz}} = 490 \text{ nm}$

Kinetische Messungen mit Allyltributylstannan (47b)

Nr.	$T/$ $^{\circ}\text{C}$	$[\mathbf{155b}\text{-BF}_4]/$ mol L^{-1}	$[\mathbf{47b}]/$ mol L^{-1}	U/ %	$k_2/$ $\text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1}$
cf030898.pa7	-19.2	1.04×10^{-4}	1.44×10^{-3}	65	5.64
cf040898.pa2	-29.1	6.57×10^{-5}	4.96×10^{-3}	82	3.41
cf030898.pa6	-29.2	8.24×10^{-5}	2.57×10^{-4}	91	3.83
cf040898.pa1	-38.7	1.04×10^{-4}	1.75×10^{-3}	75	2.24
cf030898.pa5	-38.9	7.38×10^{-5}	3.94×10^{-3}	66	2.27
cf030898.pa4	-49.0	6.76×10^{-5}	4.25×10^{-4}	74	1.32
cf030898.pa3	-58.4	6.18×10^{-5}	5.18×10^{-3}	82	6.97×10^{-1}
cf040898.pa0	-58.6	9.72×10^{-5}	3.67×10^{-3}	70	6.16×10^{-1}
cf030898.pa0	-68.4	5.85×10^{-5}	5.88×10^{-3}	87	3.52×10^{-1}
cf030898.pa2	-68.5	6.34×10^{-5}	6.38×10^{-3}	80	3.65×10^{-1}

Eyring-Plot:



Eyring-Parameter:

$$\Delta H^\ddagger = (22.71 \pm 0.48) \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta S^\ddagger = (-139.49 \pm 2.12) \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

Korrelation: 0.9982

Arrhenius-Parameter:

$$E_a = (24.59 \pm 0.48) \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\log A = 5.82 \pm 0.11$$

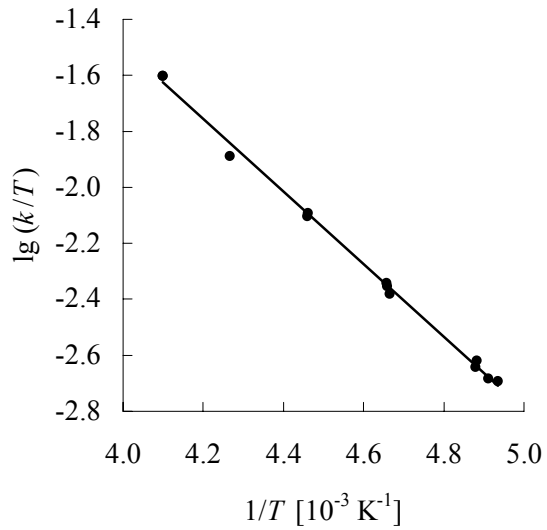
Korrelation: 0.9985

$$k(20^\circ\text{C}) = (2.83 \pm 0.19) \times 10^1 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Kinetische Messungen mit 1-Phenyl-1-(trimethylsiloxy)-ethen (**43b**)

Nr.	T/ °C	[155b -BF ₄]/ mol L ⁻¹	[43b]/ mol L ⁻¹	U/ %	k ₂ / L mol ⁻¹ s ⁻¹
cf050898.pa4	-29.2	8.83 × 10 ⁻⁵	2.61 × 10 ⁻⁴	70	6.09
cf050898.pa5	-29.2	6.84 × 10 ⁻⁵	3.80 × 10 ⁻³	71	6.09
cf050898.pa3	-38.8	8.04 × 10 ⁻⁵	3.18 × 10 ⁻⁴	79	3.03
cf050898.pa1	-48.9	8.47 × 10 ⁻⁵	4.43 × 10 ⁻³	80	1.77
cf050898.pa2	-49.0	8.60 × 10 ⁻⁵	4.50 × 10 ⁻⁴	75	1.81
cf040898.pa5	-58.4	7.79 × 10 ⁻⁵	5.53 × 10 ⁻⁴	61	9.80 × 10 ⁻¹
cf050898.pa0	-58.5	1.02 × 10 ⁻⁴	2.05 × 10 ⁻⁴	65	9.52 × 10 ⁻¹
cf040898.pa6	-58.8	8.39 × 10 ⁻⁵	1.74 × 10 ⁻³	68	8.93 × 10 ⁻¹
cf040898.pa3	-68.2	6.19 × 10 ⁻⁵	6.15 × 10 ⁻³	54	4.68 × 10 ⁻¹
cf040898.pa4	-68.3	7.01 × 10 ⁻⁵	5.81 × 10 ⁻³	62	4.92 × 10 ⁻¹
cf010998.pa1	-69.5	9.62 × 10 ⁻⁵	2.00 × 10 ⁻³	81	4.22 × 10 ⁻¹
cf010998.pa0	-70.5	5.26 × 10 ⁻⁵	5.24 × 10 ⁻³	75	4.11 × 10 ⁻¹

Eyring-Plot:



Eyring-Parameter:

$$\Delta H^\ddagger = (24.82 \pm 0.40) \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta S^\ddagger = (-126.95 \pm 1.83) \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

Korrelation: 0.9987

Arrhenius-Parameter:

$$E_a = (26.66 \pm 0.41) \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\log A = 6.47 \pm 0.10$$

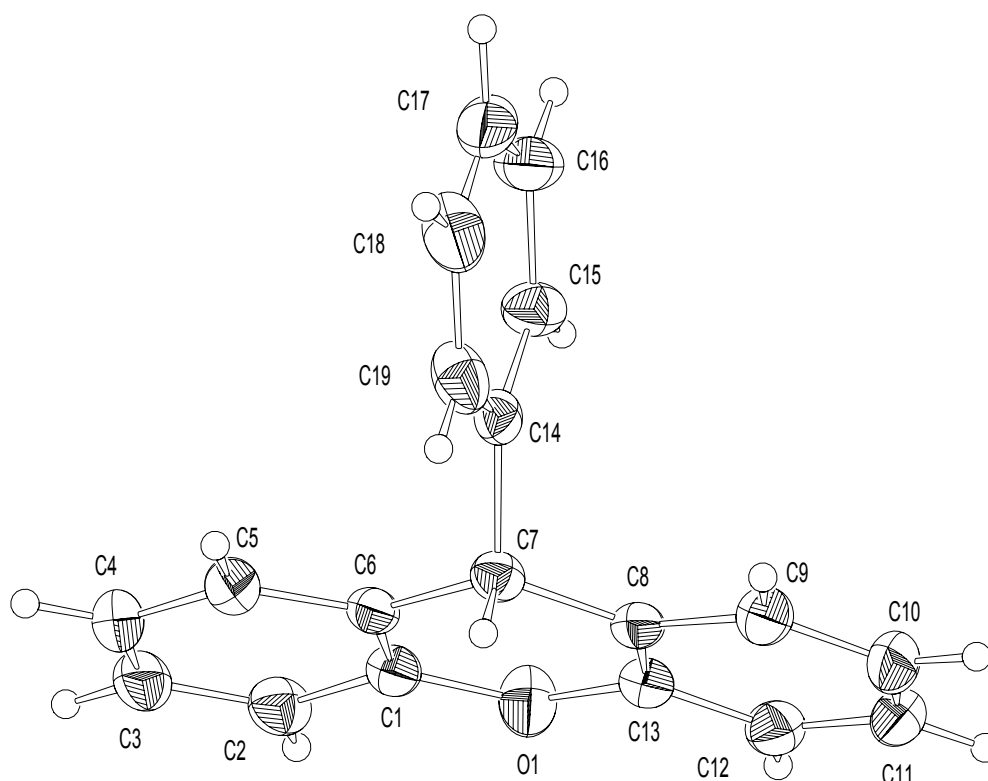
Korrelation: 0.9988

$$k(20^\circ\text{C}) = (5.39 \pm 0.31) \times 10^1 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

