

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

**Kinetische Untersuchungen zur Nucleophilie
stabilisierter Carbanionen**

Dipl.-Ing. Roland Lucius

aus

Darmstadt

2001

Erklärung

Diese Dissertation wurde im Sinne von § 13 Abs. 3 bzw. 4 der Promotionsordnung vom 29. Januar 1988 von Professor Dr. H. Mayr betreut.

Ehrenwörtliche Versicherung

Diese Dissertation wurde selbständig, ohne unerlaubte Hilfe erarbeitet.

München, am 15.02.2001



Dissertation eingereicht am 15.02.2001

1. Gutachter Prof. Dr. H. Mayr

2. Gutachter Prof. Dr. R. Knorr

Mündliche Prüfung am 23.03.2001

Für meine Eltern

Herrn Prof. Dr. H. Mayr danke ich sehr herzlich für die interessante Themenstellung, für die gewährte Freiheit bei der Ausgestaltung der Arbeit, die angenehmen Arbeitsbedingungen und das in vielen Diskussionen gezeigte Interesse.

Herrn C. Schlierf danke ich für die sehr gute Zusammenarbeit und die wertvolle Unterstützung bei den experimentellen Arbeiten. Für interessante Diskussionen danke ich Herrn Priv.-Doz. Dr. Thomas J. J. Müller.

Allen ehemaligen und derzeitigen Mitarbeitern des AK Prof. Mayr gilt mein Dank für die gute Zusammenarbeit, die stete Hilfsbereitschaft und das angenehme Arbeitsklima. Herrn Dr. H. Schimmel danke ich für die kritische Durchsicht dieser Arbeit.

Mein Dank gilt auch den analytischen Abteilungen der LMU München. Besonders danke ich Herrn Dr. K. Polborn für die Anfertigung der Kristallstrukturanalysen und Frau Dipl.-Chem. C. Krämer für die Durchführung der Cyclovoltammetriemessungen.

Teile dieser Arbeit sind bereits publiziert:

R. Lucius, H. Mayr, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 2086-2089.

Konstante Selektivitätsbeziehungen bei Additionsreaktionen von Carbanionen

Im Text bezeichnen hochgestellte arabische Ziffern in eckigen Klammern Literaturhinweise; Nummern von Verbindungen und Strukturen sind fett gedruckt. Im experimentellen Teil entsprechen RLU..., slie..., MD..., RM..., Lit... und Gat... den jeweiligen Versuchsnummern im Laborjournal.

Abkürzungen:

An	<i>p</i> -Methoxyphenyl
<i>n</i> Bu	<i>n</i> -Butyl
<i>t</i> Bu	<i>tert</i> -Butyl
DMF	Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
E	Elektrophil
<i>E</i>	Elektrophilieparameter
<i>E</i> _{ox}	Oxidationspotential
<i>E</i> _{red}	Reduktionspotential
Et	Ethyl
Me	Methyl
<i>N</i>	Nucleophilieparameter
Nu	Nucleophil
Ph	Phenyl
<i>s</i>	nucleophilspezifischer Steigungsparameter
Tol	<i>p</i> -Methylphenyl

Inhaltsverzeichnis

0	Zusammenfassung	1
1	Einleitung	8
2	Aufgabenstellung	12
3	Auswahl und Synthese geeigneter Elektrophil- und Nucleophil-Klassen	14
3.1	Auswahl der untersuchten Elektrophile	14
3.1.1	Synthese der hochstabilisierten Benzhydrylkationen	16
3.1.2	Synthese der Chinonmethide	18
3.1.3	Synthese der Benzylidenmalonsäurediethylester	24
3.2	Auswahl der Carbanionen, des Lösungsmittels und der Gegenionen	25
3.2.1	Auswahl der Carbanionen	25
3.2.2	Auswahl des Lösungsmittels und der eingesetzten Gegenionen	27
3.2.3	Darstellung von Kaliumsalzen CH-acider Verbindungen	28
3.2.4	Darstellung von Tetra- <i>n</i> -butylammoniumsalzen CH-acider Verbindungen	37
4	Reaktionen der Carbanionen mit Elektrophilen	40
4.1	Reaktionsprodukte aus Chinonmethiden und Carbanionen	40
4.2	Reaktionsprodukte aus Benzylidenmalonsäurediethylestern und dem Carbanion von Malonsäurediethylester	44
4.3	Reaktionsprodukte aus Benzhydrylkationen und Carbanionen	45
5	Kinetische Messungen	50
5.1	Messmethode	50
5.2	Kinetische Untersuchung der Reaktionen mit Chinonmethiden	50
5.2.1	Absorptions-Zeit-Verlauf	50
5.2.2	Mechanismus der Additionsreaktion	55
5.2.3	Auswertung der kinetischen Messungen	61
5.3	Kinetische Untersuchung der Reaktionen mit Benzylidenmalonsäure- diethylestern	65
5.3.1	Absorptions-Zeit-Verlauf	65
5.3.2	Mechanismus und Auswertung	66
5.4	Kinetische Untersuchung der Reaktionen mit Benzhydrylkationen	69
5.4.1	Absorptions-Zeit-Verlauf	69
5.4.2	Mechanismus und Auswertung	72

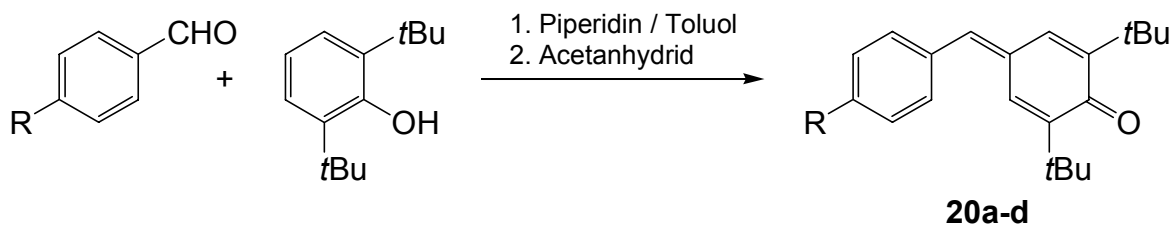
6	Einfluss von Ionenpaarung und Gegenion auf die Geschwindigkeitskonstanten	75
7	SET- oder polarer Mechanismus	81
8	Nucleophilieparameter für Carbanionen.....	88
8.1	Einleitung	88
8.2	Konstante Selektivitätsbeziehungen.....	88
8.3	Bestimmung von <i>E</i> -, <i>N</i> - und <i>s</i> - Parametern.....	94
8.4	Korrelation der Reaktivitätsparameter mit thermodynamischen Eigenschaften und Substituenten-Parametern.....	102
8.4.1	Korrelationen der Elektrophilieparameter.....	103
8.4.1.1	Korrelation der <i>E</i> -Parameter mit Reduktionspotentialen	103
8.4.1.2	Korrelation der <i>E</i> -Parameter mit Hammett-Brown-Substituenten-Parametern	104
8.4.2	Korrelationen der Nucleophilieparameter	104
8.4.2.1	Korrelation der Nucleophilie mit den Basizitäten der Carbanionen	106
8.4.2.2	Korrelation der Nucleophilie mit den Oxidationspotentialen der Carbanionen.....	108
8.5	Diskussion der Korrelationen.....	110
9	Schlussfolgerungen und Ausblick.....	112
10	Experimenteller Teil.....	115
10.1	Allgemeines.....	115
10.2	Synthese der Carbanionen-Salze	117
10.2.1	Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Kaliumsalze mit Kaliummethanolat als Base.....	117
10.2.2	Darstellung von Kaliumsalzen mit Kalium- <i>tert</i> -butylat als Base	122
10.2.3	Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Tetra- <i>n</i> -butylammoniumsalze	123
10.3	Synthese der Elektrophile.....	125
10.3.1	Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Chinonmethide	125
10.3.2	Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Benzylidenmalonsäure-diethylester	131
10.4	Reaktionen der Carbanionen mit Chinonmethiden	133
10.4.1	Präparative Umsetzungen.....	133
10.4.1.1	Allgemeine Vorschrift zur Umsetzung der Carbanionen mit Chinonmethiden	133
10.4.1.2	Umsetzungen des Carbanions von Meldrumsäure (24a)	134
10.4.1.3	Umsetzungen des Carbanions von Malonsäuredinitril (24b).....	136
10.4.1.4	Umsetzungen des Carbanions von Dimedon (24c).....	140

10.4.1.5	Umsetzungen des Carbanions von Cyanessigsäureethylester (24d)	143
10.4.1.6	Umsetzungen des Carbanions von Acetylaceton (24e)	146
10.4.1.7	Umsetzungen des Carbanions von Acetessigsäureethylester (24f)	151
10.4.1.8	Umsetzungen des Carbanions von Malonsäurediethylester (24g)	156
10.4.1.9	Umsetzungen des Carbanions von Nitroethan (24h)	161
10.4.2	Kinetische Messungen	164
10.4.2.1	Allgemeines	164
10.4.2.2	Reaktionen des Carbanions von Meldrumsäure (24a)	166
10.4.2.3	Reaktionen des Carbanions von Malonsäuredinitril (24b)	167
10.4.2.4	Reaktionen des Carbanions von Dimedon (24c)	169
10.4.2.5	Reaktionen des Carbanions von Cyanessigsäureethylester (24d)	171
10.4.2.6	Reaktionen des Carbanions von Acetylaceton (24e)	174
10.4.2.7	Reaktionen des Carbanions von Acetessigsäureethylester (24f)	176
10.4.2.8	Reaktionen des Carbanions von Malonsäurediethylester (24g)	178
10.4.2.9	Reaktionen des Carbanions von Nitroethan (24h)	180
10.5	Reaktionen des Carbanions von Malonsäurediethylester mit Benzylidenmalonsäurediethylestern	182
10.5.1	Präparative Umsetzungen	182
10.5.1.1	Allgemeine Vorschrift zur Umsetzung des Kaliumsalzes von Malonsäurediethylester mit Benzylidenmalonsäurediethylestern	182
10.5.1.2	Umsetzungen des Carbanions von Malonsäurediethylester (24g)	182
10.5.2	Kinetische Messungen	185
10.5.3	Allgemeines	185
10.5.4	Reaktionen des Carbanions von Malonsäurediethylester (24g)	186
10.6	Reaktionen der Carbanionen mit Benzhydrylkationen	190
10.6.1	Präparative Umsetzungen	190
10.6.1.1	Allgemeine Vorschrift zur Umsetzung der Carbanionen mit Benzhydrylkationen	190
10.6.1.2	Umsetzungen des Carbanions von Meldrumsäure (24a)	190
10.6.1.3	Umsetzungen des Carbanions von Dimedon (24c)	193
10.6.1.4	Umsetzungen des Carbanions von Acetylaceton (24e)	195
10.6.1.5	Umsetzungen des Carbanions von Acetessigsäureethylester (24f)	199
10.6.1.6	Umsetzungen des Carbanions von Malonsäurediethylester (24g)	202
10.6.2	Kinetische Messungen der Reaktionen der Carbanionen-Salze mit den Tetrafluorborat-Salzen von Benzhydrylkationen	204

10.6.2.1	Allgemeines.....	204
10.6.2.2	Reaktionen des Carbanions von Meldrumsäure (24a)	205
10.6.2.3	Reaktionen des Carbanions von Malonsäuredinitril (24b).....	208
10.6.2.4	Reaktionen des Carbanions von Dimedon (24c).....	209
10.6.2.5	Reaktionen des Carbanions von Cyanessigsäureethylester (24d).....	212
10.6.2.6	Reaktionen des Carbanions von Acetylaceton (24e).....	213
10.6.2.7	Reaktionen des Carbanions von Acetessigsäureethylester (24f).....	215
10.6.2.8	Reaktionen des Carbanions von Malonsäurediethylester (24g).....	217
10.7	Cyclovoltammetrie-Messungen.....	219
10.7.1	Allgemeines.....	219
10.7.2	Reduktionspotentiale der Chinonmethide	220
10.7.3	Reduktionspotentiale der Benzhydrylkationen	220
10.8	Kristallstrukturanalysen.....	221
11	Literaturverzeichnis	225
12	Anhang	231

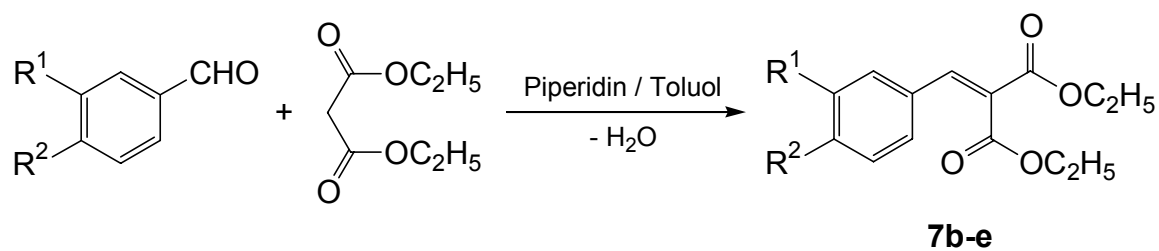
0 Zusammenfassung

1. In Anlehnung an Literaturvorschriften wurden die 7-aryl-2,6-di-*tert*-butylsubstituierten Chinonmethide **20a-d** synthetisiert.



Nr.		Nr.	
20a		20c	
20b		20d	

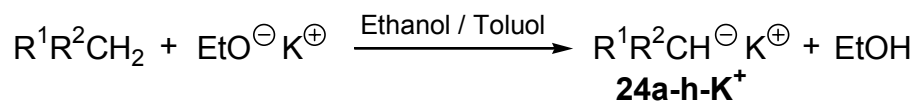
2. Analog literaturbekannter Vorschriften wurden die Benzylidenmalonsäurediethylester **7b-e** dargestellt.



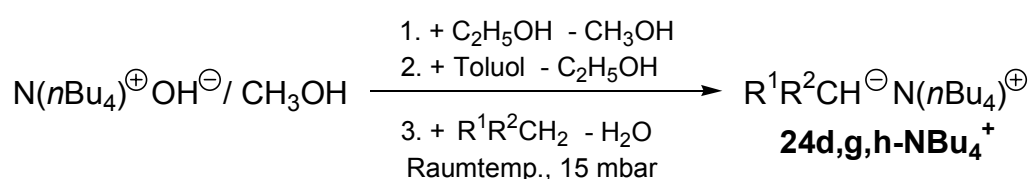
	R ¹	R ²
7b	Cl	H
7c	H	CN
7d	H	Me
7e	H	OMe

3. Durch Deprotonierung mit Kaliummethanolat als Base wurden die Kaliumsalze von Meldrumsäure (**24a-K⁺**), Malonnitril (**24b-K⁺**), Dimedon (**24c-K⁺**), Cyanessigsäureethylester

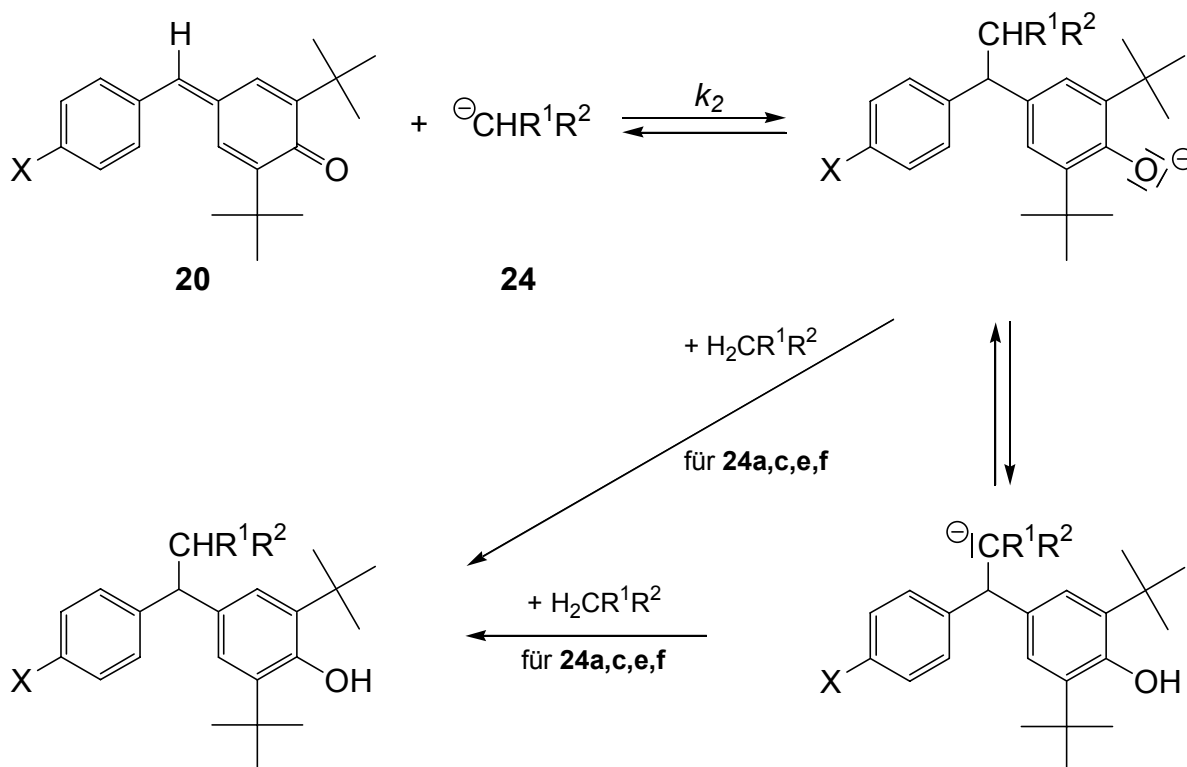
(**24d-K⁺**), Acetylaceton (**24e-K⁺**), Acetessigester (**24f-K⁺**), Malonsäurediethylester (**24g-K⁺**) und Nitroethan (**24h-K⁺**) als kristalline Feststoffe isoliert und ihre Struktur in DMSO NMR-spektroskopisch untersucht.



4. Analog Literaturvorschriften wurden die Tetra-*n*-butylammoniumsalze von Cyanessigsäureethylester (**24d-NBu₄⁺**), Malonsäurediethylester (**24g-NBu₄⁺**) und Nitroethan (**24h-NBu₄⁺**) als kristalline Feststoffe erhalten.

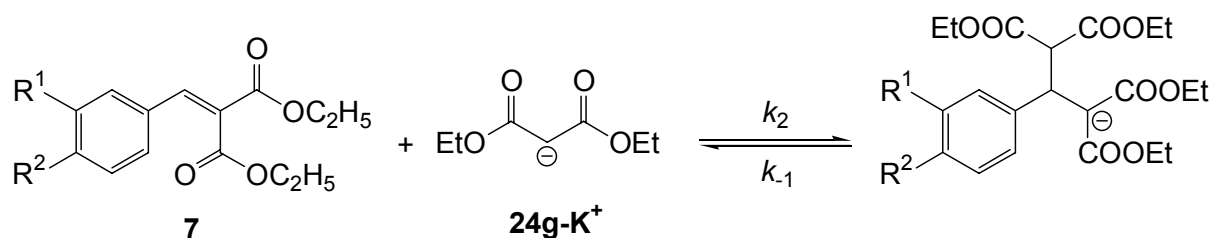


5. Die Kinetik der Additionsreaktionen der Carbanionen **24a-h** mit den Chinonmethiden **20a-d** wurde in Dimethylsulfoxid photometrisch verfolgt. Zusätzlich wurde eine Auswahl der Additionsprodukte isoliert und charakterisiert.