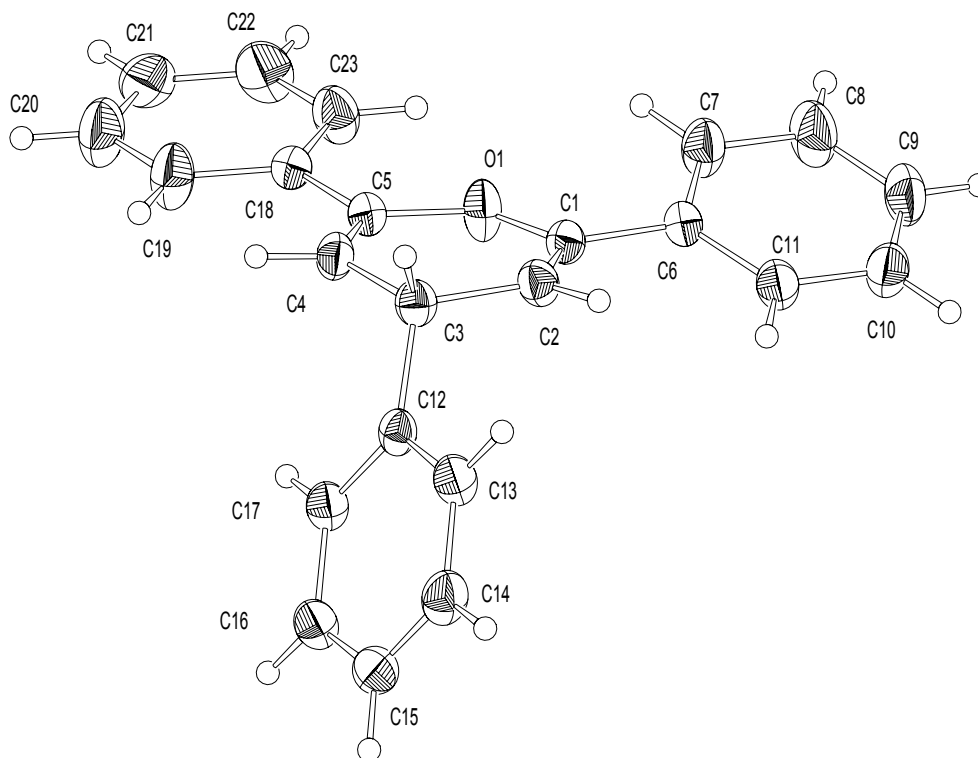
11 Anhang

11.1 Röntgenkristallstrukturen

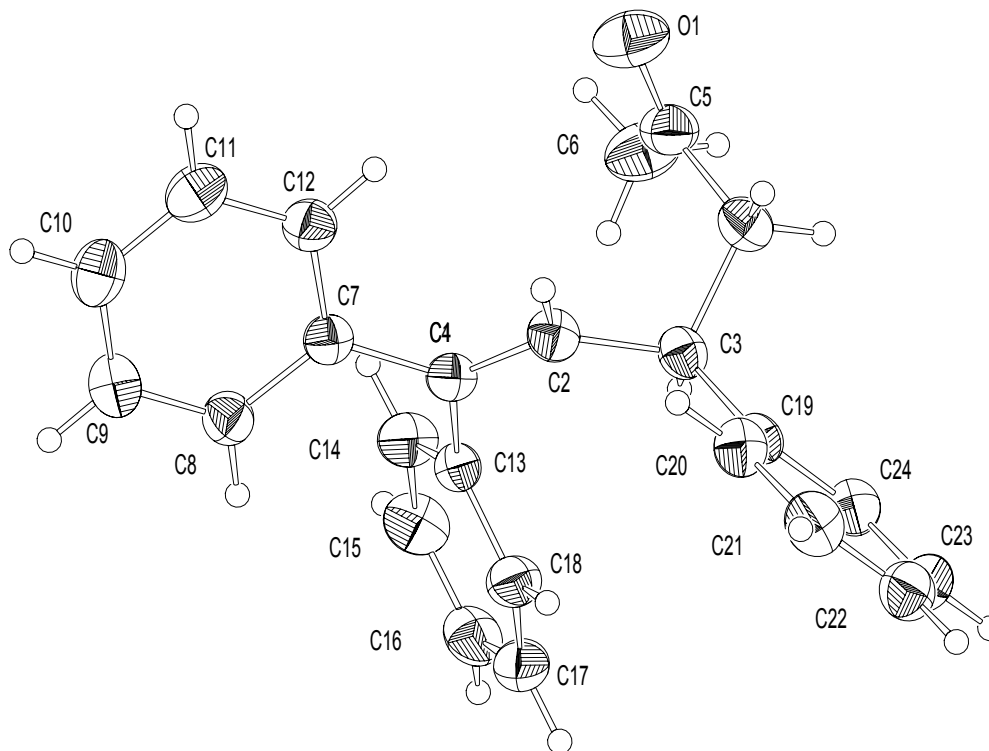
Röntgenkristallstruktur von 9-Phenylxanthen (**108a**)



Kristallographische Daten: Empirische Formel: $C_{19}H_{14}O$, $M = 258.30 \text{ g mol}^{-1}$, farblose Platte, Kristallgröße $0.27 \times 0.44 \times 0.53 \text{ mm}$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/4$, Elementarzelle: $a = 9.0648(12)$, $b = 10.7398(13)$, $c = 14.072(2) \text{ \AA}$, $\alpha = 90.000(12)$, $\beta = 99.242(12)$, $\gamma = 90.000(10)^\circ$, $V = 1352.2(3) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $\lambda(\text{Mo-K}\alpha) = 0.71073 \text{ \AA}$, $\mu = 0.077 \text{ mm}^{-3}$, $\rho = 1.269 \text{ g cm}^{-3}$, $F(000) = 544$, $T = 294(2) \text{ K}$. *Datensammlung und Auswertung:* ENRAF-CAD-4 Diffraktometer, ω - 2Θ -Scan, 2Θ -Bereich $2.40 - 23.97$, Scan-Breite $0.87 + 0.42 \tan \Theta$, es wurden 2219 Reflexe gemessen, davon 2126 unabhängige Reflexe (1750 Reflexe mit $I > 2\sigma I$). *Strukturanalyse und Verfeinerung:* Lösungen mit SHELXL93 konvergierte bei $R1[F^2] = 0.0361$, $wR2[F^2] = 0.0930$ für 2007 Daten ($I > 2\sigma I$) und $R1[F^2] = 0.0468$, $wR2[F^2] = 0.1024$ für alle Daten.

Röntgenkristallstruktur von 2,4,6-Triphenyl-4*H*-pyran (**74I**)

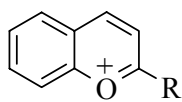
Kristallographische Daten: Empirische Formel: $C_{23}H_{17}O$, $M = 309.39 \text{ g mol}^{-1}$, rosa Block, Kristallgröße $0.37 \times 0.47 \times 0.53 \text{ mm}$, triklin, Raumgruppe $P1$, Elementarzelle: $a = 7.7295(10)$, $b = 10.732(2)$, $c = 11.319(4) \text{ \AA}$, $\alpha = 63.05(2)$, $\beta = 78.62(2)$, $\gamma = 83.545(15)^\circ$, $V = 820.2(3) \text{ \AA}^3$, $Z = 2$, $\lambda(\text{Mo-K}\alpha) = 0.71073 \text{ \AA}$, $\mu = 0.075 \text{ mm}^{-3}$, $\rho = 1.257 \text{ g cm}^{-3}$, $F(000) = 328$, $T = 294(2) \text{ K}$. *Datensammlung und Auswertung:* ENRAF-CAD-4 Diffraktometer, ω - 2θ -Scan, 2θ -Bereich $2.69 - 23.97$, Scan-Breite $0.91 + 0.63 \tan\theta$, es wurden 2767 Reflexe gemessen, davon 2552 unabhängige Reflexe (2007 Reflexe mit $I > 2\sigma I$). *Strukturanalyse und Verfeinerung:* Lösungen mit SHELXL93 konvergierte bei $R1[F^2] = 0.0424$, $wR2[F^2] = 0.1038$ für 2007 Daten ($I > 2\sigma I$) und $R1[F^2] = 0.0575$, $wR2[F^2] = 0.1145$ für alle Daten.

Röntgenkristallstruktur von 4,6,6-Triphenyl-hex-5-en-2-on (**147aa**)

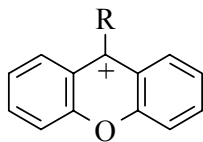
Kristallographische Daten: Empirische Formel: $C_{24}H_{22}O$, $M = 326.42 \text{ g mol}^{-1}$, farbloser Block, Kristallgröße $0.33 \times 0.47 \times 0.53 \text{ mm}$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/11$, Elementarzelle: $a = 11.4576(14)$, $b = 9.3508(24)$, $c = 17.5192(33) \text{ \AA}$, $\alpha = 90.00(0)$, $\beta = 90.086(13)$, $\gamma = 90.00(0)^\circ$, $V = 1877.0(6) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $\lambda(\text{Mo-K}\alpha) = 0.71073 \text{ \AA}$, $\mu = 0.069 \text{ mm}^{-3}$, $\rho = 1.155 \text{ g cm}^{-3}$, $F(000) = 696$, $T = 293(2) \text{ K}$. *Datensammlung und Auswertung:* ENRAF-CAD-4 Diffraktometer, ω - 2Θ -Scan, 2Θ -Bereich $2.47 - 23.97$, Scan-Breite $0.84 + 0.50 \tan \Theta$, es wurden 3494 Reflexe gemessen, davon 2919 unabhängige Reflexe (2107 Reflexe mit $I > 2\sigma I$). *Strukturanalyse und Verfeinerung:* Lösungen mit SHELXL93 konvergierte bei $R1[F^2] = 0.0452$, $wR2[F^2] = 0.0958$ für 2007 Daten ($I > 2\sigma I$) und $R1[F^2] = 0.0720$, $wR2[F^2] = 0.1101$ für alle Daten.