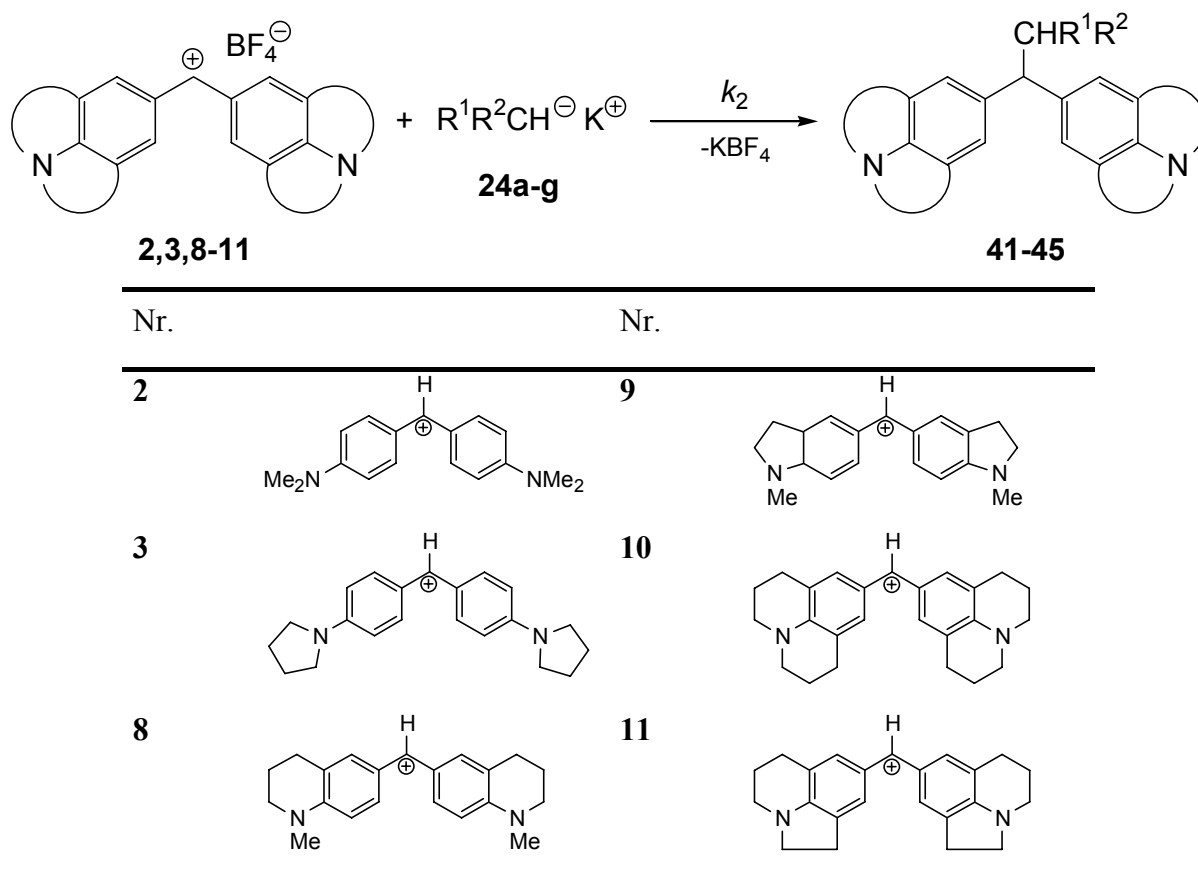
In allen Fällen wurde ein Geschwindigkeitsgesetz 2. Ordnung für die Additionsreaktionen beobachtet.

6. Die Reaktionen des Carbanions von Malonsäurediethylester (**24g**) mit Benzylidenmalonsäurediethylester (**7a**) sowie den substituierten Benzylidenmalonsäurediethylestern **7b-e** wurden in Dimethylsulfoxid kinetisch und präparativ untersucht.



In allen Fällen folgt die Additionsreaktion einem Geschwindigkeitsgesetz 2. Ordnung. Mit den Benzylidenmalonsäurediethylestern **7b** und **7e** verläuft die Reaktion reversibel und es konnten aus den kinetischen Messungen auch die Geschwindigkeitskonstanten der Rückreaktionen abgeschätzt werden.

7. Mittels Stopped-Flow-Spektrophotometrie wurden Geschwindigkeitskonstanten für die Koordinationsreaktionen der Carbanionen **24a-g** mit den Benzhydrylkationen **2,3,8-11** in Dimethylsulfoxid bestimmt. Zusätzlich wurde eine Auswahl der Reaktionsprodukte isoliert und charakterisiert.



Alle Koordinationsreaktionen folgen einem Geschwindigkeitsgesetz 2. Ordnung.

8. Aus literaturbekannten Dissoziationskonstanten für die Kalium- und Tetra-*n*-butylammoniumsalze der Carbanionen **24** wurden die Dissoziationsgrade bei den Konzentrationen der kinetischen Untersuchungen abgeschätzt. Es konnte experimentell bestätigt werden, dass mit Carbanion-Konzentrationen von 10^{-4} bis 10^{-3} mol L⁻¹ in einer Dimethylsulfoxid-Lösung die Geschwindigkeitskonstanten für die in der vorliegenden Arbeit untersuchten Tetra-*n*-butylammonium- und Kaliumsalze unabhängig vom Gegenion sind, wenn im Falle der Kaliumsalze 18-Krone-6 als komplexierender Ligand zugesetzt wird.

9. Für die Reaktionen der anionischen Nucleophile mit den ungeladenen sowie kationischen Elektrophilen lässt sich neben dem polaren Mechanismus alternativ ein Einelektronentransfermechanismus diskutieren (Abbildung 1). Um bei den hier untersuchten Additions- und Koordinationsreaktionen zwischen den beiden Mechanismen zu unterscheiden, wurden aus den Oxidationspotentialen der Carbanionen und den Reduktionspotentialen der Chinonmethide und Benzhydrylkationen die Geschwindigkeitskonstanten für einen SET-Prozess berechnet. Da die berechneten Geschwindigkeitskonstanten um 11 bis 18 Größenordnungen

kleiner sind als die tatsächlich beobachteten, wurde gefolgert, dass SET-Prozesse bei den hier betrachteten Reaktionen keine Rolle spielen.

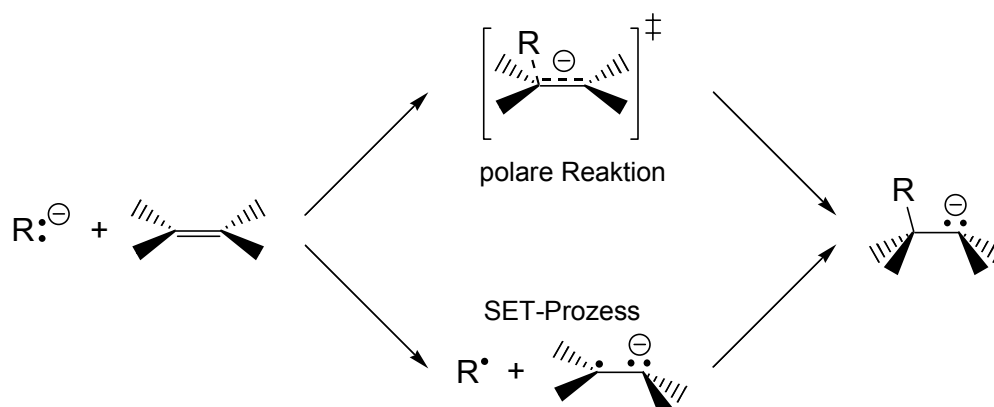


Abbildung 1. Reaktionsschema für Konkurrenz polare Reaktion gegen SET-Mechanismus am Beispiel einer Additionsreaktion.

10. Die experimentell bestimmten Geschwindigkeitskonstanten für die Additionsreaktionen der Carbanionen **24a-h** an die Chinonmethide **20a-d** sowie für die Koordinationsreaktionen mit den Benzhydrylkationen **2,3,8-11** wurden einer Ausgleichsrechnung anhand von Gleichung (2.1) unterworfen, wobei die bekannten Elektrophilieparameter E der Benzhydrylkationen **2,3,8-11** verwendet wurden. Die dabei erhaltenen Elektrophilieparameter E für die Chinonmethide **20a-d** sowie die Nucleophilieparameter N und nucleophilspezifischen Steigungsparameter s für die Carbanionen **24a-h** erlauben einen direkten Reaktivitätsvergleich mit Neutralnucleophilen und kationischen Elektrophilen (Abbildung 2).

$$\lg k_2 (20 \text{ }^{\circ}\text{C}) = s (E + N) \quad (2.1)$$

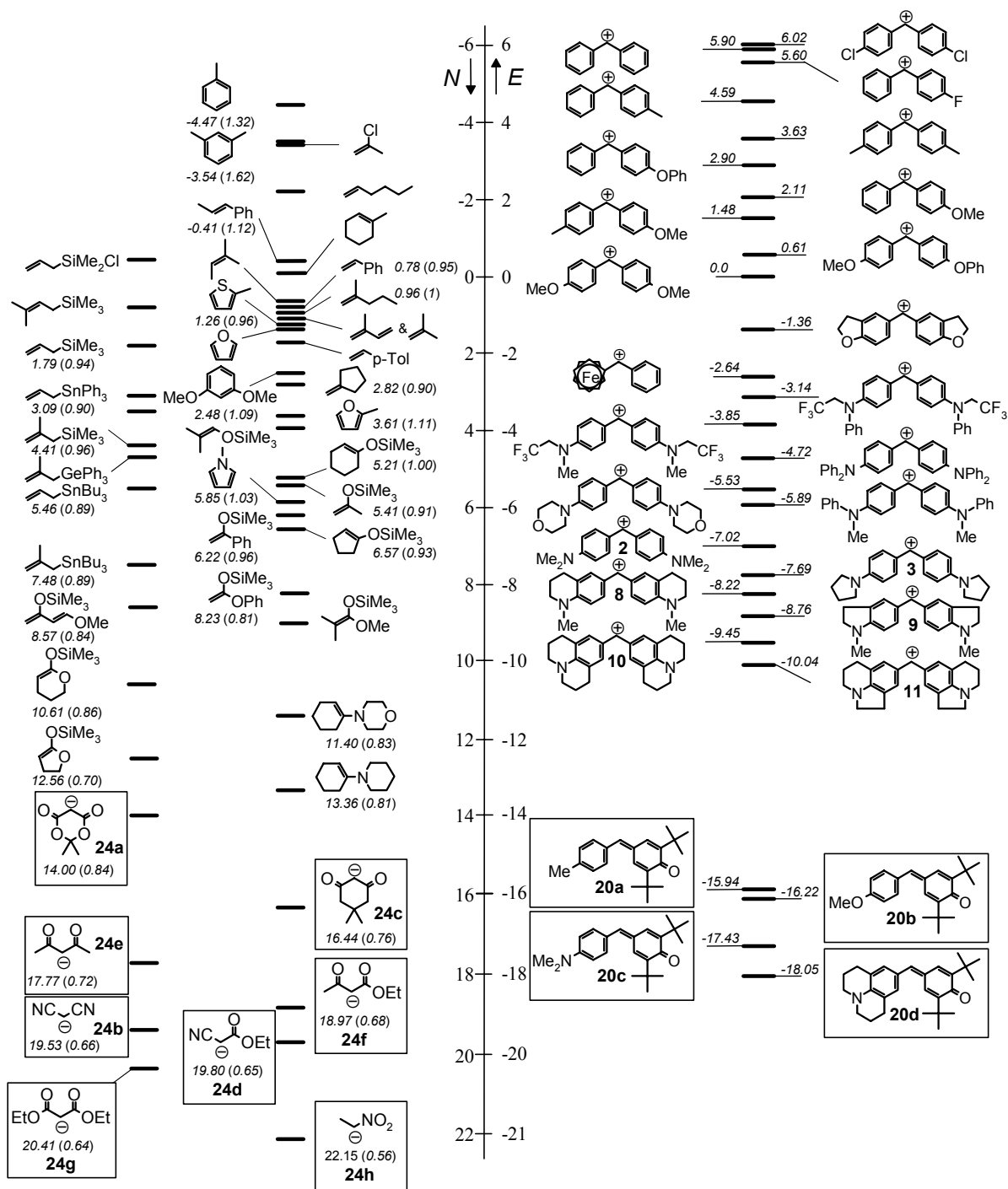
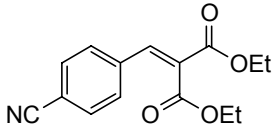
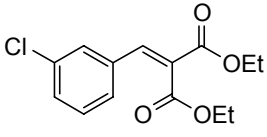
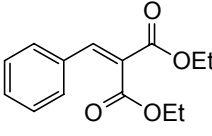
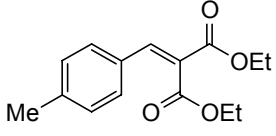
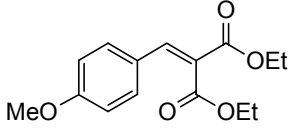


Abbildung 2. Einordnung der Neutralelektrophile **20a-d** sowie der carbanionischen Nucleophile **24a-h** in die Elektrophilie- und Nucleophilie-Skalen.

11. Mit Hilfe des *N*- und *s*-Parameters für das Carbanion von Malonsäurediethylester **24g** wurden mit Gleichung (2.1) die Elektrophilieparameter *E* für die Benzylidenmalonsäurediethylester **7a-e** berechnet (Tabelle 1).

Tabelle 1. Vorläufige Elektrophilieparameter *E* für die Benzylidenmalonsäurediethylester **7a-e**.

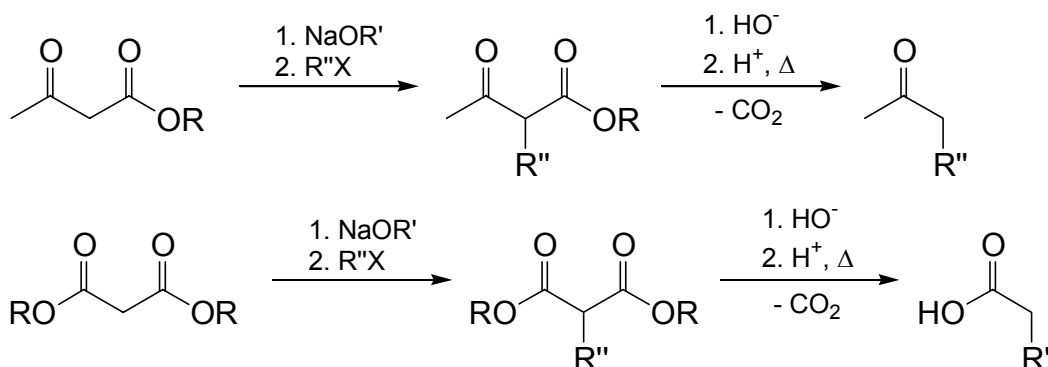
Elektrophil	<i>E</i> -Parameter
 7c	-18.13
 7b	-19.12
 7a	-20.77
 7d	-21.38
 7e	-21.73

1 Einleitung

Carbanionen gehören zu den wichtigsten Reagenzien in der organischen Chemie, vorrangig wegen ihrer Fähigkeit, mit geeigneten Elektrophilen neue Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen zu bilden.^[1] Wegen ihrer einfachen Zugänglichkeit von besonderer Bedeutung sind dabei Carbanionen, bei denen die negative Ladung durch benachbarte elektronenziehende Gruppen stabilisiert wird.

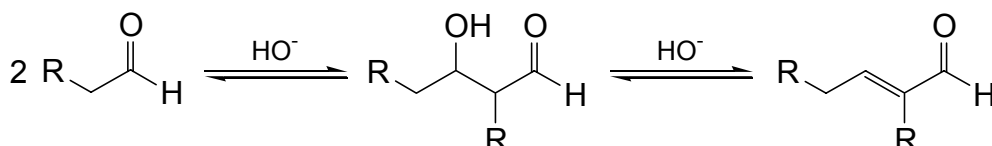
Beispiele für häufig angewandte synthetische Transformationen mit derartigen Carbanionen sind die Acetessigester^[2]- und Malonester^[3]-Synthesen (Schema 1.1).

Schema 1.1.



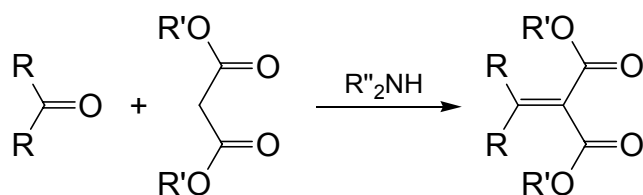
Eine noch größere Bedeutung besitzen die Additionsreaktionen von Carbanionen an Carbonylgruppen. Die Addition eines Enolat-Ions an die Carbonylgruppe eines Aldehyds oder Ketons ist der Schlüsselschritt der basenkatalysierten Aldolreaktion (Schema 1.2), die in der organischen Synthese eine der wichtigsten Reaktionen ist.^[4]

Schema 1.2.



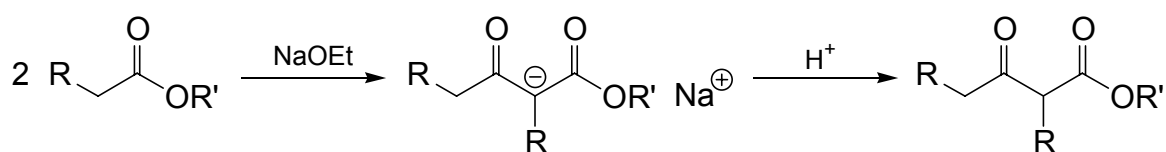
Bei der damit verwandten Knoevenagel-Reaktion greift das Carbanion einer 1,3-Dicarbonylverbindung die Carbonylgruppe eines Aldehyds oder Ketons an (Schema 1.3).^[5]

Schema 1.3.



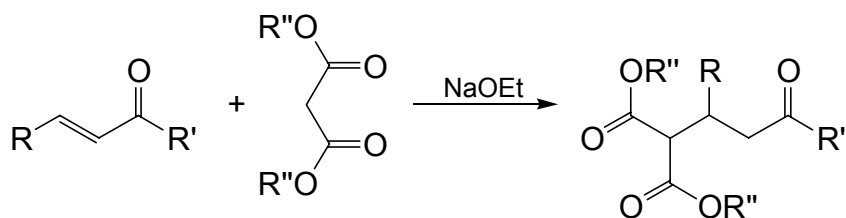
Bei der Claisen-Esterkondensation erfolgt hingegen eine Acylierung eines Carbanions durch die Carbonylgruppe eines Carbonsäureesters (Schema 1.4).^[6]

Schema 1.4.



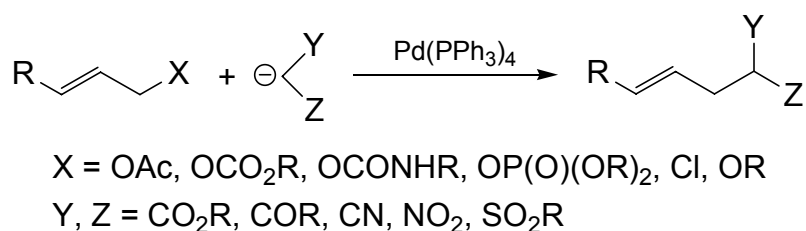
Auch die Addition von Carbanionen an C-C-Doppelbindungen hat eine wichtige synthetische Bedeutung. In der Michael-Reaktion ist der Schlüsselschritt die Addition eines Carbanions an eine aktivierte C-C-Doppelbindung (Schema 1.5).^[7]

Schema 1.5.



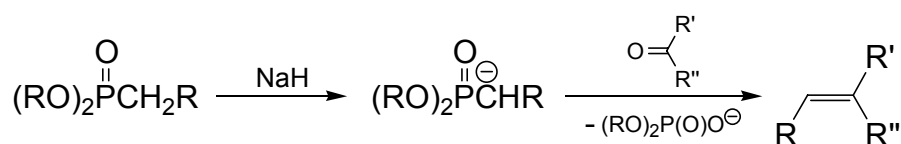
Auch bei Reaktionen, die über Übergangsmetallkomplexe als Zwischenstufen verlaufen, werden Carbanionen als Nucleophile zur Knüpfung neuer C-C-Bindungen eingesetzt. Die wichtigste Reaktion ist dabei die über kationische π -Palladiumallylkomplexe verlaufende, in Schema 1.6 dargestellte Allylierung von stabilisierten Carbanionen (*Tsuji-Trost-Reaktion*).^[8]

Schema 1.6.



Bei der Horner-Emmons-Reaktion erfolgt die Bildung einer neuen C-C-Doppelbindung durch den einleitenden Angriff eines Phosphonat-Anions auf die Carbonylgruppe eines Aldehyds oder Ketons (Schema 1.7).^[9]

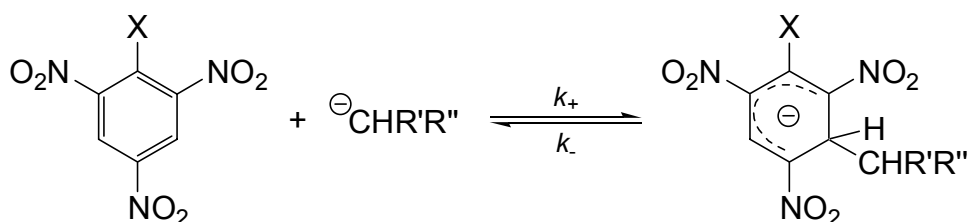
Schema 1.7.



Systematische kinetische Untersuchungen zur Reaktivität von Carbanionen gegenüber Elektrophilen wurden für $\text{S}_{\text{N}}2$ -Reaktionen von Bordwell et al. durchgeführt. Hierbei wurden z. B. 9-substituierte Fluorenylanionen,^[10] α -Cyano-substituierte Carbanionen^[11], Phenylsulfonyl-substituierte Benzylanionen^[12] oder 9-substituierte Xanthenylanionen^[13] mit Alkylhalogeniden umgesetzt.

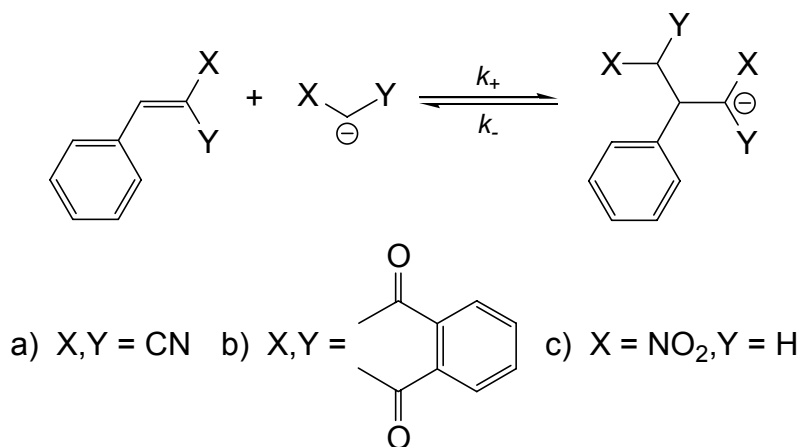
Auch für den nucleophilen Angriff einer Reihe von akzeptorsubstituierten Carbanionen auf die unsubstituierten Ringpositionen von 1,3,5-Trinitrobenzolen wurden Geschwindigkeitskonstanten ermittelt (Schema 1.8).^[14]

Schema 1.8.



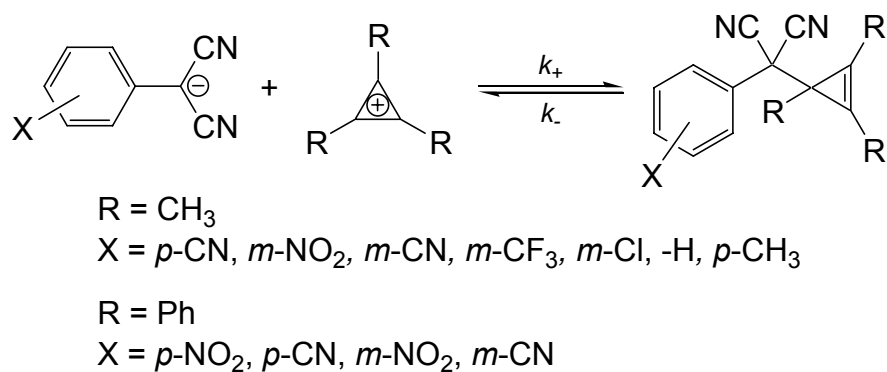
Bernasconi et al. studierten die Kinetik der Michael-Additionen des Anions von Malonnitril an Benzylidenmalondinitril,^[15a] des Anions von 1,3-Indandion^[15b] an Benzyliden-1,3-indandion sowie des Anions von Nitromethan^[15c] an β -Nitrostyrol (Schema 1.9).

Schema 1.9.



Arnett et al. wählten dagegen zur Untersuchung der Reaktivität von Carbanionen die Koordinationsreaktion eines Carbanions mit einem Carbokation, indem sie die Kinetik der Reaktionen von Trimethyl- und Triphenylcyclopropenylm-Ionen mit einer Reihe von substituierten Phenylmalonsäuredinitril-Anionen studierten (Schema 1.10).^[16]

Schema 1.10.



2 Aufgabenstellung

Wie in Kapitel 8.2 gezeigt wird, lassen sich aus den oben zitierten kinetischen Untersuchungen Reaktivitätsreihen für die in der jeweiligen Arbeit eingesetzten Carbanionen erstellen. Da die verschiedenen Studien aber unterschiedliche Elektrophile wie auch unterschiedliche Reaktionsbedingungen (z. B. Lösungsmittel) verwendet haben, lassen sich die Ergebnisse aus unterschiedlichen Laboratorien nicht miteinander verknüpfen, so dass es auf dieser Grundlage nicht möglich war, eine Reaktivitätsskala mit einer größeren Anzahl von Carbanionen zu erstellen. Mit der vorliegenden Arbeit sollte eine Basis geschaffen werden, die einen umfassenden Reaktivitätsvergleich unterschiedlich strukturierter Carbanionen ermöglicht.

In der Gruppe von Mayr wurden für die Additionsreaktionen von Diarylcarbenium-Ionen an terminale C-C-Doppelbindungen konstante Selektivitätsbeziehungen gefunden^[17,18] (Abbildung 2.1).

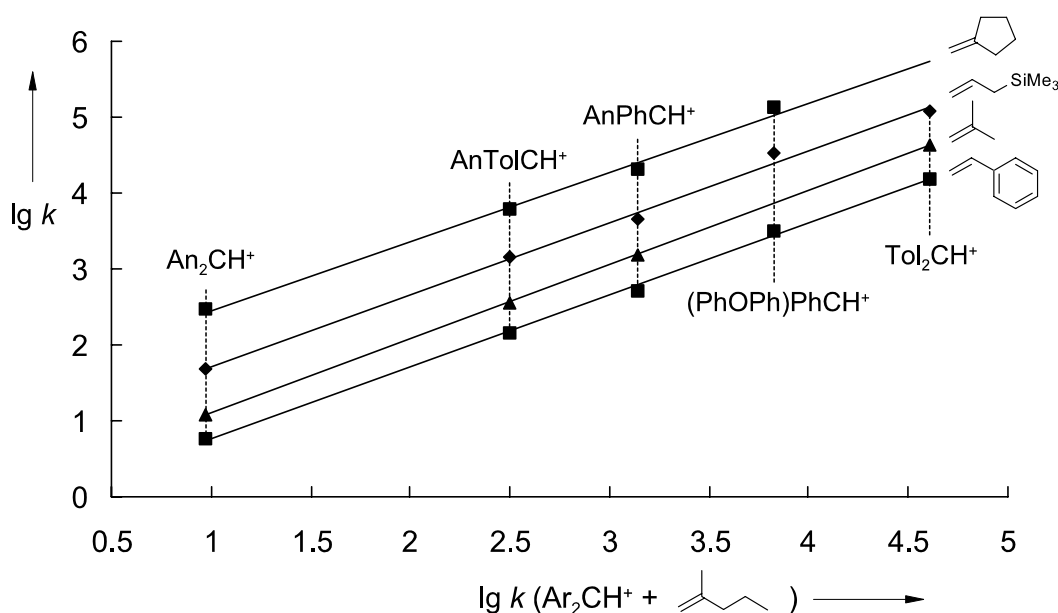


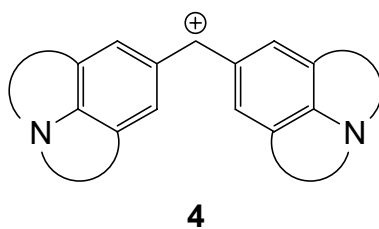
Abbildung 2.1. Konstante Selektivitätsbeziehungen bei Reaktionen von Benzhydrylkationen mit Alkenen (CH_2Cl_2 , $20\text{ }^\circ\text{C}$).^[17,18]

Davon ausgehend wurde von Mayr et al.^[19,20,21] gezeigt, dass die Geschwindigkeitskonstanten einer Vielzahl von Reaktionen von Carbokationen und verwandten Elektrophilen mit ungeladenen Nucleophilen durch die Lineare-Freie-Enthalpie-Beziehung (2.1) beschrieben werden können.

$$\lg k_2 (20 \text{ °C}) = s (E + N) \quad (2.1)$$

Mit dieser Gleichung lassen sich die Geschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung k_2 (20 °C) für Elektrophil-Nucleophil-Reaktionen aus dem (elektrophilunabhängigen) Nucleophilieparameter N , dem nucleophilspezifischen Steigungsparameter s und dem (nucleophilunabhängigen) Elektrophilieparameter E voraussagen, wenn im geschwindigkeitsbestimmenden Reaktionsschritt zwischen positiv geladenem Elektrophil und neutralem Nucleophil nur eine Bindung geknüpft wird. Die reaktivsten Neutralnucleophile, für die bisher Nucleophilieparameter bestimmt werden konnten, sind Silylenolether,^[22] Silylketenacetale,^[22] Ketenacetale,^[23] Enamine^[24] sowie einige Phosphane und Amine^[21].

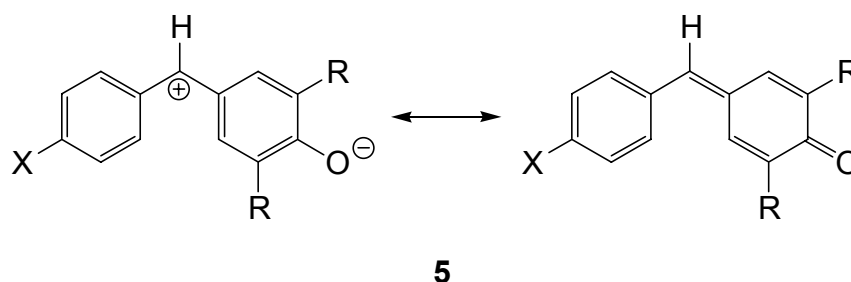
In der vorliegenden Arbeit sollte überprüft werden, ob ähnliche Lineare-Freie-Enthalpie-Beziehungen auch für Reaktionen von Carbanionen mit Neutralelektrophilen gelten. Gleichung (2.1) könnte dann entsprechend die Ermittlung von Nucleophilieparametern N für Carbanionen und von Elektrophilieparametern E für elektronenarme π -Systeme ermöglichen. Falls sich Gleichung (2.1) auch für die Beschreibung der Carbanionen-Reaktivitäten als geeignet erweist, sollte eine Verknüpfung der aus Carbokationen-Reaktivitäten^[19,25] und Carbanionen-Reaktivitäten hervorgegangenen Elektrophilie- und Nucleophilie-Skalen versucht werden.



Diese hochstabilisierten Benzhydrylkationen haben sich bei Verwendung der Stopped-flow-Messtechnik als geeignete Elektrophile zur Charakterisierung der Reaktivität von Carbanionen erwiesen, wie in Kapitel 5.4 noch näher gezeigt wird.

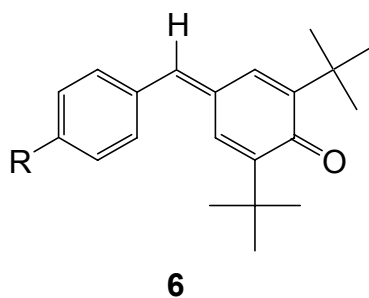
Ersetzt man dagegen in der Struktur **1** einen *para*-Substituenten durch den starken Elektroendonator O⁻, gelangt man zu einer Klasse von Neutralelektrophilen: den 7-arylsubstituierten Chinonmethiden **5**. Die enge Verwandtschaft zu den Benzhydrylkationen wird aus der linken Resonanzstruktur in Schema 3.1 deutlich.

Schema 3.1.

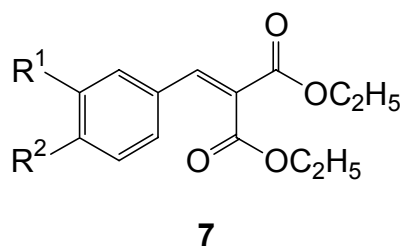


Chinonmethide stellen somit ungeladene Analoga der Benzhydrylkationen dar und ermöglichen ebenfalls eine Variation der Elektrophilie über den Substituenten X bei konstanten sterischen Verhältnissen am Reaktionszentrum. Diese Überlegungen werden durch Befunde von Richard et al.,^[27] nach denen sich Chinonmethide wie hochstabilisierte Carbokationen verhalten, bestätigt.

Da 7-arylsubstituierte Chinonmethide, die keine Substituenten in Nachbarschaft zum Sauerstoffatom tragen, aufgrund ihrer sehr starken Polymerisationsneigung nicht in Substanz isoliert werden können^[28] und selbst 7-Aryl-2,6-dimethylchinonmethide noch leicht anionisch polymerisieren,^[29] wurden für die Untersuchungen 7-aryl-2,6-di-*tert*-butyl-substituierte Chinonmethide **6** als Elektrophile ausgewählt.



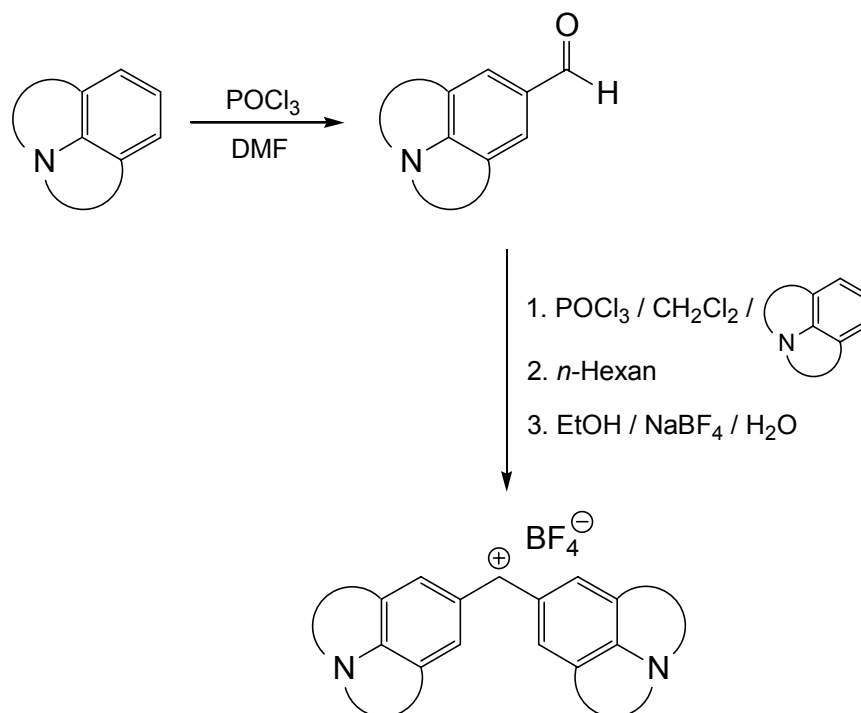
In Analogie zu den von Bernasconi et. al.^[15] untersuchten Additionsreaktionen von Carbanionen an elektronenarme Alkene wurden zusätzlich als weitere Elektrophile Benzylidenmalon säurediethylester **7** als Vertreter einfacher Michael-Akzeptoren untersucht, da bei diesen Verbindungen durch Variation der Substituenten R¹ und R² die Elektrophilie ebenfalls verändert werden kann, ohne die Umgebung am Reaktionszentrum zu beeinflussen.



3.1.1 Synthese der hochstabilisierten Benzhydrylkationen

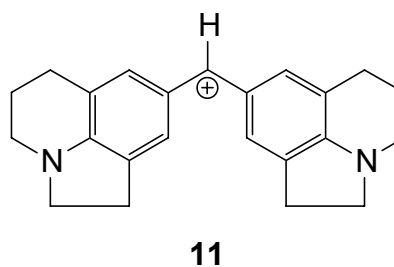
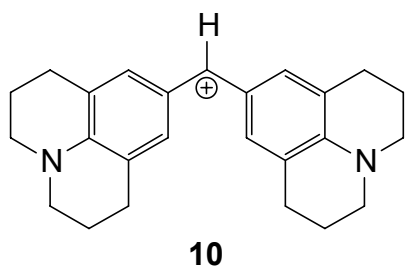
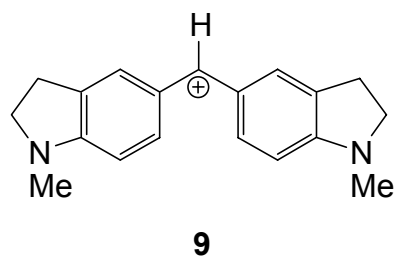
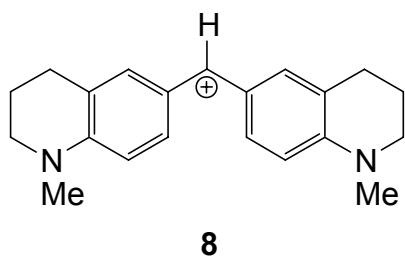
Hochstabilisierte und damit wenig elektrophile Benzhydrylkationen sind nach Schema 3.2 als Tetrafluorborat-Salze in guten Ausbeuten durch Umsetzung des entsprechenden Aldehyds, welcher zuvor in einer Vilsmeier-Reaktion aus dem aromatischen Amin hergestellt wurde, und dem aromatischen Amin mit Phosphorylchlorid und anschließender Behandlung mit wässriger Natriumtetrafluorboratlösung zugänglich.^[25]

Schema 3.2. Allgemeines Syntheschema für Tetrafluorborat-Salze hochstabilisierter Benzhydrylkationen.



Aufgrund paralleler Untersuchungen in der Arbeitsgruppe zur Synthese und Elektrophilie von hochstabilisierten Benzhydrylkationen konnte auf eigene Synthesen der Tetrafluorborat-Salze verzichtet werden und die Salze konnten in ausreichenden Mengen Arbeitskreisbeständen entnommen werden.