11.2 Formelanhang

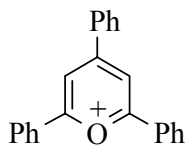
Kationen



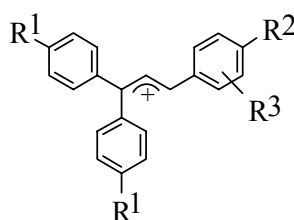
R = H **1**
 R = Ph **20a**
 R = An **20b**



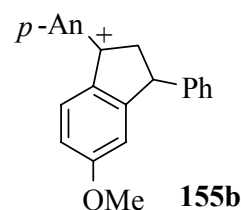
R = H **92a**
 R = Ph **92b**



118

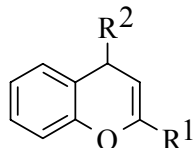


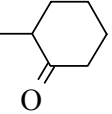
R ¹	R ²	R ³	
H	H	---	127a
H	H	Cr(CO) ₃	127a'
MeO	H	---	127b
Me ₂ N	H	---	127c
Me ₂ N	Me ₂ N	---	127d

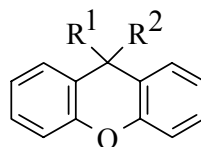


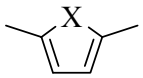
155b

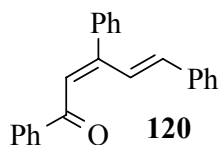
Reaktionsprodukte



R¹ = Ph R² = H **69a**
 R¹ = Ph R² = CH₂C(CH₃)=CH₂ **76a**
 R¹ = Ph R² =  **77**
 R¹ = Ph R² = CH₂COPh **78a**
 R¹ = Ph R² = CH=COPh **79a**
 R¹ = *p*-An R² = H **69b**
 R¹ = *p*-An R² = CH₂C(CH₃)=CH₂ **76b**
 R¹ = *p*-An R² = CH₂COPh **78b**
 R¹ = *p*-An R² = CH=COPh **79b**

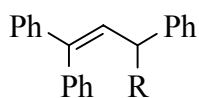


R¹ = H R² = H **93a**
 R¹ = H R² = CH₂CH=CH₂ **93b**
 R¹ = H R² = *trans*-CH=CHCH₃ **93c**
 R¹ = H R² = *cis*-CH=CHCH₃ **93d**
 R¹ = H R² = CH₂CHO **97a**
 R¹ = H R² = CH₂COCH₃ **97b**
 R¹ = Ph R² = H **108a**
 R¹ = Ph R² = CH₂CH=CH₂ **108b**
 R¹ = Ph R² = CH₂C(CH₃)=CH₂ **108c**
 R¹ = Ph R² = CH₂COPh **108d**
 R¹ = Ph R² = CH₂CHO **108e**
 R¹ = Ph R² = CH₂COCH₃ **108f**
 R¹ = Ph R² = C(CH₃)₂COCH₃ **108g**
 R¹ = Ph R² =  X = O **108h**
 X = S **108i**

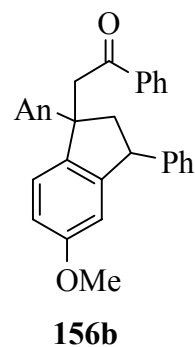
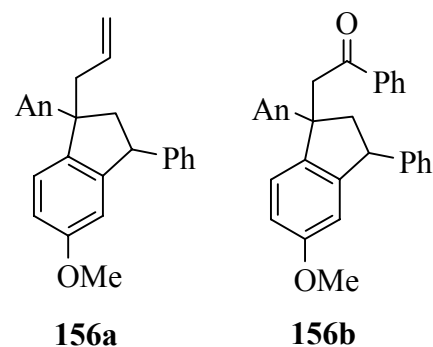
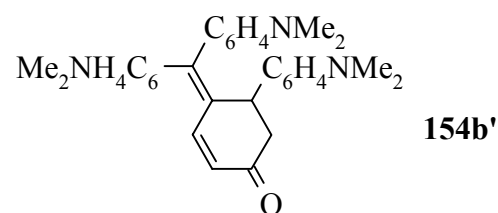
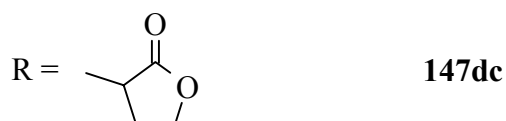
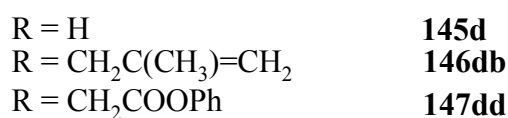
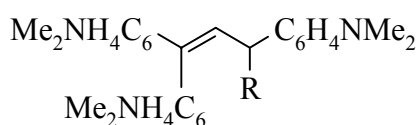
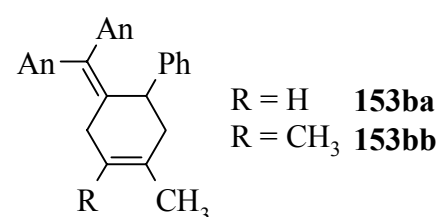
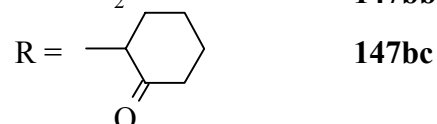
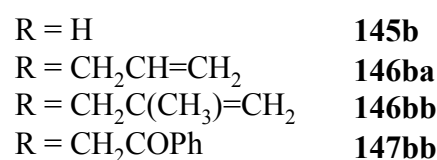
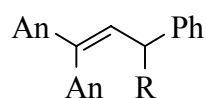
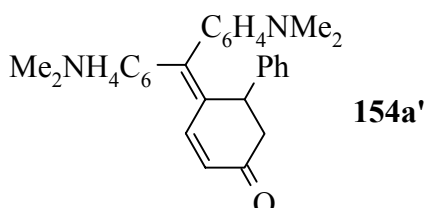
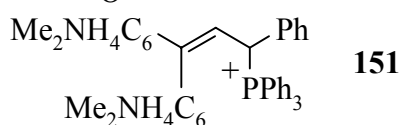
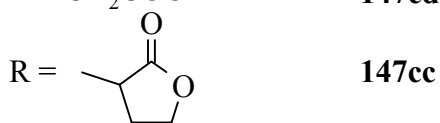
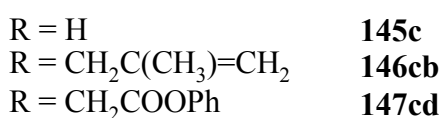
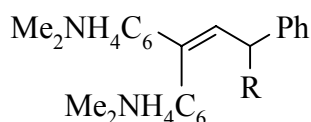
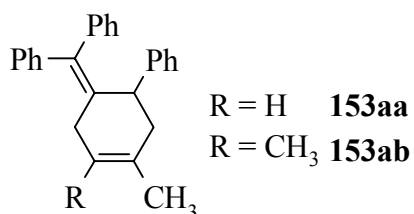
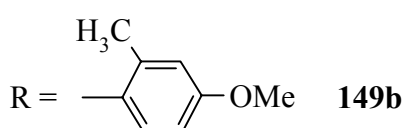
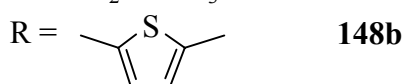


120

Reaktionsprodukte



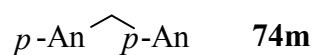
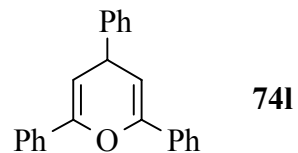
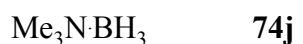
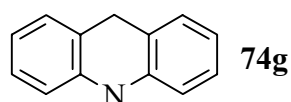
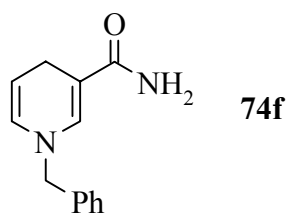
- R = H **145a**
 R = CH₂CH=CH₂ **146aa**
 R = CH₂C(CH₃)=CH₂ **146ab**
 R = CHC(CH₃)₂ **146ab'**
 R = CH₂COCH₃ **147aa**



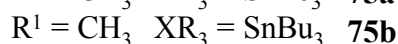
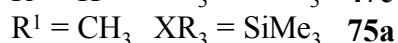
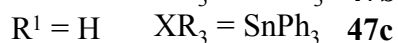
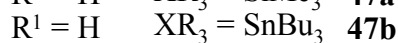
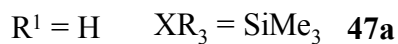
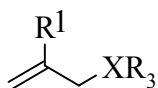
Nucleophile

Hydridendonatoren

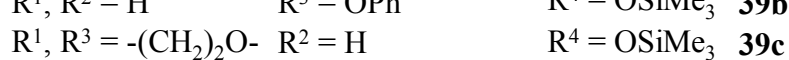
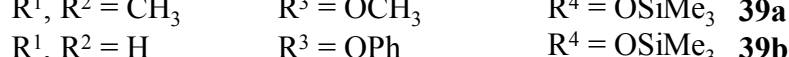
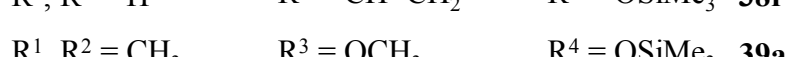
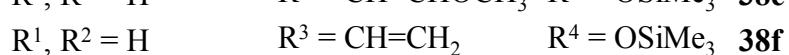
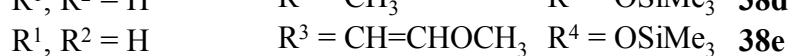
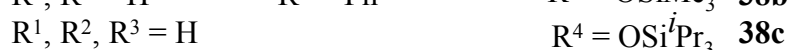
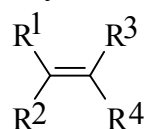
Bu ₃ SnH	74a
Bu ₃ SiH	74b
Ph ₃ SiH	74c
Ph ₃ SnH	74d
Et ₃ SiH	74e



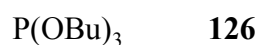
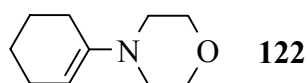
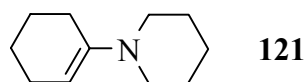
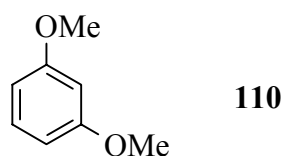
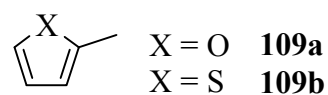
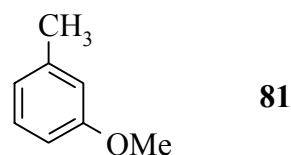
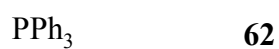
Allylsilane/-stannane



Silylenolether/Silylketenacetale



Sonstige



12 Literaturverzeichnis

- [¹] A. v. Baeyer, V. Villiger, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1901**, *34*, 2679 – 2698.
- [²] J. N. Collie, Th. Tickle, *J. Chem. Soc.* **1899**, *75*, 710 – 717.
- [³] A. G. Perkin, *J. Chem. Soc.* **1896**, *69*, 1439 – 1447.
- [⁴] C. Bülow, H. Wagner, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1901**, *34*, 1189 – 1210.
- [⁵] R. Willstätter, A. E. Everest, *Liebigs Ann. Chem.* **1913**, *401*, 189 – 232.
- [⁶] F. Kehrmann, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1899**, *32*, 2601 – 2611.
- [⁷] H. Mayr, M. Patz, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 990 – 1010; *Angew. Chem Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 938 – 957.
- [⁸] M. Nencki, N. Sieber, *J. Prakt. Chem.* **1881**, *23*, 537 – 546.
- [⁹] C. von Bülow, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1903**, *36*, 730 – 736.
- [¹⁰] H. Decker, Th. v. Fellenberg, *Liebigs Ann. Chem.* **1909**, *364*, 1 – 44.
- [¹¹] R. Willstätter, O. T. Schmidt, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1924**, *57*, 1945 – 1950.
- [¹²] R. Robinson, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1934**, *67 A*, 85 – 105.
- [¹³] P. Karrer, M. Seyhan, *Helv. Chim. Acta* **1950**, *33*, 2209 – 2210.
- [¹⁴] C. Czerney, H. Hartmann, *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)* **1991**, Band VII/Ea2, S. 30 – 41.
- [¹⁵] G. A. Iacobucci, J. G. Sweeny, *Tetrahedron* **1983**, *39*, 3005 – 3038.
- [¹⁶] O. Dangles, H. Elhajji, *Helv. Chim. Acta* **1994**, *77*, 1595 – 1610.
- [¹⁷] P. Czerney, G. Graness, E. Birckner, F. Vollmer, W. Rettig, *J. Photochem. Photobiol. A* **1995**, *89*, 31 – 36.
- [¹⁸] S. Maruyama, T. Kubota, K. Kojima, H. Tamura, M. Harada, Ger. Offen. 2,230,303 (28.XII, 1972), *Chem. Abstr.* **1973**, *79*, 414.
- [¹⁹] T. Kubota, K. Kojima, M. Ohta, Ger. Offen. 2,249,448 (26.IV, 1973), *Chem. Abstr.* **1974**, *80*, 406.
- [²⁰] F. Pina, M. J. Melo, M. Maestri, P. Pasaniti, N. Comaioni, V. Balzani, *Eur. J. Org. Chem.* **1999**, 3199 – 3207.
- [²¹] F. Pina, M. Maestri, V. Balzani, *Chem. Commun.* **1999**, 107 – 114.
- [²²] F. Pina, A. Roque, M. J. Melo, M. Maestri, L. Belladelli, B. Balzani, *Chem Eur. J.* **1998**, *4*, 1184 – 1191.
- [²³] F. Pina, M. H. Melo, M. Maestri, R. Ballardini, V. Balzani, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 5556 – 5561.
- [²⁴] C. Czerney, H. Hartmann, *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)* **1991**, Band VII/Ea2, S. 41 – 148.
- [²⁵] H. Decker, Th. v. Fellenberger, *Liebigs Ann. Chem.* **1907**, *356*, 281 – 342.

- [²⁶] G. Paal, *Z. Naturforsch. Teil B* **1974**, *29*, 389 – 392.
- [²⁷] S. V. Krivoun, A. I. Buryah, S. N. Baranov, *Khim. Geterotsykl. Soedin* **1973**, 1199 – 1201; *Chem. Abstr.* **1974**, *80*, 47774.
- [²⁸] R. Winzinger, S. Chatterjee, *Helv. Chim. Acta* **1952**, *35*, 316 – 329.
- [²⁹] R. Winzinger, H. v. Tobel, *Helv. Chim. Acta* **1957**, 1305 – 1310.
- [³⁰] E. T. Ostensen, *Acta Chem. Scand., Ser. B* **1975**, *29*, 1067 – 1070.
- [³¹] E. T. Ostensen, M. M. Mishrickey, *Acta Chem. Scand., Ser. B* **1975**, *29*, 1075 – 1078.
- [³²] M. M. Mishrickey, E. T. Ostensen, *Acta Chem. Scand., Ser. B* **1976**, *30*, 329 – 335.
- [³³] J. W. Clark-Lewis, R. W. Jemison, *Aust. J. Chem.* **1968**, *21*, 2247 – 2254.
- [³⁴] F. Bigi, G. Casiraghi, G. Casnati, G. Sartori, *J. Heterocycl. Chem.* **1981**, *18*, 1325 – 1328.
- [³⁵] P. Bouvier, J. Andrieux, D. Molho, *Tetrahedron Lett.* **1974**, 1033 – 1036.
- [³⁶] F. Kröhnke, K. Dickoré, *Chem. Ber.* **1959**, *29*, 46 – 62.
- [³⁷] E. T. Ostensen, *Acta Chem. Scand., Ser. B* **1975**, *29*, 787 – 790.
- [³⁸] L. Jurd, *J. Heterocycl. Chem.* **1981**, *26*, 2857 – 2862.
- [³⁹] H. Decker; Th. v. Fellenberger, *Liebigs Ann. Chem.* **1907**, *356*, 281 – 342.
- [⁴⁰] J. Irvine, P. Robinson, *J. Chem. Soc.* **1927**, *112*, 2089 – 2095.
- [⁴¹] F. Perkin, P. Robinson, M. Turner, *J. Chem. Soc.* **1908**, *93*, 1112 – 1116.
- [⁴²] P. Czerney, H. Hartmann, *J. Prakt. Chem.* **1983**, *325*, 161 – 164.
- [⁴³] H. Mayr, H. Lies, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [⁴⁴] R. Awartani, K. Sakizadeh, B. Gabrielsen, *J. Chem. Educ.* **1986**, *63*, 172 – 176.
- [⁴⁵] M. M. Elshafie, *J. Prakt. Chem.* **1982**, *324*, 149 – 154.
- [⁴⁶] A. R. Katritzky, P. Czerney, J. R. Levell, W. Du, *Eur. J. Org. Chem.* **1998**, 2623 – 2629.
- [⁴⁷] R. J. W. LeFèvre, *J. Chem. Soc.* **1929**, 2771 – 2771.
- [⁴⁸] R. A. McClelland, S. Gedge, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 5838 – 5848.
- [⁴⁹] P. Czerney, H. Hartmann, *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl) 4. Aufl.*, **1991**, Band VII/2Ea, S. 161 – 169.
- [⁵⁰] O. Martensson, C. H. Warren, *Acta Chem. Scand.* **1970**, *24*, 2745 – 2750.
- [⁵¹] A. Löwenbein, E. Pongracz, E. A. Spiess, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1924**, *57*, 1517 – 1526.
- [⁵²] A. V. Koblik, L. A. Murad'yan, E. S. Luk'yanov, S. M. Luk'yanov, *Russ. J. Org. Chem.* **1996**, *32*, 887 – 892.
- [⁵³] J. A. VanAllan, G. A. Reynolds, *J. Heterocycl. Chem.* **1972**, *9*, 669 – 672.
- [⁵⁴] R. L. Shirner, J. A. Shotton, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74*, 3622 – 3623.
- [⁵⁵] E. T. Ostensen, *Acta Chem. Scand., Ser. B*, **1975**, *29*, 927 – 931.