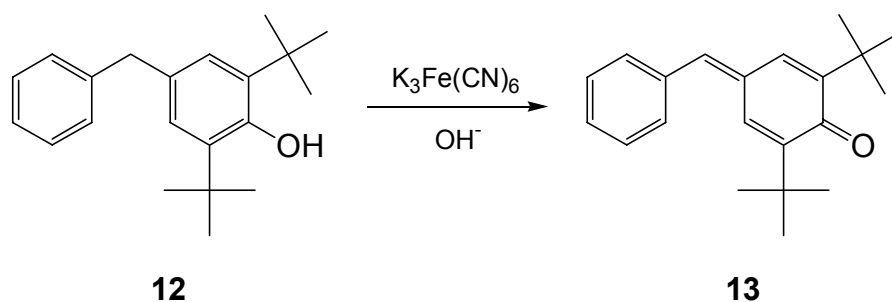
Zur kinetischen Untersuchung von Carbanionen wurden neben den schon seit längerem in der Arbeitsgruppe verwendeten Benzhydrylkationen Bis(4-dimethylaminophenyl)carbenium-Ion (**2**) und Bis(4-pyrrolidin-1-yl-phenyl)carbenium-Ion (**3**) die noch schwächer elektrophilen Benzhydrylkationen Bis(1-methyl-1,2,3,4-tetrahydrochinolin-6-yl)carbenium-Ion (**8**), Bis(1-methyl-2,3-dihydro-1*H*-indol-5-yl)carbenium-Ion (**9**), Bis(2,3,6,7-tetrahydro-1*H*,5*H*-pyrido[3,2,1-*ij*]chinolin-9-yl)carbenium-Ion (**10**) sowie das Bis(1,2,5,6-tetrahydro-4*H*-pyrrolo[3,2,1-*ij*]chinolin-8-yl)carbenium-Ion (**11**) ausgewählt.



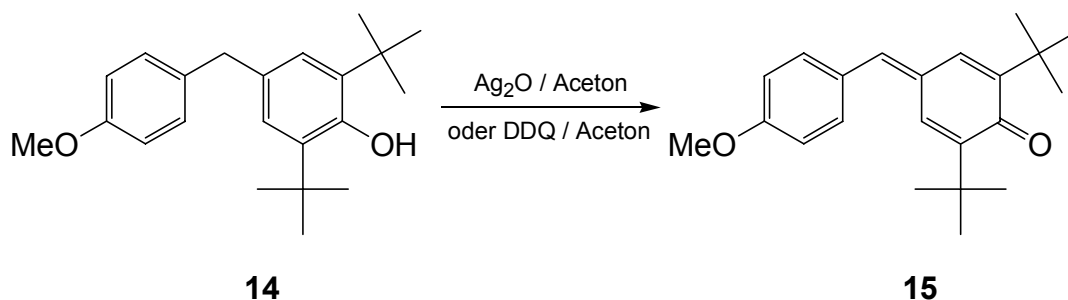
3.1.2 Synthese der Chinonmethide

Die Synthese von 7-aryl-2,6-dialkylsubstituierten Chinonmethiden wird in der Literatur sowohl durch Oxidation wie auch durch Eliminierung entsprechender Phenole beschrieben.

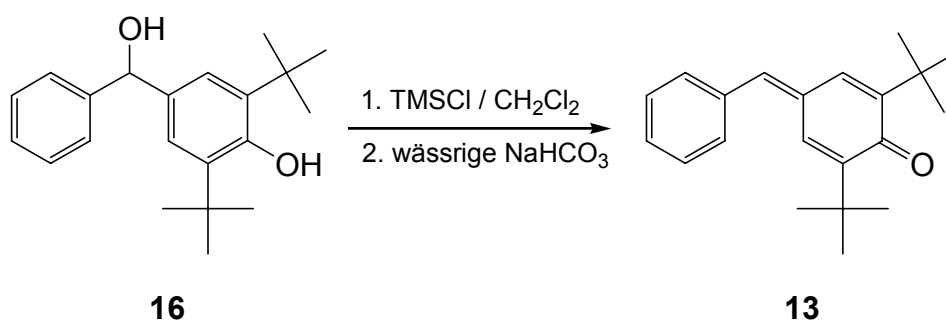
Für die Oxidation von Phenolen wurden eine Vielzahl von Oxidationsmittel eingesetzt. Von Müller et al.^[30] wurde z. B. eine alkalische Kaliumhexacyanoferrat(III)-Lösung verwendet, um 4-Benzyliden-2,6-di-*tert*-butylcyclohexa-2,5-dienon (**13**) aus 4-Benzyl-2,6-di-*tert*-butylphenol (**12**) zu erhalten.



Von Jurd et al.^[31] wurden zur Oxidation von 2,6-Di-*tert*-butyl-(4-methoxybenzyl)phenol (**14**) zum entsprechenden Chinonmethid **15** sowohl Silberoxid als auch 2,3-Dichlor-5,6-dicyano-1,4-benzochinon (DDQ) als Oxidationsmittel eingesetzt.



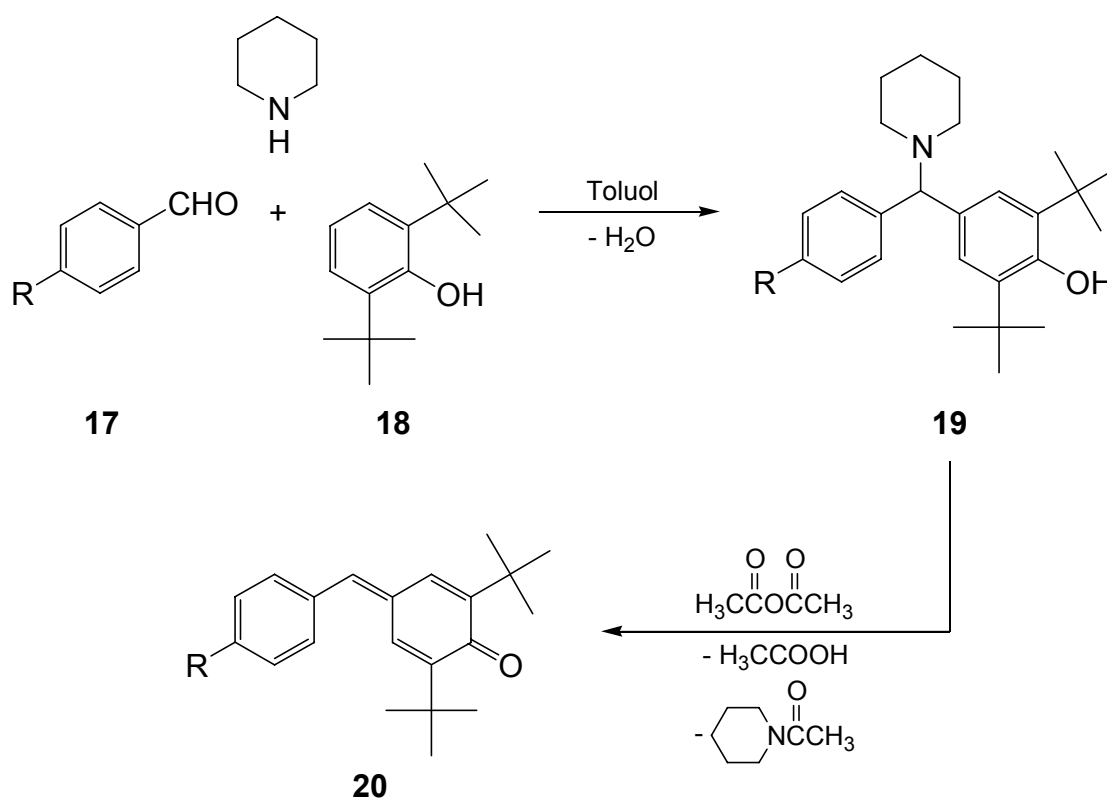
Bei der Synthese der Chinonmethide durch Eliminierung wird als Edukt ein Phenol verwendet, das am benzylicen Kohlenstoffatom eine Abgangsgruppe trägt. Bei der Synthese des Chinonmethids **13** durch Utley et al.^[32] fungiert z. B. eine Trimethylsiloxy-Gruppe als Abgangsgruppe, die in einem ersten Reaktionsschritt durch Umsetzung von 2,6-Di-*tert*-butyl-4-(hydroxyphenylmethyl)phenol (**16**) mit Trimethylsilylchlorid gebildet wird. Der anschließende Eliminierungsschritt erfolgt dann mit wässriger Natriumhydrogencarbonat-Lösung als Base.



Von Evans et al.^[33] wurde ein Ein-Topf-Verfahren zur Darstellung von 7-aryl-2,6-dialkylsubstituierten Chinonmethiden entwickelt, bei dem das Chinonmethid durch Eliminierung eines Amins aus der Benzylposition gebildet wird.

Bei diesem Verfahren, das auch in der vorliegenden Arbeit zur Synthese der 7-aryl-2,6-di-*tert*-butyl substituierten Chinonmethide eingesetzt wurde, wird durch Umsetzung von 2,6-Di-*tert*-butylphenol (**18**) mit einem entsprechend substituierten Aldehyd (**17**) und Piperidin in wenig Toluol als Lösungsmittel unter kontinuierlicher Entfernung des bei der Reaktion gebildeten Wassers ein Mannich-Basen-Zwischenprodukt **19** gebildet, aus dem anschließend durch acetanhydridunterstützte Eliminierung von Piperidin das Chinonmethid **20** gebildet wird (Schema 3.3).

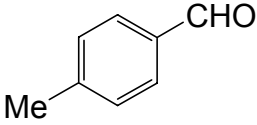
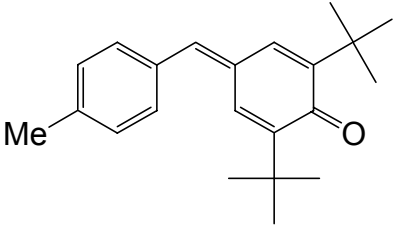
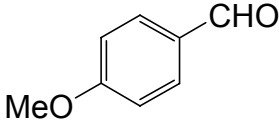
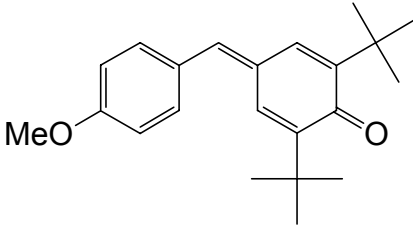
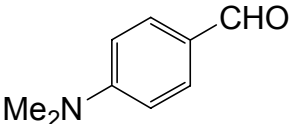
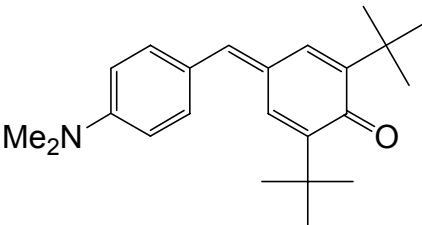
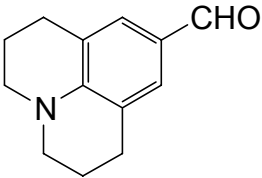
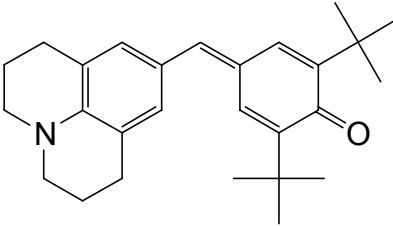
Schema 3.3.



Das Mannich-Basen-Zwischenprodukt **19** kann in Substanz isoliert werden und anschließend in einer zweiten Reaktion zum Chinonmethid umgesetzt werden. Die gesamte Synthese kann zweckmäßigerweise aber auch als Ein-Topf-Synthese mit zwei aufeinander folgenden Reaktionsschritten durchgeführt werden.

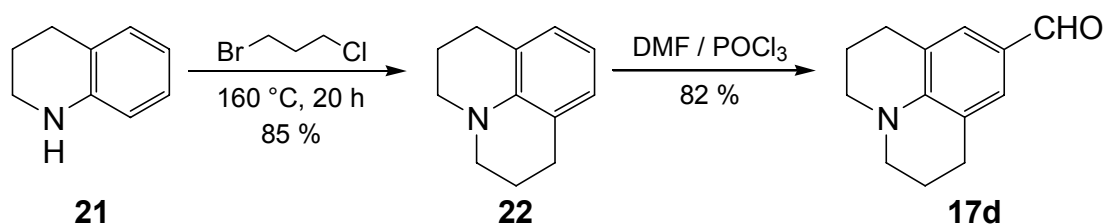
In dieser Arbeit wurden die Chinonmethide **20a-d** nach dem Ein-Topf-Verfahren aus den Aldehyden **17a-d** ohne Isolierung der jeweiligen Mannich-Base in befriedigenden Ausbeuten als analysenreine Substanzen dargestellt (Tabelle 3.1).

Tabelle 3.1. Nach dem Ein-Topf-Verfahren von Evans et al.^[33] synthetisierte Chinonmethide.

Aldehyd 17	Chinonmethid 20	Ausbeute
 17a	 20a	59 %
 17b	 20b	53 %
 17c	 20c	45 %
 17d	 20d	71 %

Die Aldehyde **17a-c** sind kommerziell erhältlich, so dass auf eine eigene Synthese verzichtet werden konnte. 2,3,6,7-Tetrahydro-1*H*,5*H*-pyrido[3,2,1-*ij*]chinolin-9-carbaldehyd (**17d**) wurde in einer zweistufigen Synthese analog literaturbekannter Vorschriften dargestellt (Schema 3.4).

Schema 3.4.



1,2,3,4-Tetrahydrochinolin (**21**) wird in einem ersten Reaktionsschritt mit 1-Brom-3-chlorpropan zu 2,3,6,7-Tetrahydro-1*H*,5*H*-pyrido[3,2,1-*ij*]chinolin (Julolidin) (**22**) umgesetzt.^[34] Anschließend wird Julolidin (**22**) durch eine Vilsmeier-Reaktion mit Dimethylformamid und Phosphorylchlorid in den Aldehyd **17d** überführt.^[35]

Von den Chinonmethiden **20a** und **20c** wurden Kristallstrukturen bestimmt (Abbildung 3.1 und 3.2).

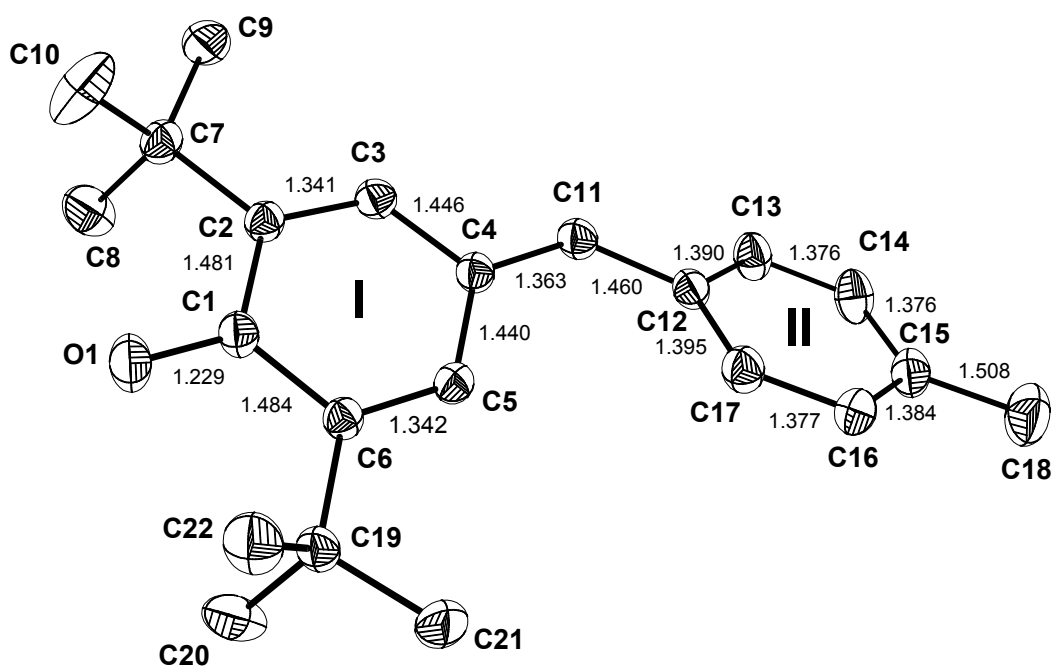


Abbildung 3.1. ORTEP-Darstellung von 2,6-Di-*tert*-butyl-4-(4-methylbenzyliden)-cyclohexa-2,5-dienon (**20a**) mit Angabe ausgewählter Bindungslängen [Å]. Der Winkel zwischen der durch die Atome C3, C4 und C5 definierten Ringebene I und der durch die Atome C13, C12 und C17 definierten Ringebene II beträgt 23.9°.

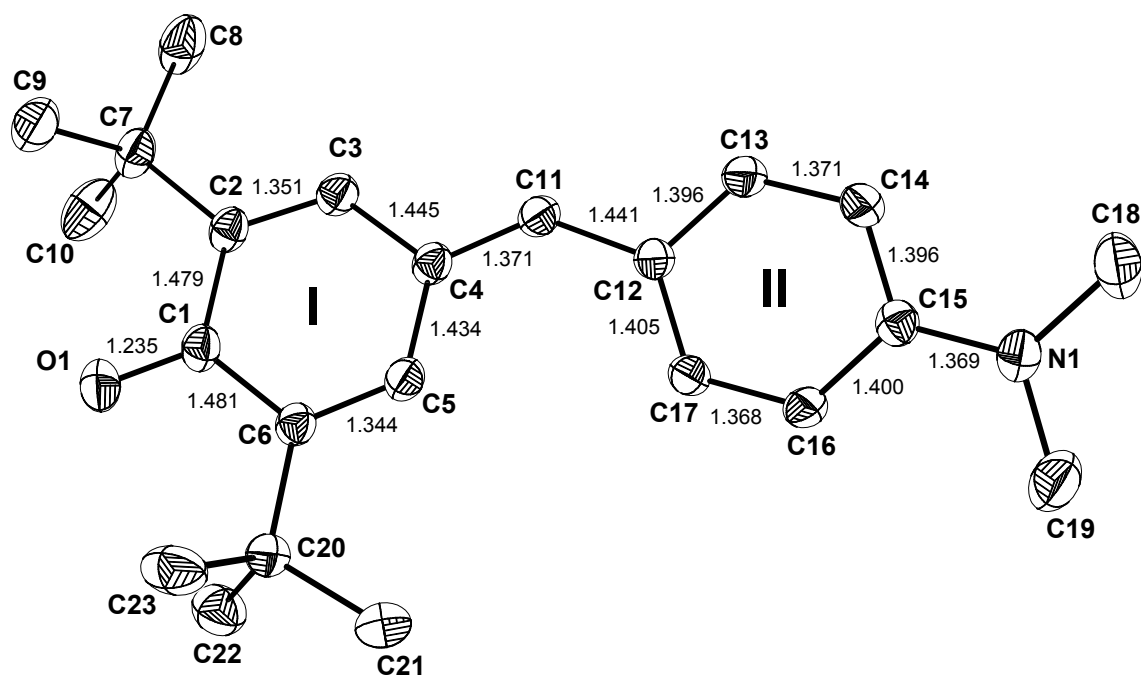


Abbildung 3.2. ORTEP-Darstellung von 2,6-Di-*tert*-butyl-4-(4-dimethylaminobenzyliden)-cyclohexa-2,5-dienon (**20c**) mit Angabe ausgewählter Bindungslängen [Å]. Der Winkel zwischen der durch die Atome C3, C4 und C5 definierten Ringebene I und der durch die Atome C13, C12 und C17 definierten Ringebene II beträgt 17.7°.

Aus den in Abbildung 3.1 und 3.2 angegebenen Bindungslängen wird deutlich, dass die Bindungsalternanz im Chinonmethidring I deutlich stärker ausgeprägt ist als im Benzolring II, wodurch eine größere Bedeutung der neutralen Grenzstruktur gegenüber der ionischen belegt wird. Mit zunehmender Stärke des Elektronendonors in der *para*-Position des Benzolringes wird dennoch eine stärkere Wechselwirkung zwischen den beiden Ringsystemen gefunden, was beim Vergleich von **20a** mit **20c** z. B. aus dem verkleinerten Winkel zwischen den beiden Ringebenen I und II sowie aus den sich annähernden Bindungslängen C(4)-C(11) und C(11)-C(12) deutlich wird. Aus der in Abbildung 3.3 aufgeführten Kristallstruktur für das Benzhydrylkation **2** wird ersichtlich, dass im Vergleich zu den Chinonmethiden **20a** und **20c** eine deutlich stärkere Wechselwirkung zwischen den Substituenten in *para*-Stellung und dem die beiden Phenylringe verbrückenden C-Atom auftritt. Dies zeigt sich z. B. an dem deutlich verkleinerten Winkel zwischen den beiden Ringebenen I und II sowie der verkürzten Bindungslänge zwischen den Stickstoffatomen und den benachbarten Ringkohlenstoffatomen in Abbildung 3.3.

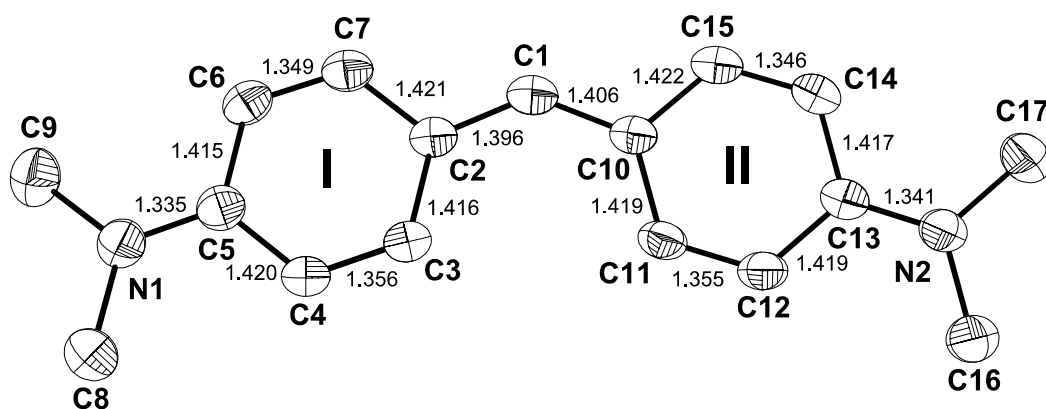
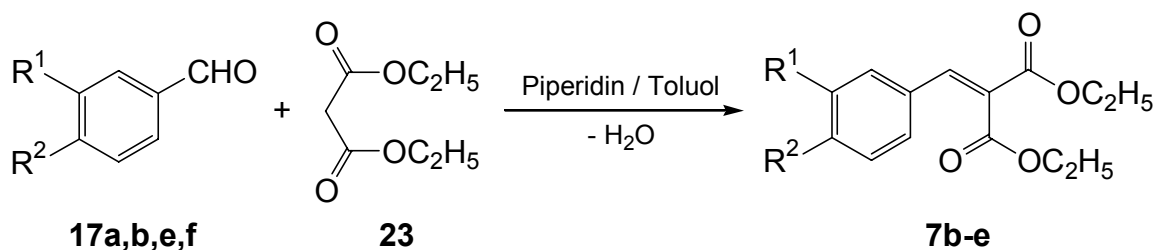


Abbildung 3.3. ORTEP-Darstellung von Bis(4-dimethylaminophenyl)-methylum-triflat (2-OTf) mit Angabe ausgewählter Bindungslängen [Å]. Der Winkel zwischen der durch die Atome C7, C2 und C3 definierten Ringebene I und der durch die Atome C15, C10 und C11 definierten Ringebene II beträgt 9.20° .^[36] Auf die Darstellung des Triflat-Gegenions wurde verzichtet.

3.1.3 Synthese der Benzylidenmalonsäurediethylester

Auf eine eigene Synthese des unsubstituierten Benzylidenmalonsäurediethylesters **7a** wurde verzichtet, da diese Substanz kommerziell erhältlich ist. Die Darstellung der substituierten Benzylidenmalonsäurediethylester **7b-e** erfolgte analog einer allgemeinen Literaturvorschrift (Schema 3.5) in befriedigenden Ausbeuten,^[37] wobei in Abwandlung der in der Literatur angegebenen Synthesevorschrift Toluol an Stelle von Benzol als Lösungsmittel eingesetzt wurde.

Schema 3.5.



	R ¹	R ²		R ¹	R ²	Ausbeute	
17e	Cl	H		7b	Cl	H	65 %
17f	H	CN		7c	H	CN	47 %
17a	H	Me		7d	H	Me	31 %
17b	H	OMe		7e	H	OMe	56 %

In einer Knoevenagel-Reaktion werden die entsprechend substituierten Benzaldehyde **17a,b,e,f** mit Malonsäurediethylester unter Zusatz einer katalytischen Menge Piperidin als Base unter kontinuierlicher Wasserabscheidung zu den Benzylidenmalonsäurediethylestern **7b-e** umgesetzt.

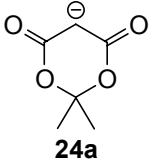
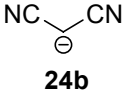
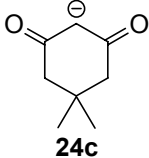
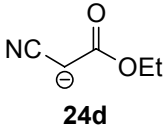
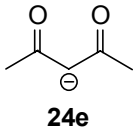
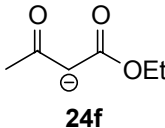
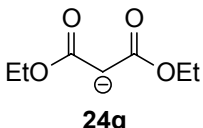
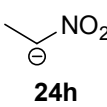
3.2 Auswahl der Carbanionen, des Lösungsmittels und der Gegenionen

3.2.1 Auswahl der Carbanionen

Da Carbanionen bisher in der Arbeitsgruppe von Mayr noch nicht untersucht wurden, stand bei der Auswahl der in die Untersuchung einzubeziehenden Carbanionen vor allem der praktische Gesichtspunkt der relativ leichten Handhabbarkeit in kinetischen Experimenten im Vordergrund. Es sollte deshalb möglich sein, die Carbanionen mit geeigneten Gegenionen als bei Raumtemperatur stabile Salze zu isolieren, da durch Einwiegen der Salze die für kinetische Experimente erforderlichen Lösungen mit bekannten Konzentrationen hergestellt werden sollten. Außerdem sollten die zu untersuchenden Carbanionen eine synthetische Relevanz in wichtigen C-C-Bindungsknüpfungsreaktionen besitzen. Schließlich sollte mit den ausgewählten Carbanionen ein möglichst großer Basizitätsbereich abgedeckt werden, um zu überprüfen, inwieweit die Nucleophilie eines negativ geladenen Kohlenstoffatoms mit seiner Basizität korreliert.

Ausgehend von diesen Überlegungen wurden die in Tabelle 3.2 aufgeführten Carbanionen **24a-h** für die weiteren Untersuchungen ausgewählt.

Tabelle 3.2. Untersuchte Carbanionen zusammen mit den pK_s -Werten der jeweiligen korrespondierenden Säure (DMSO)^[38].

CH-Säure	Carbanion	pK_s (DMSO)
Meldrumsäure	 <p>24a</p>	7.3
Malonnitril	 <p>24b</p>	11.1
Dimedon	 <p>24c</p>	11.2
Cyanessigsäureethylester	 <p>24d</p>	13.1
Acetylaceton	 <p>24e</p>	13.3
Acetessigester	 <p>24f</p>	14.2
Malonsäurediethylester	 <p>24g</p>	16.4
Nitroethan	 <p>24h</p>	16.7

Es handelt sich dabei ausschließlich um Carbanionen, bei denen die negative Ladung durch benachbarte funktionelle Gruppen stabilisiert wird. Weiterhin ist das anionische Kohlenstoffatom bei allen untersuchten Carbanionen ein sekundäres C-Atom, um möglichst einheitliche sterische Verhältnisse am Reaktionszentrum zu gewährleisten.

3.2.2 Auswahl des Lösungsmittels und der eingesetzten Gegenionen

Da bei der kinetischen Untersuchung der Carbanionen **24a-h** mit den in Kapitel 3.1 vorgestellten Elektrophilen die Reaktivität des Carbanions ohne Wechselwirkung mit dem Gegenion bestimmt werden sollte, erfolgte die Auswahl des Lösungsmittels und der möglichen Gegenionen vorrangig unter dem Gesichtspunkt einer möglichst großen Dissoziationskonstante der Carbanionen-Salze in Lösung. Das bisher in der Gruppe von Mayr für die Reaktionen von Benzhydrylkationen mit Neutralnucleophilen vorrangig verwendete Lösungsmittel Dichlormethan^[39] erschien aufgrund der zu erwartenden sehr starken Ionenpaarung^[40] und des ungünstigen Lösungsvermögens wenig geeignet. Als Lösungsmittel wurde deshalb Dimethylsulfoxid gewählt. Dabei wurde von den gleichen Überlegungen ausgegangen, die auch Bordwell^[38b] dazu führten, Dimethylsulfoxid als Lösungsmittel für seine Aciditätsskala von CH-Säuren zu wählen: Aufgrund der hohen relativen Dielektrizitätskonstante ($\epsilon_r = 49$ bei 20 °C) liegen Salze von Carbanionen speziell mit Kaliumionen als Gegenionen bei Konzentrationen kleiner 10^{-3} mol L⁻¹ weitestgehend dissoziiert vor. Weiterhin ist Dimethylsulfoxid auch gegenüber noch deutlich stärkeren Basen als den hier untersuchten Carbanionen völlig inert. Aufgrund der geringen Acidität von Wasser in Dimethylsulfoxid ($pK_a = 31.2$)^[41] wird die Carbanionenkonzentration in Lösung auch durch geringe Mengen Wasser nicht beeinflusst.

Untersuchungen von Arnett et al.^[42] und Bordwell et al.^[43] zur Ionenpaarung in Dimethylsulfoxid zeigen, dass Kaliumsalze von 1,3-Dicarbonyl-Verbindungen im Allgemeinen eine um eine Größenordnung höhere Dissoziationskonstante in Dimethylsulfoxid aufweisen als die entsprechenden Natriumsalze, und dass Tetra-*n*-butylammoniumsalze noch etwas stärker dissoziiert vorliegen als die entsprechenden Kaliumsalze. Ausgehend von diesen Befunden wurden für die kinetischen Untersuchungen sowohl Kalium- als auch Tetra-*n*-butylammoniumsalze der Carbanionen eingesetzt.

3.2.3 Darstellung von Kaliumsalzen CH-acider Verbindungen

Zur Darstellung von kristallinen Kaliumsalzen CH-acider Verbindungen mit vergleichbaren Basizitäten wie die in dieser Arbeit untersuchten Carbanionen wurden in der Literatur die unterschiedlichsten Kaliumquellen eingesetzt. Eine Übersicht über die wichtigsten zur Isolierung des Kaliumsalzes von Acetylaceton bzw. Acetessigester angewandten Verfahren ist aus den Tabellen 3.3 und 3.4 ersichtlich.

Tabelle 3.3. Literaturüberblick zur Darstellung von festem Kaliumacetylacetonat.

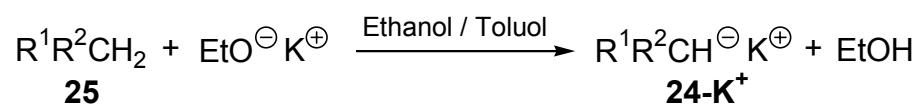
Kaliumquelle	Solvens	Lit.
festes KOH	Diethylether	[44]
KOH	Wasser	[45]
KOH	Ethanol	[45]
K	Toluol	[46]
K	Methanol / Benzol	[47]

Tabelle 3.4. Literaturüberblick zur Isolierung des Kaliumsalzes von Acetessigsäureethylester.

Kaliumquelle	Solvens	Lit.
KOtBu	Diethylether	[48]
K	Methanol / Benzol	[47]
KOtBu	HOtBu	[49]

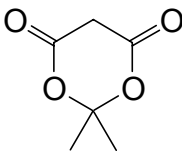
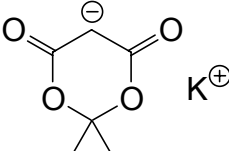
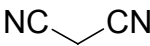
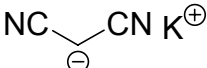
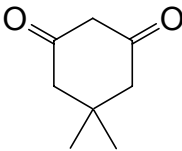
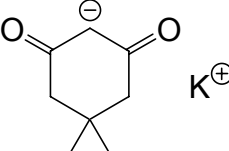
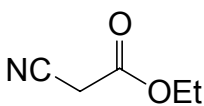
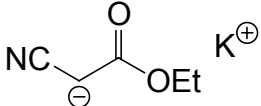
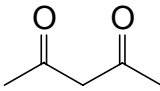
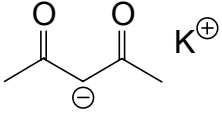
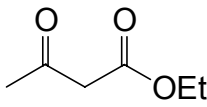
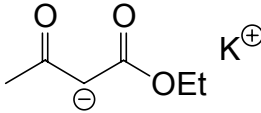
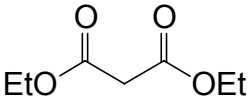
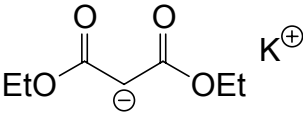
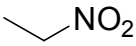
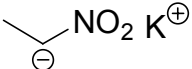
In der vorliegenden Arbeit erfolgte die Darstellung der Kaliumsalze **24a-h** analog einem von Arnett et al.^[47] verwendeten Verfahren zur Isolierung einer Vielzahl kristalliner Kaliumsalze von Di- und Tricarbonylverbindungen. Im Unterschied zu dieser Vorschrift wurde als Lösungsmittel eine Mischung aus Ethanol und Toluol an Stelle einer Mischung aus Methanol und Benzol eingesetzt, um eine mögliche Umesterung der eingesetzten Ethylester auszuschließen (Schema 3.6).

Schema 3.6.



Als Kaliumquelle wurde dabei eine Lösung von Kaliummethanolat in Ethanol verwendet, die jeweils frisch durch Lösen von elementarem Kalium in wasserfreiem Ethanol hergestellt wurde. Anschließend wurde die zu deprotonierende CH-acide Verbindung **25a-h** zusammen mit etwas Toluol zugegeben, um Wasserspuren durch azeotrope Destillation zu entfernen, und das Lösungsmittel vollständig im Vakuum abkondensiert. Durch das Entfernen des Lösungsmittels wird gleichzeitig das Deprotonierungsgleichgewicht auf die Seite des Carbanionensalzes verschoben. Nach dieser Methode wurden die in Tabelle 3.5 aufgeführten Kaliumsalze im Allgemeinen in guten Ausbeuten isoliert.

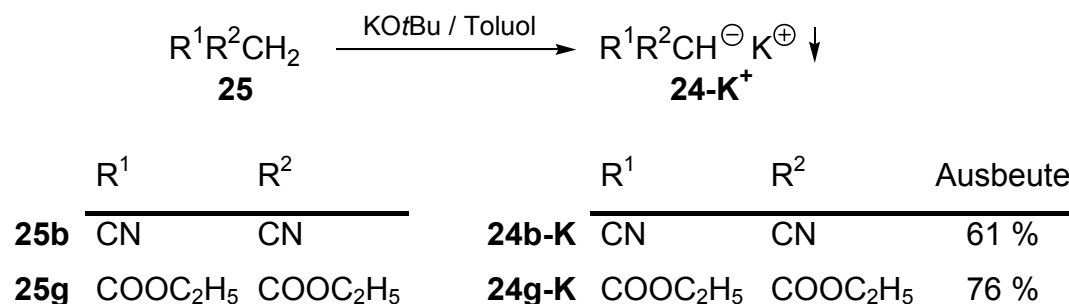
Tabelle 3.5. Synthese der Kaliumsalze **24a-h-K⁺** aus den CH-Säuren **25** und Natriumethanolat in Ethanol/Toluol.

CH-Säure 25	Isoliertes Kaliumsalz 24	Ausbeute
 25a	 24a-K⁺	79 %
 25b	 24b-K⁺	65 %
 25c	 24c-K⁺	91 %
 25d	 24d-K⁺	89 %
 25e	 24e-K⁺	86 %
 25f	 24f-K	75 %
 25g	 24g-K⁺	84 %
 25h	 24h-K⁺	65 %

Die Kaliumsalze von Malonnitril **24b-K⁺** und Malonsäurediethylester **24g-K⁺** wurden alternativ auch mit Kalium-*tert*-butanolat, gelöst in Ethanol, in vergleichbaren Ausbeuten dargestellt (Schema 3.7). Die beiden Kaliumsalze **24b,g-K⁺** bilden in konzentrierten ethanolischen

Lösungen schwer lösliche Niederschläge, die ohne vorheriges Entfernen des Lösungsmittels direkt abfiltriert wurden.

Schema 3.7.



Alle isolierten Kaliumsalze wurden durch Vergleich ihrer ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren mit Literaturdaten bzw. den Spektren der korrespondierenden Säuren identifiziert (Tabelle 3.7). Dabei zeigte sich bei den Kaliumsalzen von Acetylaceton (**24e-K⁺**) und Acetessigsäureethylester (**24f-K⁺**), dass im Konzentrationsbereich der NMR-Untersuchungen jeweils ein Gleichgewicht zwischen zwei Isomeren vorliegt (Abbildung 3.4 und 3.5).