- [⁵⁶] H. Iwasaki, T. Kume, Y. Yamamoto, K. Akiba, *Tetrahedron Lett.* **1987**, 6355 – 6358.
- [⁵⁷] Y.-G. Lee, K. Ishimaru, K. Ohkata, K. Akiba, *J. Org. Chem.* **1991**, 56, 2058 – 2066.
- [⁵⁸] H. Iwasaki, K. Akiba, *Heterocycles* **1987**, 26, 2857 – 2860.
- [⁵⁹] K. Okhata, K. Ishimaru, Y. Lee, K. Akiba, *Chem. Lett.* **1990**, 1725 – 1728.
- [⁶⁰] R. Sutton, *J. Org. Chem.* **1972**, 37, 1069 – 1070.
- [⁶¹] P. L. Desbene, J. C. Cherton, *Tetrahedron* **1984**, 40, 3567 – 3577.
- [⁶²] K. Dimroth, H. Odenwälder, *Chem. Ber.* **1971**, 104, 2984 – 2994.
- [⁶³] L. Jurd, *Tetrahedron* **1975**, 31, 2884 – 2888.
- [⁶⁴] G. A. Reynolds, C. H. Chen, J. A. VanAllan, *J. Org. Chem.* **1979**, 44, 4456 – 4458.
- [⁶⁵] S. V. Krivun, O. F. Vosjanova, S. N. Baranov, *J. Org. Chem. USSR* **1972**, 42, 55 – 58.
- [⁶⁶] V. T. Abaev, I. V. Karsanov, Zh. Kh. Urtaeva, A. F. Blinokhvatov, A. A. Bumber, O. Yu. Okhlobystin, *J. Gen. Chem. USSR* **1990**, 60, 891 – 898.
- [⁶⁷] L. Reichel, H. W. Döring, *Liebigs Ann. Chem.* **1957**, 606, 137 – 148.
- [⁶⁸] H. Sonnenschein, E. Schmitz, W. Pritzkow, *Liebigs Ann. Chem.* **1990**, 277 – 279.
- [⁶⁹] J. W. Gramshaw, A. W. Johnson, T. J. King, *J. Chem. Soc.* **1958**, 4040 – 4049.
- [⁷⁰] P. Czerney, H. Hartmann, *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)* 4. Aufl. **1966**, Band VI/4, S. 190 – 205.
- [⁷¹] K. Freudenberg, K. Weinges, *Liebigs Ann. Chem.* **1954**, 590, 140 – 154.
- [⁷²] J. W. Clark-Lewis, M. I. Baig, *Aust. J. Chem.* **1971**, 24, 2581 – 2592.
- [⁷³] B. R. Brown, W. Cummings, *J. Chem. Soc.* **1958**, 4302 – 4305.
- [⁷⁴] G. A. Reynolds, J. A. VanAllan, *J. Org. Chem.* **1967**, 32, 3616 – 3618.
- [⁷⁵] T. Geoffrey, C. Bird, B. R. Brown, I. A. Stuart, A. W. R. Tyrrell, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* **1983**, 1831 – 1846.
- [⁷⁶] P. Bouvier, J. Andrieux, H. Cunha, D. Molho, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1977**, 1187 – 1194.
- [⁷⁷] L. Jurd, A. C. Waiss, *Tetrahedron* **1968**, 24, 2801 – 2808.
- [⁷⁸] M. M. Efstifeev, L. L. Pesheva, G. N. Dorofeyenko, *Zh. Obshch. Khim.* **1976**, 46, 1340.
- [⁷⁹] L. Jurd, *Tetrahedron* **1972**, 28, 493 – 504.
- [⁸⁰] D. W. Hill, R. R. Melhuish, *J. Chem. Soc.* **1935**, 1161 – 1166.
- [⁸¹] M. Meyer-Dayana, C. Deschamps-Vallet, D. Molho, *Tetrahedron Lett.* **1978**, 3359 – 3360.
- [⁸²] J. Andrieux, B. Bodo, H. Cunha, C. Deschamps-Vallet, M. Meyer-Dayana, D. Molho, *Bull. Chim. Soc. Fr.* **1976**, 1975 – 1982.
- [⁸³] L. Jurd, *Tetrahedron Lett.* **1963**, 1151 – 1153.
- [⁸⁴] C. Fichtner, *Diplomarbeit*, Technische Hochschule Darmstadt **1997**, Experimentalteil.
- [⁸⁵] A. Cornelson, St. v. Konstancki, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1896**, 29, 240 – 244.
- [⁸⁶] D. W. Hill, *J. Chem. Soc.* **1934**, 1255 – 1258.

- [⁸⁷] J. A. VanAllan, G. A. Reynolds, T. H. Regan, *J. Org. Chem.* **1967**, *32*, 1897 – 1899.
- [⁸⁸] C. Fichtner, *Diplomarbeit*, Technische Hochschule Darmstadt **1997**, Kap. 2.3 und dort zitierte Literatur.
- [⁸⁹] R. A. McClelland, D. P. Devine, *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 5656 – 5660.
- [⁹⁰] H. Ota, S. Akuta, Y. Osijima, *Nippon Shkuchim Kogyo Gakhi-Shi* **1980**, *27*, 81 – 87.
- [⁹¹] L. Jurd, *J. Org. Chem.* **1963**, *28*, 987 – 991.
- [⁹²] E. Sondheimer, *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *75*, 1507 – 1508.
- [⁹³] K. A. Harper, B. V. Chandler, *Aust. J. Chem.* **1967**, *20*, 731 – 736.
- [⁹⁴] E. Nilson, *Acta Chem. Scand.* **1967**, *21*, 1942 – 1949.
- [⁹⁵] G. Canalini, I. Degani, R. Fochi, G. Spunta, *Ann. Chim. (Rome)*, **1967**, *57*, 1045 – 1072.
- [⁹⁶] K. A. Harper, *J. Appl. Biotechnol.* **1973**, *23*, 261 – 265.
- [⁹⁷] M. M. Evstivfeev, L. L. Pischtscheva, G. N. Dorofeyenko, *Zh. Obshch. Khim. Engl. Ed.* **1976**, *46*, 1320 – 1325.
- [⁹⁸] H. Mayr, R. Schneider, C. Schade, J. Bartl, R. Bederke, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 4446 – 4454.
- [⁹⁹] R. Schneider, H. Mayr, P. H. Plesch, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1987**, *91*, 1369 – 1374.
- [¹⁰⁰] H. Mayr, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, Publikation in Vorbereitung.
- [¹⁰¹] H. Mayr, M. Patz, M. F. Gotta, A. R. Ofial, *Pure Appl. Chem.* **1998**, *70*, 1993 – 2000.
- [¹⁰²] M. Patz, H. Mayr, J. Maruta, S. Fukuzumi, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1225 – 1227.
- [¹⁰³] C. J. Cramer, G. D. Hawkins, G. C. Lynch, D. J. Giesen, I. Rossi, J. W. Storer, D. G. Truhlar, D. A. Liotard, AMSOL-version 5.0, Quantum Chemistry Program Exchange Program 606, based in part on AMPAC-version 2.1 by D. A. Liotard, E. F. Healy, J. M. Ruiz, M. J. S. Dewar.
- [¹⁰⁴] S. G. Lias, J. E. Bartmess, J. F. Liebman, J. L. Holmes, R. D. Levin, W. G. Mallard, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1988**, *17*, Supplement 1.
- [¹⁰⁵] H. Mayr, O. Kuhn, M. F. Gotta, M. Patz, *J. Phys. Org. Chem.* **1998**, *11*, 642 – 654.
- [¹⁰⁶] R. Lucius, mündliche Mitteilung.
- [¹⁰⁷] M. F. Gotta, H. Mayr, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 9769 – 9775.
- [¹⁰⁸] I. Degani, R. Fochi, G. Spunta, *Boll. Sci. Fac. Chim. Ind. Bologna* **1965**, *23*, 243 – 244.
- [¹⁰⁹] G. Canalini, I. Degani, R. Fochi, G. Spunta, *Ann. Chim. (Rome)* **1967**, *57*, 1045 – 1072.