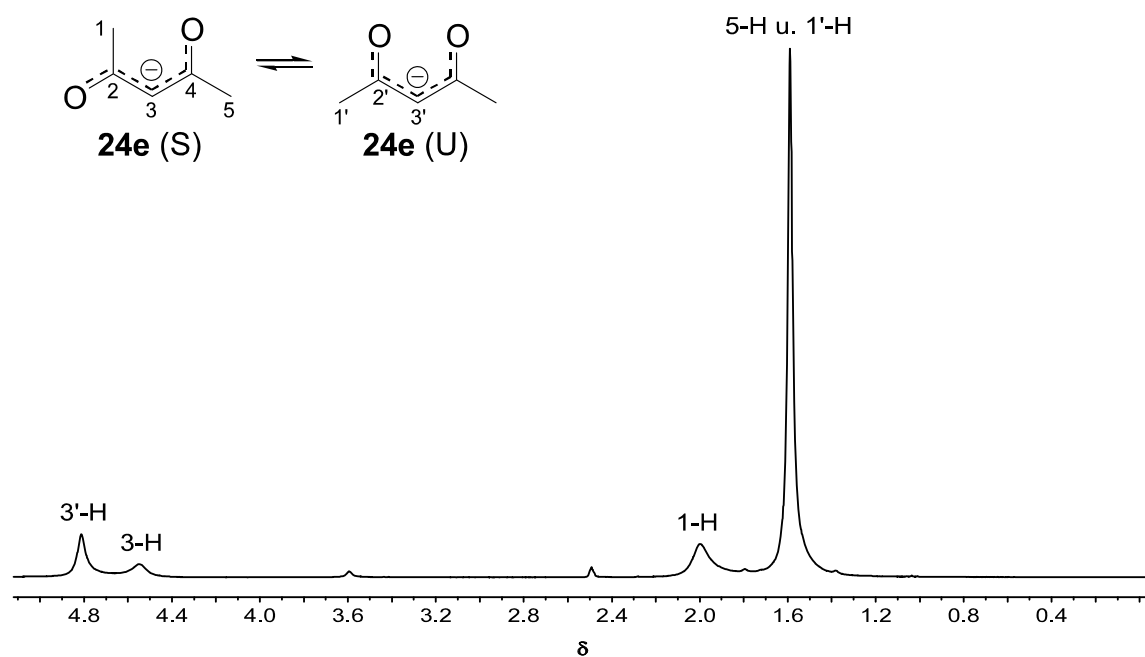


Abbildung 3.4. ^1H -NMR-Spektrum (300 MHz) einer Lösung von 24e-K^+ in $\text{d}_6\text{-DMSO}$ bei 295 K mit $\text{d}_6\text{-DMSO}$ ($\delta = 2.49$) als Standard. Von den drei Signalen für die Methylprotonen ist ein Signal für das S-Isomer von dem Signal für das U-Isomer überlagert; $[24\text{e-K}^+] \approx 0.8 \text{ mol L}^{-1}$.

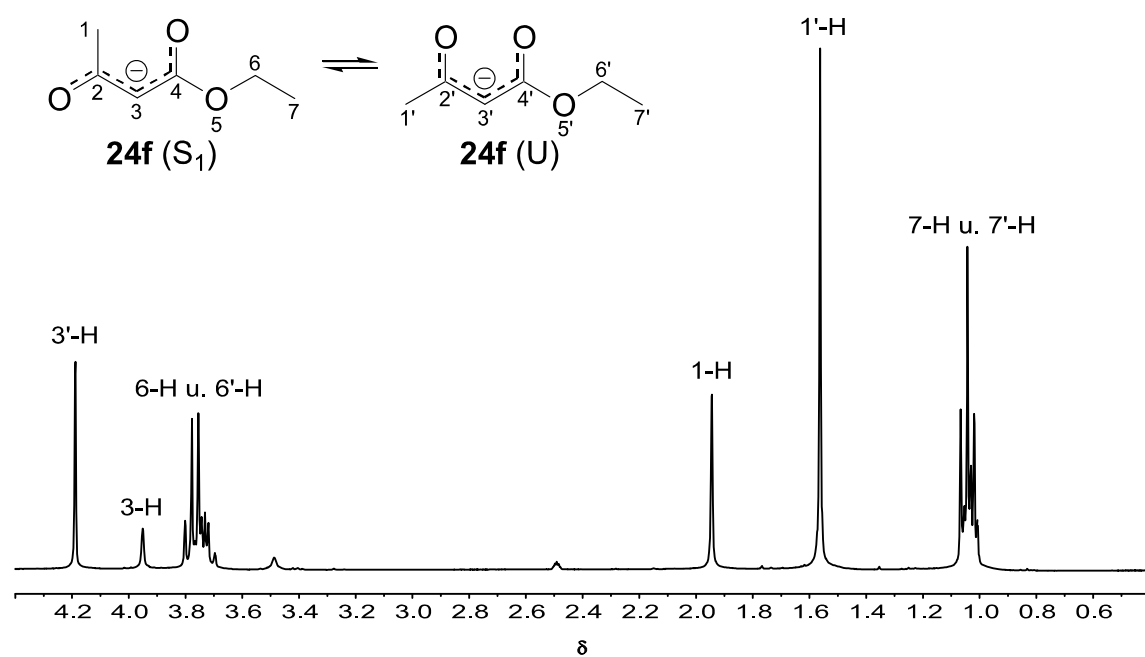
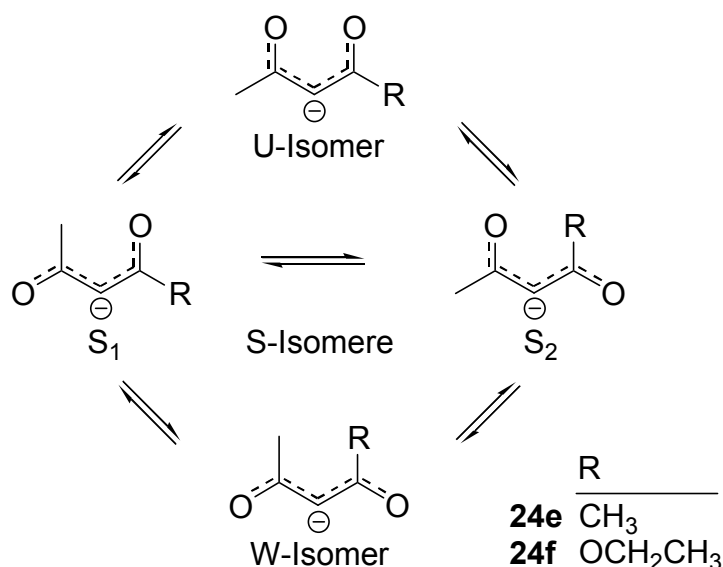


Abbildung 3.5. ^1H -NMR-Spektrum (300 MHz) einer Lösung von 24f-K^+ in $\text{d}_6\text{-DMSO}$ bei 295 K mit $\text{d}_6\text{-DMSO}$ ($\delta = 2.49$) als Standard; $[24\text{f-K}^+] \approx 0.7 \text{ mol L}^{-1}$.

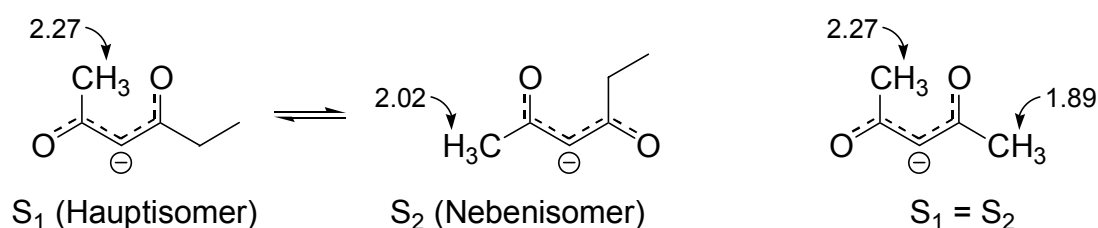
Wie aus Schema 3.8 ersichtlich wird, können bei dem Anionen **24f** prinzipiell vier Diastereomere im Gleichgewicht miteinander vorliegen, die den vier verschiedenen Kombinationen an E- und Z-Anordnung der beiden partiellen C-C-Doppelbindungen entsprechen. Da im Falle des Carbanions von Acetylaceton (**24e**) die beiden S-Isomere identisch sind, sind bei diesem Anion drei Stereoisomere möglich.

Schema 3.8.



Aus NMR-Untersuchungen in Methanol ist bekannt, dass die freien Anionen **24e** und **24f** bevorzugt als S-Isomere vorliegen, da bei dieser Anordnung die Abstoßung zwischen den beiden negativ polarisierten Sauerstoffatomen minimiert ist.^[50,51,52] Bei dem Carbanion von Acetylaceton (**24e**) ist dabei das S₁-Isomer das stabilere der beiden möglichen S-Diastereomere.^[51] Die gepaarten Ionen liegen dagegen als U-Isomer vor. Die Zuordnung der chemischen Verschiebungen für die Acetylgruppen erfolgte von Raban et al. aus den relativen Signalintensitäten der beiden S-Isomere des Anions von 2,4-Hexandion und dem Vergleich mit den Signalen des S-Isomers des Anions von Acetylaceton (Schema 3.9).^[53]

Schema 3.9. Chemische Verschiebungen der Acetylgruppen in den Anionen von 2,4-Hexandion und Acetylaceton in d₄-Methanol.^[53]



Die Zuordnung der Signalsätze in den Abbildungen 3.4 und 3.5 wurde durch Vergleich mit den in der Literatur angegebenen chemischen Verschiebungen in d_4 -Methanol (Tabelle 3.6) durchgeführt.^[50,51] Dabei wurde davon ausgegangen, dass trotz der generellen Hochfeldverschiebung der Resonanzsignale bei einem Wechsel des Lösungsmittels von d_4 -Methanol nach d_6 -Dimethylsulfoxid die relative Abfolge der Signale der Acetylgruppen der einzelnen Isomeren unverändert bleibt.

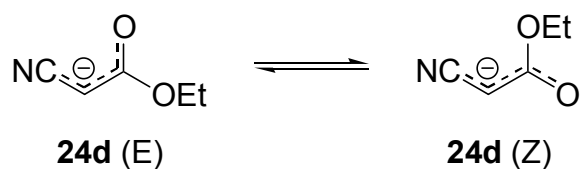
Tabelle 3.6. Vergleich der chemischen Verschiebungen im ^1H -NMR-Spektrum der U- und S-Isomere des Kaliumsalzes von Acetylaceton (**24e-K⁺**) in d_6 -DMSO mit den chemischen Verschiebungen des entsprechenden Natriumsalzes in d_4 -Methanol sowie des Kaliumsalzes von Acetessigsäureethylester (**24f-K⁺**) in d_6 -DMSO mit den chemischen Verschiebungen in d_4 -Methanol.

Carbanion	Konfiguration	COCH ₃ in d_6 -DMSO	COCH ₃ in d_4 -Methanol
24e	U	1.59	1.80 ^[a]
	S	1.59 und 2.00 ^[b]	1.89 und 2.27 ^[a]
24f	U	1.56	1.87 ^[c]
	S ₁	1.94	2.21 ^[c]

[a] Lit. [50]. [b] Die Signale für die Acetylgruppe des U-Isomers und der Acetylgruppe des S-Isomers bei höherem Feld sind überlagert. [c] Lit. [51].

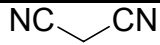
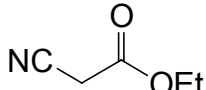
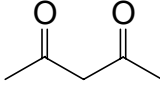
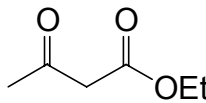
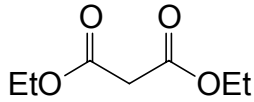
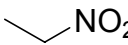
Das Kaliumsalz von Acetylaceton (**24e-K⁺**) liegt somit bei einer Konzentration von ca. 0.8 mol L⁻¹ in einem U/S-Isomerenverhältnis von 73:27 vor. Bei dem Kaliumsalz von Acetessigsäureethylester (**24f-K⁺**) zeigt sich bei einer Konzentration von ca. 0.7 mol L⁻¹ ein U/S₁-Isomerenverhältnis von 74:26.

Auch für das Kaliumsalz von Cyanessigsäureethylester (**24d-K⁺**) wird in den ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren eine Aufspaltung in zwei Signalsätze im Verhältnis 36:64 beobachtet. Dies kann in Analogie zum Tetra-*n*-butylammoniumsalz **24d-NBu₄⁺**^[54] mit dem Vorliegen eines Gleichgewichtes zwischen dem E- und dem Z-Isomer in Lösung erklärt werden, wobei die Zuordnung zu den jeweiligen Isomeren nicht bestimmt wurde.



Im Falle des Kaliumsalzes von Malonsäurediethylester (**24g-K⁺**) wird dagegen in Übereinstimmung zu Untersuchungen mit dem entsprechenden Natriumsalz^[55] in den ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren nur ein Signalsatz gefunden. Das Auftreten nur eines Isomeren im Konzentrationsbereich der NMR-Untersuchung (ca. 0.6 mol L⁻¹) kann mit der deutlich kleineren Dissoziationskonstante von **24g-K⁺** im Vergleich zu **24e-K⁺** (vgl. Tabelle 6.1) erklärt werden. Das Kaliumsalz von Malonsäurediethylester **24g-K⁺** liegt bei der NMR-Untersuchung weitestgehend gepaart vor und damit in der von gepaarten Enolat-Ionen von 1,3-Dicarbonylverbindungen bevorzugten U-Anordnung.^[52]

Tabelle 3.7. ^1H - und ^{13}C -NMR chemische Verschiebungen der offenkettigen CH-Säuren XCH_2Y bzw. der davon abgeleiteten Anionen $^-\text{CHXY}$ in d_6 -DMSO bei 300 bzw. 75.5 MHz mit d_6 -DMSO ($\delta = 2.49$ bzw. $\delta = 39.7$) als Standard.

CH-Säure XCH_2Y	XCH_2Y (^1H NMR)	$^-\text{CHXY}$ (^1H NMR)	XCH_2Y (^{13}C NMR)	$^-\text{CHXY}$ (^{13}C NMR)
 25b	4.38	1.10 ^[a]	8.69	-1.62 ^[b]
 25d	3.96	2.04 und 2.37 ^[c]	24.64	32.19 und 32.62 ^[c]
 25e	3.67 ^[d]	4.54 und 4.81 ^[e,f]	57.92 ^[d]	96.65 und 99.33 ^[e, g]
 25f	3.56	3.95 und 4.19 ^[e]	49.74	79.99 und 82.61 ^[e]
 25g	3.45	3.53 ^[h]	41.35	61.64
 25h	4.54	5.45	70.60	99.68

[a] 1.12^[56]. [b] -0.25^[56]. [c] E,Z-Isomerie. [d] Ketoform. [e] U,S-Isomerie. [f] 4.90^[56]. [g] 96.56^[56]. [h] 3.66^[55].

Beim Vergleich der chemischen Verschiebungen am anionischen C-Atom mit den entsprechenden chemischen Verschiebungen der Neutralverbindungen in Tabelle 3.7 muss berücksichtigt werden, dass beim Übergang von der Neutralverbindung zum Carbanion eine Änderung der Hybridisierung von sp^3 nach sp^2 erfolgt, wodurch eine Tieffeldverschiebung erwartet wird. Gleichzeitig tritt eine negative Ladung am C-Atom auf, was aufgrund der zusätzlichen Abschirmung mit einer Hochfeldverschiebung verbunden ist. Die experimentell beobachtbare Änderung der chemischen Verschiebung resultiert aus der Überlagerung der beiden gegenläufigen Effekte. Je nachdem, welcher der Effekte überwiegt, kann man im Carbanion eine Hoch- oder Tieffeldverschiebung beobachten.

Betrachtet man die Änderung der ^{13}C -NMR chemischen Verschiebung, so wird deutlich, dass ausschließlich im Falle des Anions von Malonnitril (**24b**) eine Hochfeldverschiebung gefunden wird. Bei allen anderen Anionen tritt dagegen eine zum Teil sehr deutliche Tieffeldverschiebung auf, die beim Anion von Cyanessigsäureethylester (**24d**) am schwächsten ausgeprägt ist. Dies kann mit den Befunden von Pagani et al.^[57] erklärt werden, nach denen durch C=O-Gruppen eine negative Ladung an einem benachbarten C-Atom stark delokalisiert wird, wohingegen C≡N-Gruppen kaum einen Beitrag zur Ladungsdelokalisierung leisten. Dies wird besonders deutlich am Beispiel des Carbanions von Malonnitril (**24b**), bei dem aufgrund der Lokalisation der negativen Ladung und der dadurch hervorgerufenen zusätzlichen Abschirmung des C-Atoms die deutliche Hochfeldverschiebung gefunden wird.

Einen deutlich geringeren Substituenteneffekt, der jedoch in dieselbe Richtung weist, findet man bei den ^1H - und ^{13}C -NMR chemischen Verschiebungen der den Carbanionen **24d,f,g** entsprechenden Vinylverbindungen (Tabelle 3.8).

Tabelle 3.8. Vergleich ausgewählter ^1H - und ^{13}C -NMR chemischen Verschiebungen der Carbanionen **24d,f,g** mit den entsprechenden Vinylverbindungen.

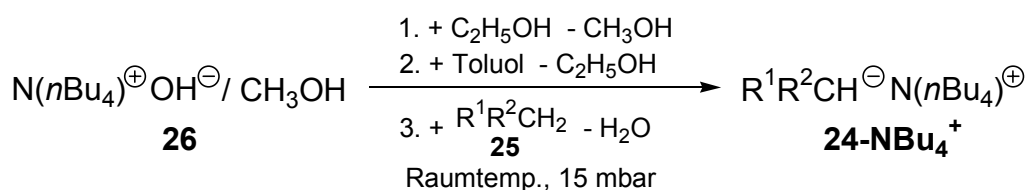
X				
CN	2.04 / 2.37	5.52 ^[a]	32.19	108.4 ^[b]
CO ₂ Et	3.53	6.05 ^[a]	61.64	129.8 ^[b]
COCH ₃	4.54 / 4.81	6.35 ^[a]	96.65 / 99.33	138.5 ^[b]

[a] Berechnet aus Substituenteninkrementen nach Lit. [58]. [b] Lit. [59]

3.2.4 Darstellung von Tetra-*n*-butylammoniumsalzen CH-acider Verbindungen

Die Synthese kristalliner Tetra-*n*-butylammoniumsalze von Carbanionen erfolgte nach der von Reetz et al.^[54,60] entwickelten „Toluol-Schlepp-Methode“ (Schema 3.10).

Schema 3.10.



	R1	R2		R1	R2	Ausbeute
25d	CN	COOC ₂ H ₅	24d-NBu₄⁺	CN	COOC ₂ H ₅	89 %
25g	COOC ₂ H ₅	COOC ₂ H ₅	24g-NBu₄⁺	COOC ₂ H ₅	COOC ₂ H ₅	93 %
25h	CH ₃	NO ₂	24h-NBu₄⁺	CH ₃	NO ₂	63 %

Bei dieser Methode wird zur Deprotonierung wasserfreies Tetra-*n*-butylammoniumhydroxid (**26**) eingesetzt, das als 1M Lösung in Methanol kommerziell erhältlich ist. Im Falle von Ethylestern wird das Methanol zunächst durch wiederholtes Verdünnen mit Ethanol und anschließendes Abkondensieren eines Teils des Lösungsmittels gegen Ethanol ausgetauscht, um eine mögliche Umesterung der Ethylester auszuschließen. Anschließend wird nach einem analogen Austausch von Ethanol gegen Toluol die CH-Säure zugegeben. Das bei der Reaktion gebildete Wasser wird durch ein permanent angelegtes Vakuum mit Toluol als Azeotrop bei Raumtemperatur abdestilliert, wodurch das Protonenübertragungsgleichgewicht zusätzlich auf die Seite des Carbanions **24** verschoben wird.

Es konnten nur die Tetra-*n*-butylammoniumsalze von Cyanessigsäureethylester (**24d-NBu₄⁺**), Malonsäurediethylester (**24g-NBu₄⁺**) und Nitroethan (**24h-NBu₄⁺**) als kristalline Feststoffe isoliert werden. Mit den anderen CH-aciden Verbindungen wurden nur ölige Produktgemische erhalten, die auch nach mehreren Wochen nicht kristallisierten.

Die Identifizierung der Salze der Carbanionen mit dem Tetra-*n*-butylammonium-Ion erfolgte durch Vergleich der ¹H- und ¹³C-NMR Spektren mit den entsprechenden Kaliumsalzen (Tabelle 3.9).

Tabelle 3.9. Vergleich der ^1H - und ^{13}C -NMR chemischen Verschiebungen der Kalium- und Tetra-*n*-butylammoniumsalze der Carbanionen **24d,g,h** am carbanionischen C-Atom in d_6 -DMSO bei 300 bzw. 75.5 MHz mit d_6 -DMSO ($\delta = 2.49$ bzw. $\delta = 39.7$) als Standard.

Carbanion	$^-\text{CHXY K}^+$	$^-\text{CHXY NnBu}_4^+$	$^-\text{CHXY K}^+$	$^-\text{CHXY NnBu}_4^+$
24d	2.04 und 2.37 ^[a]	2.04 und 2.33 ^[b]	32.19 und 32.62 ^[a]	31.78 und 32.24 ^[c]
24g	3.53	3.32	61.64	60.2
24h	5.45	5.29	99.68	97.46

[a] E, Z-Isomerie. [b] Lit.: 1.99 und 2.31^[54]. [c] Lit.: 31.5 und 32.0^[54]

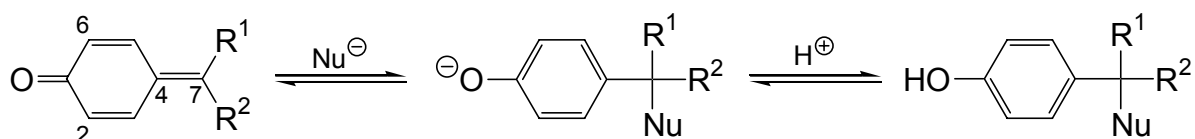
Aus der Gegenüberstellung in Tabelle 3.9 wird deutlich, dass die chemischen Verschiebungen empfindlich auf eine Variation des Gegenions reagieren. Mit zunehmender Entfernung vom carbanionischen Zentrum werden die Unterschiede der ^1H - und ^{13}C -NMR chemischen Verschiebungen der Kalium- und Tetra-*n*-butylammoniumsalze im Allgemeinen schwächer (vgl. Kapitel 10.2.1 und 10.2.3), sind aber bei den Carbanionen **24d,g,h** noch deutlich nachweisbar. Vermutlich sind die chemischen Verschiebungen auch von der Konzentration abhängig, was aber nicht untersucht wurde.

4 Reaktionen der Carbanionen mit Elektrophilen

4.1 Reaktionsprodukte aus Chinonmethiden und Carbanionen

Von Chinonmethiden ist allgemein bekannt, dass sie mit Nucleophilen unter 1,6-Addition reagieren (Schema 4.1).^[28]

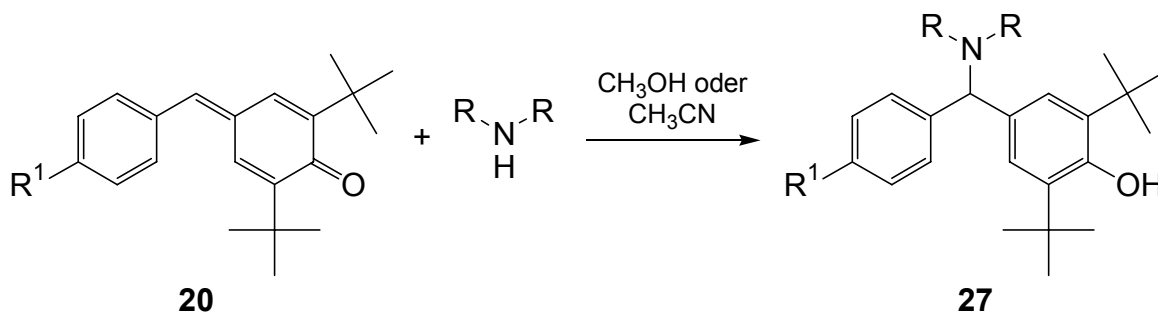
Schema 4.1.



Das Nucleophil addiert sich dabei an Position 7 unter Ausbildung eines geladenen aromatischen Zwischenproduktes, das anschließend mit einem Elektrophil abgefangen werden kann. Im Allgemeinen erfolgt dabei eine Protonierung zum entsprechenden Phenol. Wie die Darstellungsreaktionen der Chinonmethide durch Eliminierung ausgehend von Phenolen zeigen (vgl. Kapitel 3.1.2), können die beiden Reaktionsschritte der 1,6-Addition prinzipiell reversibel verlaufen.

Auch von den in der vorliegenden Arbeit als Elektrophile eingesetzten 2,6-Di-*tert*-butylchinonmethiden **20** ist bekannt, dass sie mit primären und sekundären Aminen in einer 1,6-Additionsreaktion phenyloge Mannich-Basen **27** bilden (Schema 4.2).^[61]

Schema 4.2



Analog wurden auch bei den in der vorliegenden Arbeit durchgeführten Umsetzungen der Chinonmethide **20a-d** mit den Kalium- oder Tetra-*n*-butylammoniumsalzen der Carbanionen **24a-h** nach Aufarbeitung mit verdünnter Mineralsäure ausschließlich Phenole als Reaktions-

produkte erhalten, bei denen das Carbanion an Position 7 des Chinonmethids angelagert ist (Tabelle 4.1). Da kinetische Untersuchungen gezeigt hatten, dass die Additionsreaktionen mit den Carbanionen **24a,c,e,f** nicht quantitativ verlaufen, wie in Kapitel 5.2.2 noch näher ausgeführt wird, wurden die Umsetzungen mit den Carbanionen **24a,c,e,f** teilweise unter Zusatz eines geringen Überschusses der jeweiligen zum Carbanion korrespondierenden CH-Säure durchgeführt, um die Additionsreaktion möglichst vollständig auf die Produktseite zu verschieben. Die teilweise sehr unterschiedlichen Ausbeuten in Tabelle 4.1 sind eine Folge der in keinem Fall optimierten Aufarbeitung. Es wurde darauf verzichtet, die Reaktionsprodukte aller kinetischen Messungen zu studieren, da für die einzelnen Chinonmethide jeweils analoger Reaktionsverlauf erwartet werden kann.

Tabelle 4.1. Reaktionsprodukte aus den Chinonmethiden **20a-d** und den Carbanionen **24a-h** in wasserfreiem DMSO nach Aufarbeitung mit verdünnter Mineralsäure.

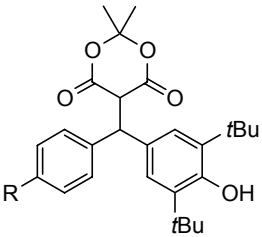
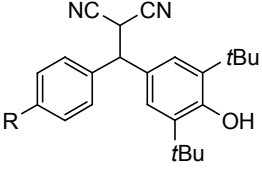
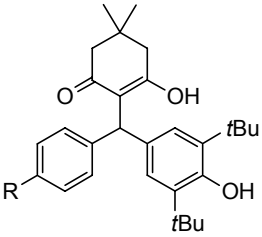
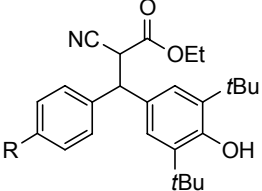
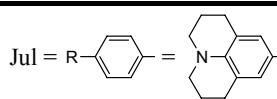
Nucleophil	Elektrophil	Produkt	R	Ausbeute
24a-K⁺	20a		28a Me	55 % ^[a]
	20b		28b OMe	43 % ^[a]
24b-K⁺	20a		29a Me	75 %
	20b		29b OMe	65 %
	20c		29c NMe ₂	50 %
	20d		29d Jul ^[b]	43 %
24c-K⁺	20a		30a Me	93 %
	20b		30b OMe	88 % ^[a]
24d-K⁺	20a		31a Me	73 %
	20b		31b OMe	93 %
	20c		31c NMe ₂	69 %

Tabelle 4.1. (Fortsetzung)

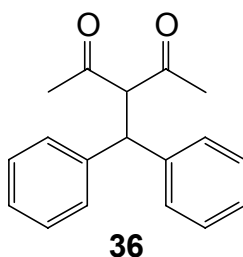
Nucleophil	Elektrophil	Produkt	R	Ausbeute
24e-K⁺	20a		32a Me	71 % ^[c]
	20a		32a Me	77 % ^[d]
	20b		32b OMe	92 % ^[a]
	20c		32c NMe ₂	69 % ^[a]
	20d		32d Jul ^[b]	19 % ^[a]
24f-K⁺	20a		33a Me	94 % ^[a]
	20b		33b OMe	81 % ^[a]
	20c		33c NMe ₂	86 % ^[a]
	20d		33d Jul ^[b]	85 % ^[a]
24g-K⁺	20a		34a Me	59 %
24g-NBu₄⁺	20b		34b OMe	86 %
24g-K⁺	20c		34c NMe ₂	60 %
	20d		34d Jul ^[b]	86 %
24h-NBu₄⁺	20a		35a Me	19 %
	20b		35b OMe	55 %
	20c		35c NMe ₂	43 %

[a] Unter Zusatz der korrespondierenden Säure. [b] von 18-Krone-6. [d] unter Zusatz von 18-Krone-6.



[c] ohne Zusatz

Die mit dem Carbanion von Dimedon erhaltenen Umsetzungsprodukte **30a** und **30b** liegen innerhalb der Nachweisgrenze der $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie vollständig enolisiert vor. Bei allen anderen in Tabelle 4.1 gezeigten Addukten findet man innerhalb der Nachweisgrenze der $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie dagegen ausschließlich die Ketoform, bei der die Resonanzsignale der beiden aliphatischen Methin-Protonen jeweils zu einem Dublett aufspalten. Dies ist in Übereinstimmung mit dem von Rüchardt et al.^[62] beschriebenen $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von 3-Benzhydrylpentan-2,4-dion (**36**), in dem in d-Chloroform ebenfalls ausschließlich die Ketoform auftritt.

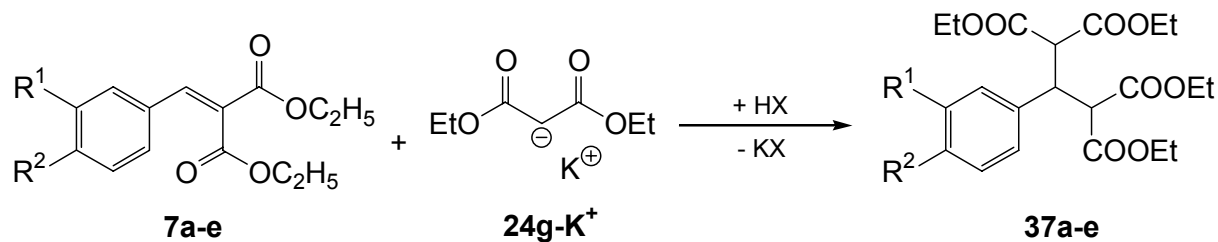


Obwohl es sich bei den in der vorliegenden Arbeit untersuchten Carbanionen um ambidente Nucleophile handelt, die mit Elektrophilen prinzipiell nicht nur über das anionische C-Atom, sondern alternativ auch über ein Heteroatom einer benachbarten funktionellen Gruppe reagieren können, wie dies z. B. bei Alkylierungsreaktionen der Carbanionen von 1,3-Dicarbonylverbindungen beobachtet wurde,^[63] wurden bei den hier durchgeführten Reaktionen keinerlei Hinweise für ein durch einen einleitenden Angriff eines Heteroatoms am Chinonmethid gebildetes Reaktionsprodukt gefunden. Es wurden ausschließlich Reaktionsprodukte isoliert, bei denen eine neue C-C-Bindung geknüpft wurde.

4.2 Reaktionsprodukte aus Benzylidenmalonsäurediethylestern und dem Carbanion von Malonsäurediethylester

Die Addition des Kaliumsalzes von Malonsäurediethylester **24g-K⁺** an die Benzylidenmalonsäurediethylester **7a-e** erfolgte in der für Michael-Reaktionen erwarteten Weise unter Angriff am β -C-Atom.^[7b] Nach Aufarbeitung mit Essigsäure wurden die Tetracarbonsäureester **37a-e** erhalten (Schema 4.3).

Schema 4.3.



	R ¹	R ²		R ¹	R ²	Ausbeute
7a	H	H	37a	H	H	83 %
7b	Cl	H	37b	Cl	H	47 % ^[a]
7c	H	CN	37c	H	CN	_ ^[b]
7d	H	Me	37d	H	Me	47 % ^[a]
7e	H	OMe	37e	H	OMe	78 %

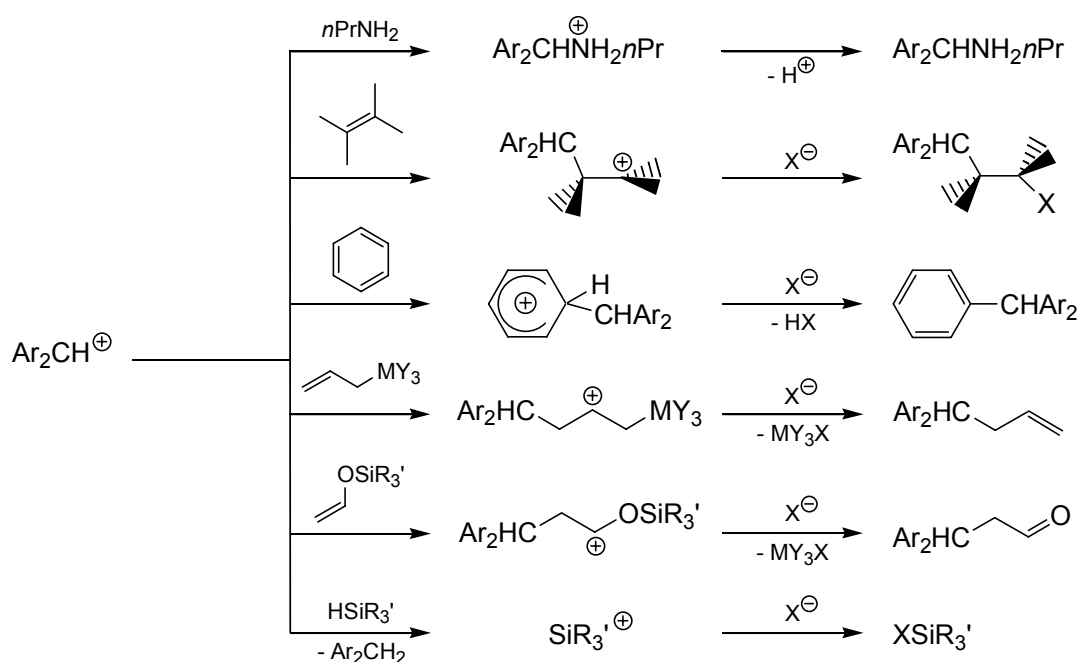
[a] Isolierte Verbindung enthält geringen Anteil (ca. 5-10 %) an Zersetzungsprodukt. [b] Verbindung konnte wegen Zersetzung bei der Destillation nicht isoliert werden.

Von dem 2,4-Bis-ethoxycarbonyl-3-phenylpentandisäurediethylester **37a** wird in der Literatur beschrieben, dass diese Verbindung nicht ohne Zersetzung destilliert werden kann.^[64] In Übereinstimmung mit den Befunden von Kötz^[65] konnten allerdings die Tetracarbonsäureester **37a** und **37e** durch Kurzwegdestillation gereinigt und in guten Ausbeuten isoliert werden. Die Ester **37b** und **37d** konnten dagegen nur mit einem geringen Anteil an Zersetzungsprodukten isoliert werden und der *p*-CN-substituierte Ester **37c** zersetzte sich bei der Destillation weitgehend.

4.3 Reaktionsprodukte aus Benzhydrylkationen und Carbanionen

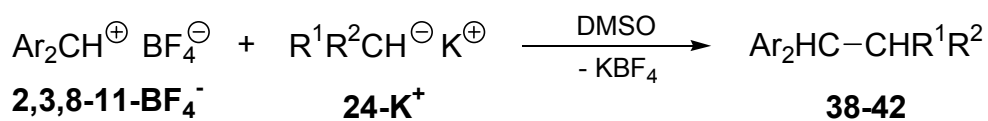
Die Umsetzungen von Benzhydrylkationen mit ungeladenen π -Systemen, (Alkenen,^[17,39,66] Alkinen,^[67] Arenen,^[68] Allylsilanen, -germanen, -stannanen,^[69] Silylenolethern, Silylketenacetalen^[22]), *n*-Nucleophilen^[70] (Aminen,^[71] Alkoholen^[72]) und Hydriden (Silanen,^[73] Stannanen^[74], Kohlenwasserstoffen,^[75] Aminboranen^[76]) wurden intensiv untersucht. Die Reaktion zwischen Elektrophil und Benzhydrylkation wird dabei immer durch einen Angriff des Nucleophils auf die Benzhydrylposition des Diarylcarbeniumions eingeleitet (Schema 4.4)

Schema 4.4.



Auch bei den in der vorliegenden Arbeit untersuchten Umsetzungen von Carbanionen mit den Tetrafluorborat-Salzen der Benzhydrylkationen **2,3,8-11** wurden ausschließlich Reaktionsprodukte isoliert, bei denen eine neue C-C-Bindung zwischen der Benzhydrylposition und dem Carbanion geknüpft wurde (Tabelle 4.2). Wie bei den Umsetzungen mit den Chinonmethiden (vgl. Kapitel 4.1) sind auch hier die zum Teil sehr unterschiedlichen Ausbeuten ein Folge der in keinem Fall optimierten Aufarbeitung. Analog wurde auch bei den Benzhydrylkationen darauf verzichtet, die Reaktionsprodukte aller kinetischen Messungen zu untersuchen, da auch hier für die einzelnen Benzhydrylkationen ein übereinstimmender Reaktionsverlauf für die Koordinationsreaktionen angenommen werden kann.

Tabelle 4.2. Reaktionsprodukte der Umsetzungen der Benzhydrylium-Tetrafluorborate **2,3,8-11-BF₄** mit den Kaliumsalzen der Carbanionen **24a,c,e,f,g-K⁺** in Dimethylsulfoxid.