- [¹¹⁰] A. v. Baeyer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1881**, 4, 558 – 597.
- [¹¹¹] *Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie*, Band 23, 408 – 415, Verlag Chemie, Weinheim **1983**.
- [¹¹²] *Rodd's Chemistry of Carbon Compounds*, Teil IVE, S. 304 – 334, Elsevier, Amsterdam **1977**.
- [¹¹³] *Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology*, Vol. 24, S. 662 – 677, J. Wiley and Sons, New York **1984**.
- [¹¹⁴] E. M. Arnett, L. G. Whitesell, J.-P. Cheng, E. Marchot, *Tetrahedron Lett.* **1988**, 29, 1507 – 1508.
- [¹¹⁵] C. B. Reese, H. T. Sarafinowska, G. Zappia, *Tetrahedron Lett.* **1986**, 27, 2291 – 2294.
- [¹¹⁶] A. Liguori, G. Sindona, N. Uccella, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II* **1988**, 1661 – 1665.
- [¹¹⁷] M. Nógrádi, *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl) 4. Aufl.*, **1992**, Band E7b Hetarene II, S. 26 – 44.
- [¹¹⁸] M. Nógrádi, *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl) 4. Aufl.*, **1992**, Band E7b Hetarene II, S. 45 – 55.
- [¹¹⁹] S. M. Luk'yanov, L. N. Etmetchenko, G. N. Dorofeenko, *J. Org. Chem. USSR* **1978**, 14, 367 – 369.
- [¹²⁰] K. Ishikawa, K. Akiba, N. Inamoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1978**, 51, 2684 – 2689.
- [¹²¹] A. P. ter Borg, H. R. Gersmann, A. F. Bickel, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1966**, 85, 899 – 918.
- [¹²²] B. Taljaard, A. Goosen, C. W. McClelland, *S. Afr. J. Chem.* **1987**, 40, 139 – 145.
- [¹²³] W. Bonthorne, C. H. Reid, *J. Chem. Soc.* **1959**, 2773 – 2779.
- [¹²⁴] G. A. Olah, G. Salem, J. S. Staral, T.-L. Ho, *J. Org. Chem.* **1978**, 43, 173 – 175.
- [¹²⁵] M. R. Valentino, M. K. Boyd, *J. Org. Chem.* **1993**, 58, 5826 – 5831.
- [¹²⁶] M. Hori, T. Kataoka, Y. Asahi, E. Mizuta, *Chem. Pharm. Bull.* **1973**, 21, 1415 – 1420.
- [¹²⁷] M. Hori, T. Kataoka, Y. Asahi, M. Eji, *Chem. Pharm. Bull.* **1973**, 21, 1318 – 1323.
- [¹²⁸] M. Gomberg, L. H. Cone, *Liebigs Ann. Chem.* **1909**, 370, 142 – 209.
- [¹²⁹] H. S. Kasmai, H. W. Whitlock, *J. Org. Chem.* **1972**, 37, 2131 – 2135.
- [¹³⁰] H. W. Whitlock, *Tetrahedron Lett.* **1931**, 593 – 595.
- [¹³¹] H. Decker, P. Becker, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1913**, 43, 939 – 978.
- [¹³²] H. R. Hensel, *Liebigs Ann. Chem.* **1958**, 311, 97 – 104.
- [¹³³] M. Hori, T. Kataoka, H. Shimizu, C. F. Hsu, Y. Hasegawa, N. Eyama, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* **1988**, 2271 – 2273.
- [¹³⁴] E. M. Arnett, S. Venimadhavan, *J. Org. Chem.* **1991**, 53, 2742 – 2745.
- [¹³⁵] E. M. Arnett, S. Venimadhavan, K. Amarnath, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 5598 – 5302.

- [¹³⁶] G. E. Ivanov, G. V. Pavlyuk, B. T. Kaminskii, *J. Org. Chem. USSR* **1982**, *18*, 1753.
- [¹³⁷] G. E. Ivanov, G. V. Pavlyuk, A. V. Turov, M. K. Ryzhakov, *J. Org. Chem. USSR* **1983**, *22*, 752 – 755.
- [¹³⁸] G. E. Ivanov, G. V. Pavlyuk, *J. Gen. Chem. USSR* **1987**, *57*, 1008 – 1011.
- [¹³⁹] K. L. Handoo, A. Kaul, *Ind. J. Chem.* **1990**, 274 – 273.
- [¹⁴⁰] K. L. Handoo, A. Kaul, *Ind. J. Chem.* **1988**, 1 – 2.
- [¹⁴¹] K. Akiba, K. Ishikawa, N. Inamoto, *Synthesis* **1977**, 832 – 834.
- [¹⁴²] S. V. Krivun, O. F. Voziyanova, S. N. Baranov, *J. Gen. Chem. USSR* **1973**, *43*, 87 – 90.
- [¹⁴³] E. M. Arnett, K. Amarnath, N. G. Harvey, S. Venimadhavan, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 7343 – 7353.
- [¹⁴⁴] E. M. Arnett, K. Amarnath, N. G. Harvey, S. Venimadhavan, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 221 – 229.
- [¹⁴⁵] F. A. Carey, H. S. Temper, *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, *90*, 2578 – 2582.
- [¹⁴⁶] R. K. M. Pillai, P. Naiksatam, F. Johnson, R. Rajagopalan, P. C. Watts, R. Cricchio, S. Borrás, *J. Org. Chem.* **1983**, *51*, 717 – 723.
- [¹⁴⁷] J. W. Bunting, M. M. Conn, *Can. J. Chem.* **1990**, *38*, 537 – 542.
- [¹⁴⁸] J.-P. Cheng, Y. Lu, *J. Phys. Org. Chem.* **1997**, *10*, 577 – 584.
- [¹⁴⁹] J.-P. Cheng, Y. Lu, X. Zhu, L. Mu, *J. Org. Chem.* **1998**, *33*, 3108 – 3114.
- [¹⁵⁰] J. W. Bunting, *Bioorg. Chem.* **1991**, *19*, 456 – 491.
- [¹⁵¹] R. A. McClelland, N. Banait, S. Steenken, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 2929 – 2935.
- [¹⁵²] R. A. McClelland, V. M. Kanagasabapathy, S. Steenken, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 6913 – 6914.
- [¹⁵³] V. A. Izmail'skii, G. I. Ivanov, Y. A. Davidovskaya, *J. Gen. Chem. USSR* **1973**, *43*, 2488 – 2490.
- [¹⁵⁴] M. Gotta, *Dissertation*, Ludwig-Maximilians-Universität München **1999**.
- [¹⁵⁵] D. Bethell, P. N. Clare, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II* **1972**, 1464 – 1471.
- [¹⁵⁶] E. M. Arnett, K. Amarnath, N. G. Harvey, J. P. Cheng, *Science* **1990**, *247*, 423 – 430.
- [¹⁵⁷] N. C. Deno, W. L. Evans, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 5804 – 5807.
- [¹⁵⁸] E. M. Arnett, R. A. Flowers, R. T. Ludwig, A. E. Meekhof, S. A. Walek, *J. Phys. Org. Chem.* **1997**, *10*, 499 – 513.
- [¹⁵⁹] E. M. Arnett, K. Amarnath, N. G. Harvey, J.-P. Cheng, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 344 – 355.
- [¹⁶⁰] E. M. Arnett, K. Amarnath, S. Venimadhavan, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 3593 – 3596.
- [¹⁶¹] X.-M. Zhang, J. W. Bruno, E. Enyinnaya, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 4671 – 4678.
- [¹⁶²] J.-P. Cheng, K. L. Handoo, V. D. Parker, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 2655 – 2660.

- [¹⁶³] M. Wada, K. Kirishima, Y. Oki, M. Miyamoto, M. Asahara, T. Erabi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1999**, *72*, 779 – 785.
- [¹⁶⁴] R. E. Minto, P. K. Das, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 8858 – 8866.
- [¹⁶⁵] E. M. Arnett, R. A. Flowers, a. E. Meekhof, L. Miller, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 12603 – 12604.
- [¹⁶⁶] W. T. Bowie, M. R. Feldman, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 4721 – 4726.
- [¹⁶⁷] H. Mayr, M. Hartnagel, K. Grimm, *Liebigs Ann./Recueil* **1997**, 55 – 69.
- [¹⁶⁸] A. v. Baeyer, J. Piccard, *Liebigs Ann. Chem.* **1911**, *384*, 208 – 224.
- [¹⁶⁹] A. v. Baeyer, J. Piccard, *Liebigs Ann. Chem.* **1915**, *407*, 332 – 369.
- [¹⁷⁰] W. Dilthey, *J. Prakt. Chem.* **1916**, *94*, 53 – 76.
- [¹⁷¹] F. Klages, H. Träger, *Chem. Ber.* **1953**, *86*, 1327 – 1330.
- [¹⁷²] W. Schroth, A. Balaban, *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl) 4. Aufl.* **1994**, Band E7b Hetarene II, S. 764.
- [¹⁷³] A. T. Balaban, A. Dinulescu, G. N. Dorofeenko, G W. Fischer, A. V. Koblik, V. V. Mezheritskii, W. Schroth, *Adv. Heterocycl. Chem.* **1982**, *Suppl. 2*, 215 – 219.
- [¹⁷⁴] W. Schroth, A. Balaban, *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl) 4. Aufl.* **1994**, Band E7b Hetarene II, S. 755 – 963.
- [¹⁷⁵] A. T. Balaban, W. Schroth, G. Fischer, *Adv. Heterocycl. Chem.* **1969**, *10*, 241 – 326.
- [¹⁷⁶] W. Schroth, G. Fischer, *Z. Chem.* **1964**, 281 – 292.
- [¹⁷⁷] A. T. Balaban, A. Dinulescu, G. N. Dorofeenko, G W. Fischer, A. V. Koblik, V. V. Mezheritskii, W. Schroth, *Adv. Heterocycl. Chem.* **1982**, *Suppl. 2*, 215 – 219.
- [¹⁷⁸] W. Schroth, A. Balaban, *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl) 4. Aufl.* **1994**, Band E7b Hetarene II, S. 8 – 30.
- [¹⁷⁹] R. Awartani, K. Sakizadeh, B. Gabrielsen, *J. Chem. Ed.* **1986**, *63*, 172 – 176.
- [¹⁸⁰] R. Lombard, J.-P. Stephan, *Bull. Chem. Soc. Fr.* **1958**, 1458-1462.
- [¹⁸¹] W. Schroth, A. Balaban, *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl) 4. Aufl.* **1994**, Band E7b Hetarene II, S. 755 – 963.
- [¹⁸²] A. T. Balaban, A. Dinulescu, G. N. Dorofeenko, G W. Fischer, A. V. Koblik, V. V. Mezheritskii, W. Schroth, *Adv. Heterocycl. Chem.* **1982**, *Suppl. 2*, Pyrylium Salts, Synthesis, Reactions, and Physical Properties.
- [¹⁸³] J. Kuthan, *Adv. Heterocycl. Chem.* **1983**, *34*, 145 – 303.
- [¹⁸⁴] E. T. Ostensen, M. M. Mishrikey, *Acta Chem. Scand., Ser. B* **1976**, *30*, 635 – 639.
- [¹⁸⁵] T. S. Balaban, A. T. Balaban, *Tetrahedron Lett.* **1987**, *28*, 1341 – 1344.
- [¹⁸⁶] R. Beddoes, D. Heyes, R. S. Menon, C. I. F. Watt, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II* **1996**, 307 – 319.

- [¹⁸⁷] E. T. Ostensen, A. A.-A. Abdallah, S. H. Skaare, M. M. Mishrickey, *Acta Chem. Scand., Ser B*, **1977**, *31*, 496 – 500.
- [¹⁸⁸] G. N. Dorofeenko, V. V. Mezheritskii, A. L. Vasserman, *Khim. Geterotsikl. Soedin.* **1974**, 570; *Chem. Abstr.* **1974**, *82*, 49516.
- [¹⁸⁹] G. Märkl, F. Lieb, A. Merz, *Angew. Chem.* **1967**, *79*, 947 – 948.
- [¹⁹⁰] A. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 2733 – 2737.
- [¹⁹¹] F. D. Savea, G. R. Olin, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 299 – 303.
- [¹⁹²] K. Okada, K. Hisamitsu, T. Mukai, *Tetrahedron Lett.* **1981**, *22*, 1251 – 1254.
- [¹⁹³] Y. Kuriyama, T. Arai, H. Sakuragi, K. Tokumaru, *Chem. Lett.* **1988**, 1193 – 1196.
- [¹⁹⁴] A. R. Katritzky, C. E. Leahy, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II* **1984**, 867 – 873.
- [¹⁹⁵] A. R. Katritzky, R. H. Manzo, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II* **1981**, 571 – 575.
- [¹⁹⁶] a) G. Lang, *Dissertation*, Ludwig-Maximilians-Universität München, **1998**;
b) L. Schappele, *Dissertation*, Ludwig-Maximilians-Universität München, in Vorbereitung.
- [¹⁹⁷] R. Lucius, *Dissertation*, Ludwig-Maximilians-Universität München, **2001**.
- [¹⁹⁸] O. Diels, K. Alder, *Liebigs Ann. Chem.* **1928**, *460*, 98 – 125.
- [¹⁹⁹] I. Fleming, *Grenzorbitale und Reaktionen organischer Verbindungen*, VCH-Verlag, Weinheim, **1990**.
- [²⁰⁰] J. Sauer, R. Sustmann, *Angew. Chem.* **1980**, *92*, 773 – 801; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1980**, *92*, 779 – 807.
- [²⁰¹] Allgemeine Lehrbücher der Organischen Chemie
- [²⁰²] H. Mayr, M. Hartnagel, *Liebigs Ann. Chem.* **1996**, 2015 – 2018.
- [²⁰³] N. C. Deno, H. G. Richey, J. D. Hodge, M. J. Wisotsky, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84*, 1489 – 1499.
- [²⁰⁴] N. C. Deno, N. Friedman, J. D. Hodge, J. J. Houser, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 2991 – 2995.
- [²⁰⁵] G. A. Olah, M. B. Comisarov, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 5682 – 5683.
- [²⁰⁶] G. A. Olah, P. R. Clifford, Y. Halpern, R. G. Johanson, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 4219 – 4222.
- [²⁰⁷] G. A. Olah, G. Liang, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 6434 – 6441.
- [²⁰⁸] G. A. Olah, R. J. Spear, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 1539 – 1546.
- [²⁰⁹] J. Tsuji, *Organic synthesis with palladium compounds*, Springer-Verlag, Berlin **1980**.
- [²¹⁰] H. Schmidt, R. Wizinger, *Liebigs Ann. Chem.* **1959**, *623*, 204 – 216.
- [²¹¹] L. Brandsma, *Studies in Organic Chemistry 34, Preparative Acetylenic Chemistry*, Elsevier **1988**, Kap. 2.10, S. 92 (für prakt. Vorgehen).

- [²¹²] R. W. Guthrie, G. L. Kaplan, F. A. Mennona, J. W. Tilley, R. W. Kierstead, J. G. Mullin, R. A. LeMahieu, S. Zawoiski, M. O'Donnell, H. Crowley, B. Yaremkon, A. F. Welton, *J. Med. Chem.* **1989**, *32*, 1820 – 1835 (Reaktionstemperatur).
- [²¹³] S. Nakatsuji, K. Nakashima, M. Iyoda, S. Akiyama, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1988**, *61*, 2253 – 2255 (Aufarbeitung).
- [²¹⁴] G. F. Hennion, B. R. Fleck, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 3253 – 3258.
- [²¹⁵] W. T. Colwell, J. H. Lange, D. W. Henry, *J. Med. Chem.* **1968**, *11*, 749 – 752.
- [²¹⁶] G. J. Dawson, J. M. J. Williams, S. J. Coote, *Tetrahedron Asymmetrie* **1995**, *6*, 2535 – 2546.
- [²¹⁷] C. U. Pittman, W.G.Miller, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 2947 – 2956.
- [²¹⁸] K. Ziegler, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1921**, *54*, 3003 – 3009.
- [²¹⁹] T. J. J. Müller, M. Ansorge, *Chem. Ber.* **1997**, *130*, 1135 – 1139.
- [²²⁰] C. A. L. Mahaffy, P. L. Pauson, *Inorg. Synth.* **1979**, *19*, 154 – 158.
- [²²¹] T. J. J. Müller, M. Ansorge, K. Polborn, *Organometallics* **1999**, *18*, 3690 – 3701 (Enon).
- [²²²] V. Kh. Grif, V. M. Nikitchenko, V. F. Lavrushin, *J. Org. Chem. USSR* **1978**, *14*, 1197 – 1202.
- [²²³] K. Hess, W. Weltzien, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1921**, *54*, 2511 – 2521.
- [²²⁴] K. H. Meyer, K. Schuster, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1922**, *55*, 819 – 823.
- [²²⁵] R. Skowronski, W. Chodkiewicz, P. Cadiot, *Bull. Chim. Soc. Fr.* **1967**, 4235 – 4243.
- [²²⁶] *Organikum*, Dt. Verlag der Wissenschaften, *18. Aufl.* **1993**, S. 452.
- [²²⁷] A. Lüttringhaus, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1934**, *67*, 1602 – 1603.
- [²²⁸] P. R. Auburn, P. B. Mackenzie, B. Bosnich, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 2033 – 2046.
- [²²⁹] K. Ziegler, K. Richter, B. Schnell, *Liebigs Ann. Chem.* **1925**, *443*, 161 – 180.
- [²³⁰] U. Lienhard, H.-P. Fahrni, M. Neuenschwander, *Helv. Chim. Acta* **1978**, *61*, 1609 – 1621.
- [²³¹] M. Matsui, A. Oji, K. Hiramatsu, K. Shibata, H. Muramatsu, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II* **1992**, 201 – 206.
- [²³²] C. Jolivet, C. Rivalle, E. Bisagni, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II* **1995**, 511 – 515.
- [²³³] H. Gilman, E. A. Zoellner, W. M. Selby, *J. Am. Chem. Soc.* **1933**, *55*, 1252 – 1257.
- [²³⁴] C. Dufraisse, A. Étienne, B. Goffinet, *C. R. Hebd. Seances Acad. Sci.* **1952**, *235*, 1349 – 1352.
- [²³⁵] M. Gotta, mündliche Mitteilung.
- [²³⁶] H. Mayr, G. Hagen-Bartl, in *Encyclopedia of Reagents for Organic Reactions*, L. A. Paquett, Wiley-Verlag, New York **1995**, *Vol. 8*, 5552 – 5554.

- [²³⁷] H. Mayr, W. Striepe, *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 2995 – 2998.
- [²³⁸] J. Burfeindt, M. Patz, M. Müller, H. Mayr, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 3620 – 3634.
- [²³⁹] H. Brockmann, H. Schodder, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1941**, *74*, 73 – 78.
- [²⁴⁰] D. D. Perrin, W. L. F. Armarego, D. R. Perrin, *Purification of Laboratory Chemicals*, 2. Aufl., Pergamon Press, Oxford, **1980**.
- [²⁴¹] a) D. Ostovic, I.-S. Han Lee, R. M. G. Roberts, M. M. Kreevoy, *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 4206 – 4211; b) J. W. Bunting, S. Sindhuatmadja, *J. Org. Chem.* **1980**, *45*, 5411 – 5413; c) D. Mauzerall, F. H. Westheimer, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 2261 – 2264; d) A. Brown, H. F. Fisher, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 5682 – 5688.
- [²⁴²] a) G. Hagen, H. Mayr, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 4954 – 4961; b) W. T. Schwartz, H. W. Post, *J. Organomet. Chem.* **1964**, 357 – 360.
- [²⁴³] a) *Organikum*, Dt. Verlag der Wissenschaften, 18. Aufl. **1993**, S. 392; b) E. Benzig, *Angew. Chem.* **1959**, *71*, 531; c) R. Carlson, A. Nilsson, M. Stömquist, *Acta Chem. Scand., Ser. B* **1983**, *37*, 7 – 13.
- [²⁴⁴] G. M. Rubottom, J. M. Gruber, R. Marrero, H. D. Juve, C. W. Kim, *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 4940 – 4944.
- [²⁴⁵] a) E. W. Colvin, *Silicon Reagents in Organic Synthesis*, Academic Press, London **1988**, S. 99 – 117; b) K. Ishihara, T. Maruyama, M. Mouri, Q. Gao, K. Furuta, H. Yamamoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1993**, *66*, 3483 – 3491; c) C. Ainsworth, F. Chen, Y.-N. Kuo, *J. Organomet. Chem.* **1972**, *46*, 59 – 71.
- [²⁴⁶] J. Burfeindt, *Diplomarbeit*, Technische Hochschule Darmstadt, **1996**.
- [²⁴⁷] K. Irie, K. Wanatabe, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1980**, *53*, 1366 – 1371.
- [²⁴⁸] E. Maccarone, G. Cuffari, A. Passerini, F. Raymo, *J. Chem. Res. (S)* **1991**, 240 – 241; *J. Chem. Res. (M)* **1991**, 2401 – 2413.
- [²⁴⁹] E. Maccarone, P. Dugo, B. Fallico, A. Passerini, *J. Chem. Res. (S)* **1994**, 468 – 469; *J. Chem. Res. (M)* **1994**, 2701 – 2723.
- [²⁵⁰] M. Gruner, H. Hartmann, P. Czerney, *J. Prakt. Chem.* **1990**, *332*, 461 – 469.
- [²⁵¹] R. Matsushima, H. Mizuno, A. Kajiura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1994**, *67*, 1762 – 1764.
- [²⁵²] R. Spilker, H.-Gr. Grützmaker, *Org. Mass. Spectrom.* **1989**, *24*, 47 – 54.
- [²⁵³] E. Drad, G. Gatti, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 5472 – 5476.
- [²⁵⁴] O. Convert, J.-P. LeRoux, P.-L. Desbene, A. Defoin, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1975**, 2023 – 2025
- [²⁵⁵] H. Wittmann, G. Möller, E. Ziegler, *Monatsh. Chemie* **1966**, *97*, 1207 – 1216.
- [²⁵⁶] A. G. Davies, R. V. Foster, R. Nery, *J. Chem. Soc.* **1954**, 2204 – 2209.
- [²⁵⁷] M. F. Clifton, D. J. Fenick, S. M. Gasper, D. E. Falvey, M. K. Boyd, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 8023 – 8029.
- [²⁵⁸] F. Ullman, G. Engi, *Chem. Ber.* **1904**, *37*, 2367 – 2374.

-
-
- [²⁵⁹] T. W. Lewis, E. N. Duesler, R. B. Kress, D. Y. Curtin, I. C. Paul, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 4659 – 4664.
- [²⁶⁰] A. R. Katritzky, R. T. C. Brownlee, C. Musumarra, *Tetrahedron* **1980**, *30*, 1643 – 1647.
- [²⁶¹] O. F. Beumel, R. F. Harris, *J. Org. Chem.* **1964**, *24*, 1872 – 1876.
- [²⁶²] D. P. Provencal, J. W. Leahy, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 5496 – 5498
- [²⁶³] Y. Shigemasa, H. Oikawa, S. Ohrai, H. Sashiwa, H. Saimoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1992**, *65*, 2594 – 2598.
- [²⁶⁴] Z. Hou, Y. Fujiwara, T. Jintoku, N. Mine, K. Yokoo, H. Taniguchi, *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 3524 - 3528.
- [²⁶⁵] K. Saito, Y. Horie, T. Mukai, T. Toda, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *58*, 3118 – 3124.
- [²⁶⁶] R. Boyce, W. S. Murphy, K. P. Klein, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* **1972**, 1292 – 1295.
- [²⁶⁷] H. G. Richey, L. E. Rennie, A. S. Kushner, J. M. Richey, J. C. Philips, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 4017 – 4019.
- [²⁶⁸] J. P. Guthrie, J. Cossar, A. Klym, *Can. J. Chem.* **1987**, *65*, 2154 – 2159.
- [²⁶⁹] K. Hayamizu, M. Yanagisawa, T. Ishii, A. Yabe, O. Yamamoto, M. Nakayama, A. Hayashi, *Magn. Reson. Chem.* **1989**, *27*, 899 – 904.
- [²⁷⁰] E. Solcaniova, S. Toma, *Org. Magn. Reson.* **1980**, *14*, 138 – 140.
- [²⁷¹] A. Salzer, A. Hafner, *Helv. Chim. Acta* **1983**, *66*, 1774 – 1785.
- [²⁷²] G. A. Gray, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 7726 – 7742.