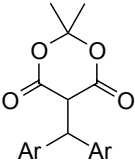
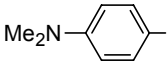
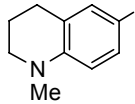
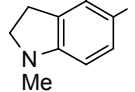
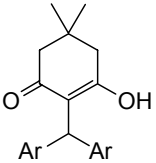
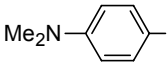
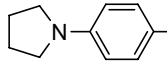
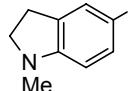
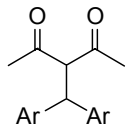
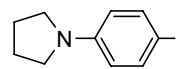
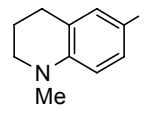
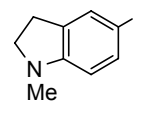
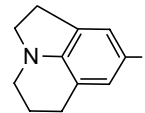
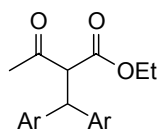
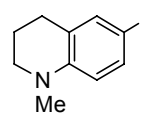
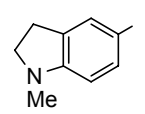
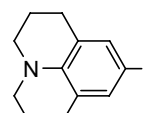
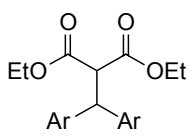
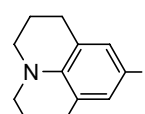
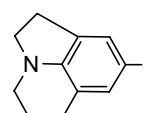
Nucleophil	Elektrophil	Produkt	Ar	Ausbeute
24a-K⁺	2-BF₄⁻		38a 	43 %
	8-BF₄⁻		38b 	22 %
	9-BF₄⁻		38c 	22 %
24c-K⁺	2-BF₄⁻		39a 	66 %
	3-BF₄⁻		39b 	67 %
	9-BF₄⁻		39c 	86 %

Tabelle 4.2. (Fortsetzung)

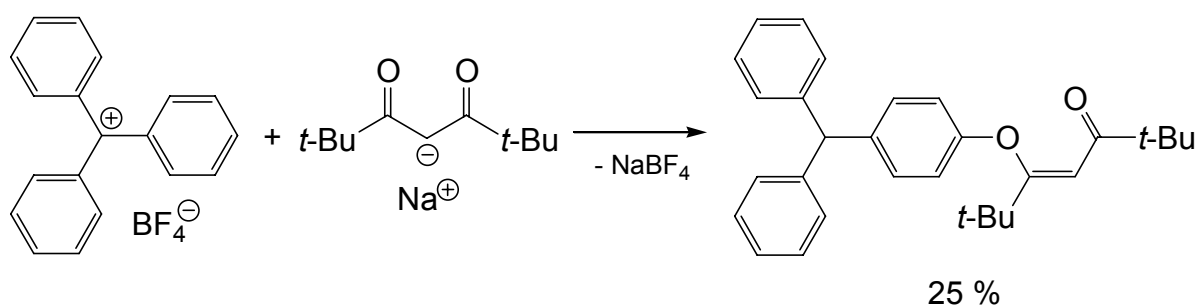
Nucleophil	Elektrophil	Produkt	Ar	Ausbeute
24e-K⁺	3-BF₄⁻		40a 	37 %
	8-BF₄⁻		40b 	49 %
	9-BF₄⁻		40c 	80 %
	11-BF₄⁻		40d 	35 %
24f-K⁺	8-BF₄⁻		41a 	44 %
	9-BF₄⁻		41b 	64 %
	10-BF₄⁻		41c 	37 %
24g-K⁺	10-BF₄⁻		42a 	54 %
	11-BF₄⁻		42b 	70 %

Wie bei den Umsetzungsprodukten der Chinonmethide in Kapitel 4.1 liegen auch hier die Umsetzungsprodukte mit dem Carbanion von Dimedon **39a-c** innerhalb der Nachweisgrenze der ¹H-NMR-Spektroskopie vollständig enolisiert vor. Dies ist im Widerspruch zu der von

Garner et al.^[77] für die Verbindung **39a** formulierten Ketoform. Bei allen anderen Umsetzungsprodukten **38,40-42** findet man dagegen auch bei den Benzhydrylkationen innerhalb der Nachweisgrenze der ¹H-NMR-Spektroskopie ausschließlich die Ketoform. Bei den Umsetzungsprodukten **38,40-42** beobachtete man bei allen Verbindungen für die beiden aliphatischen Methin-Protonen jeweils eine Aufspaltung des Resonanzsignals zu einem Dublett.

Obwohl für die Reaktion von Trityltetrafluorborat mit dem Natriumsalz von 2,2,6,6-Tetramethylheptan-3,5-dion neben dem Angriff an einem Phenylring auch die Bildung eines Enoethers beschrieben wurde (Schema 4.5),^[78] wurde in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Umsetzungen der Carbanionen mit den Chinonmethiden (vgl. Kapitel 4.1) auch bei den Reaktionen mit den Benzhydrylkationen keinerlei Hinweis für ein durch einen einleitenden Angriff eines Heteroatoms am Benzhydrylkation gebildetes Reaktionsprodukt gefunden.

Schema 4.5.^[78]



5 Kinetische Messungen

5.1 Messmethode

Da bei den Reaktionen der Carbanionen mit den hier untersuchten Elektrophilen die primären Reaktionsprodukte im UV/VIS-Spektrum generell eine kürzerwellige Absorption zeigen als die Ausgangselektrophile, wurden die Reaktionen photometrisch verfolgt. Für die Reaktionen der Carbanionen mit den Chinonmethiden **20a-d** und den Benzylidenmalonsäurediethylestern **7a-e** wurden die zeitlichen Änderungen der UV-Absorptionen im Bereich von $\lambda = 200$ bis 600 nm mit einem Diodenarray-Spektrometer und einer Tauchsonde mit Lichtleiteroptik bestimmt und aufgezeichnet. Im Falle der wesentlich schneller verlaufenden Reaktionen der Carbanionen mit den Benzhydrylkationen **2,3,8-11** musste dagegen ein Stopped-flow-Messsystem eingesetzt werden, bei dem die zeitliche Änderung der UV-Absorption mit einem Photomultiplier erfasst wurde.

5.2 Kinetische Untersuchung der Reaktionen mit Chinonmethiden

5.2.1 Absorptions-Zeit-Verlauf

Die Reaktionen der Chinonmethide **20a-d** mit den Carbanionen **24a-h** wurden UV-spektroskopisch verfolgt, indem zunächst eine Lösung des jeweiligen Chinonmethids in Dimethylsulfoxid mit einer Konzentration von 10^{-5} - 10^{-4} mol L⁻¹ vorgelegt wurde und anschließend nach Zugabe von 5 bis 50 Äquivalenten der Kalium- oder Tetra-*n*-butylammoniumsalze der Carbanionen die zeitliche Änderung der UV-Absorption der Chinonmethide am jeweiligen Absorptionsmaximum verfolgt wurde. Im Falle der Kaliumsalze wurden zusätzlich noch 1.01 bis 1.10 Äquivalente 18-Krone-6 zugesetzt, um eine vollständige Dissoziation der Kaliumsalze in Lösung zu gewährleisten.

Um zu überprüfen, ob innerhalb des betrachteten Konzentrationsbereiches der aus dem Lambert-Beer-Gesetz folgende lineare Zusammenhang zwischen Absorption und Konzentration der Chinonmethide erfüllt ist, wurde für die Chinonmethide **20a-d** die Absorption am jeweiligen Absorptionsmaximum als Funktion der Konzentration bestimmt. Für alle untersuchten Chinonmethide wird innerhalb des für die kinetische Untersuchungen eingesetzten

Konzentrationsbereiches die Proportionalität sehr gut erfüllt. In Abbildung 5.1 ist dies exemplarisch für das Chinonmethid **20b** dargestellt. Bei den kinetischen Untersuchungen konnte somit auf die Aufnahme einer Eichkurve vor jeder Messung verzichtet werden, und es wurde bei allen Messungen ein proportionaler Zusammenhang zwischen Absorption und Konzentration angenommen.

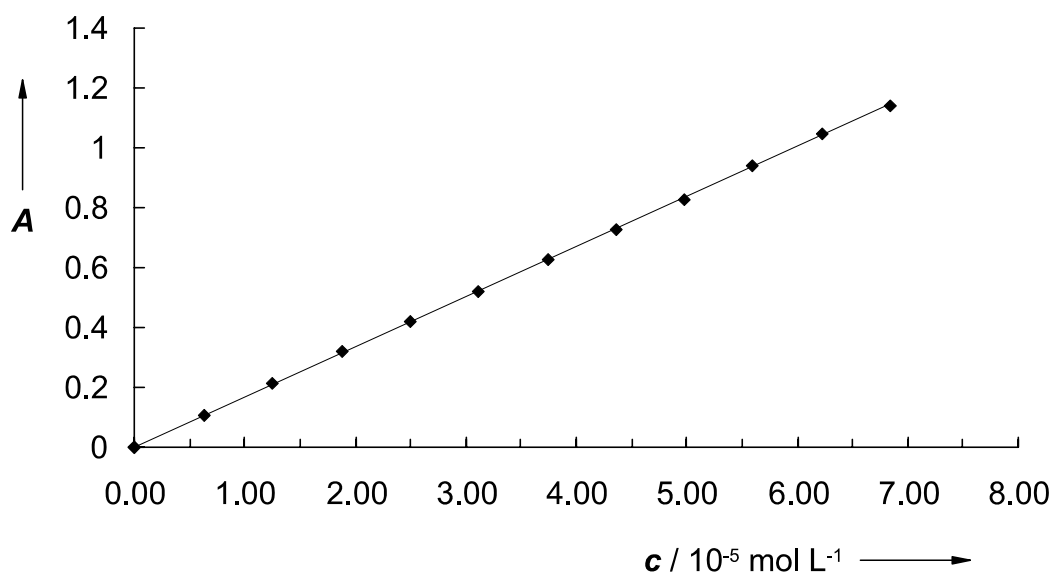


Abbildung 5.1. Absorption als Funktion der Konzentration für Lösungen des Chinonmethids **20b** in Dimethylsulfoxid bei 391 nm.

Für die Additionsreaktionen der Carbanionen **24** an die Chinonmethide **20** werden isobestischen Punkt beobachtet, wodurch das Auftreten langlebiger Zwischenstufen während der Additionsreaktion ausgeschlossen werden kann (Abbildung 5.2).

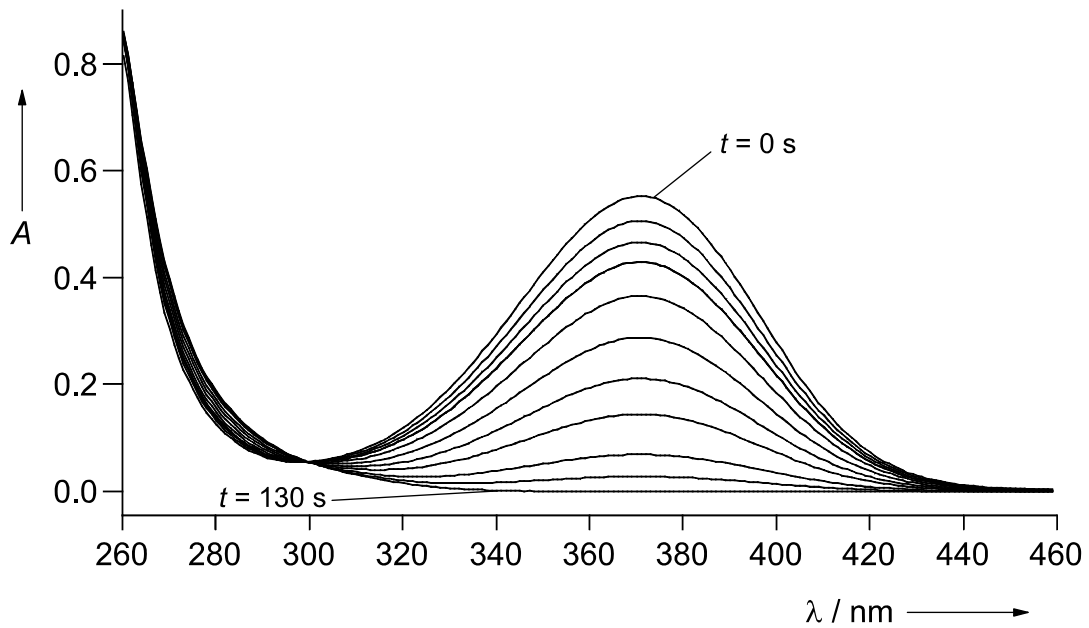


Abbildung 5.2. UV-Spektren während der Reaktion des Chinonmethids **20a** mit Tetra-*n*-butylammoniumsalz von Cyanessigsäureethylester (**24d-BF₄⁻**) (DMSO, 20 °C).

Für die Reaktionen der Carbanionen **24b,d,g,h** an die Chinonmethide **20a-d** wird eine einfache exponentielle Abnahme der Absorption mit einer vernachlässigbar kleinen Endabsorption beobachtet. In Abbildung 5.3 ist dies exemplarisch für die Reaktion des Chinonmethids **20a** mit dem Tetra-*n*-butylammoniumsalz von Cyanessigsäureethylester (**24d-BF₄⁻**) dargestellt.

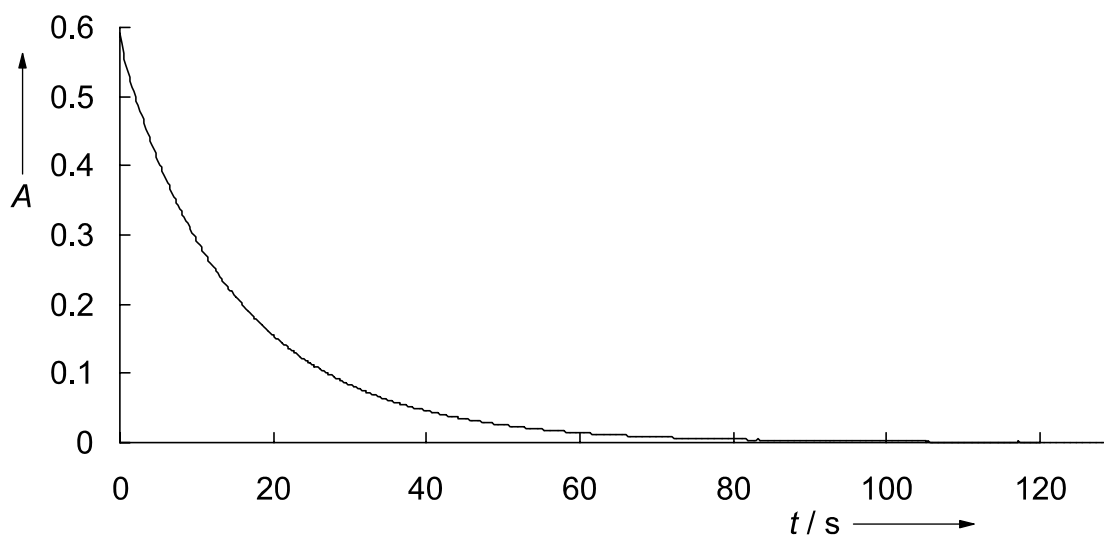


Abbildung 5.3 Absorptions-Zeit-Verlauf für die Reaktion des Chinonmethids **20a** mit dem Tetra-*n*-butylammoniumsalz von Cyanessigsäureethylester (**24d-BF₄⁻**) bei 371 nm (DMSO, 20 °C).

Die Additionsreaktionen der Carbanionen **24a,c,e,f** verlaufen dagegen nicht quantitativ. Wie Abbildung 5.4 für die Reaktion des Chinonmethids **20c** mit dem Kaliumsalz von Acetessigester (**24f-K⁺**) zeigt, findet man einen Absorptions-Zeit-Verlauf, beim dem nach einer anfänglichen exponentiellen Abnahme eine signifikante Endabsorption auftritt, die in einer langsameren Folgereaktion weiter abnimmt.

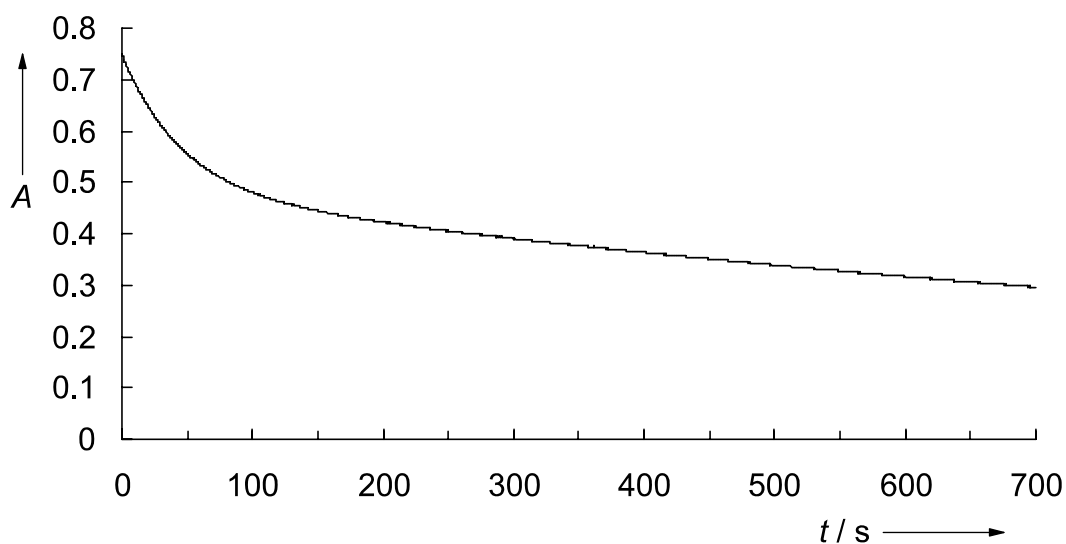


Abbildung 5.4. Absorptions-Zeit-Verlauf für die Reaktion des Chinonmethids **20c** mit dem Kaliumsalz von Acetessigester (**24f-K⁺**) bei 486 nm (DMSO, 20 °C); $[20c] = 3,48 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, $[24f-K^+] = 7,33 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, $[18\text{-Krone-6}] = 8,35 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$.

In Gegenwart eines Überschusses der zum jeweiligen Carbanion korrespondierenden Säure **25a,c,e,f** wird dagegen in allen Fällen eine exponentielle Abnahme der Absorption mit einem vernachlässigbar kleinen Endwert beobachtet (Abbildung 5.5).

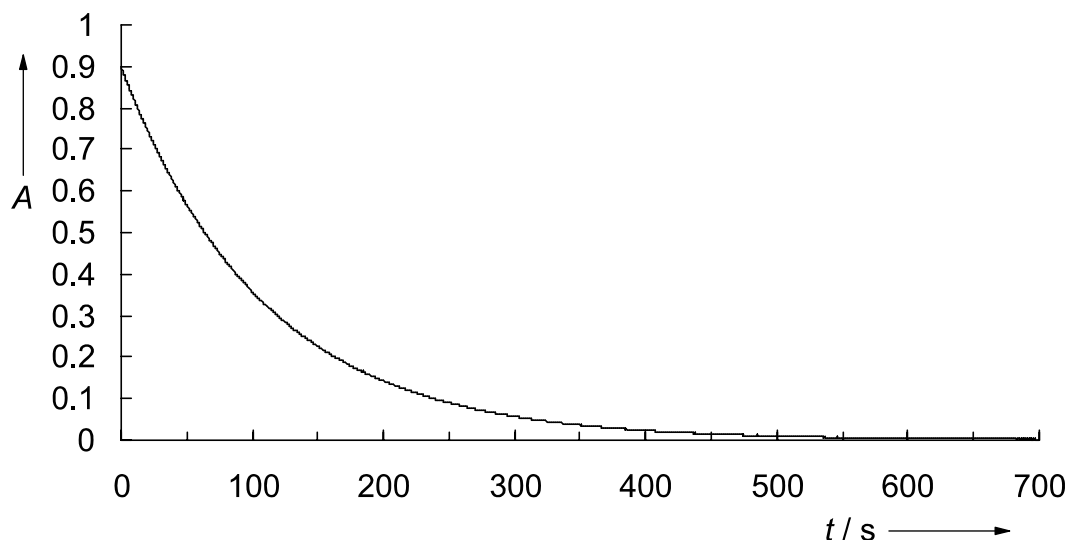


Abbildung 5.5. Absorptions-Zeit-Verlauf für die Reaktion des Chinonmethids **20c** mit dem Kaliumsalz von Acetessigester (**24f-K⁺**) nach Zugabe von 1.10 Äquivalenten Acetessigester (**25f**) bei 486 nm (DMSO, 20 °C); $[20c] = 4.23 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, $[24f-K^+] = 8.38 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, $[25f] = 1.71 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, $[18\text{-Krone-6}] = 8.99 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$.

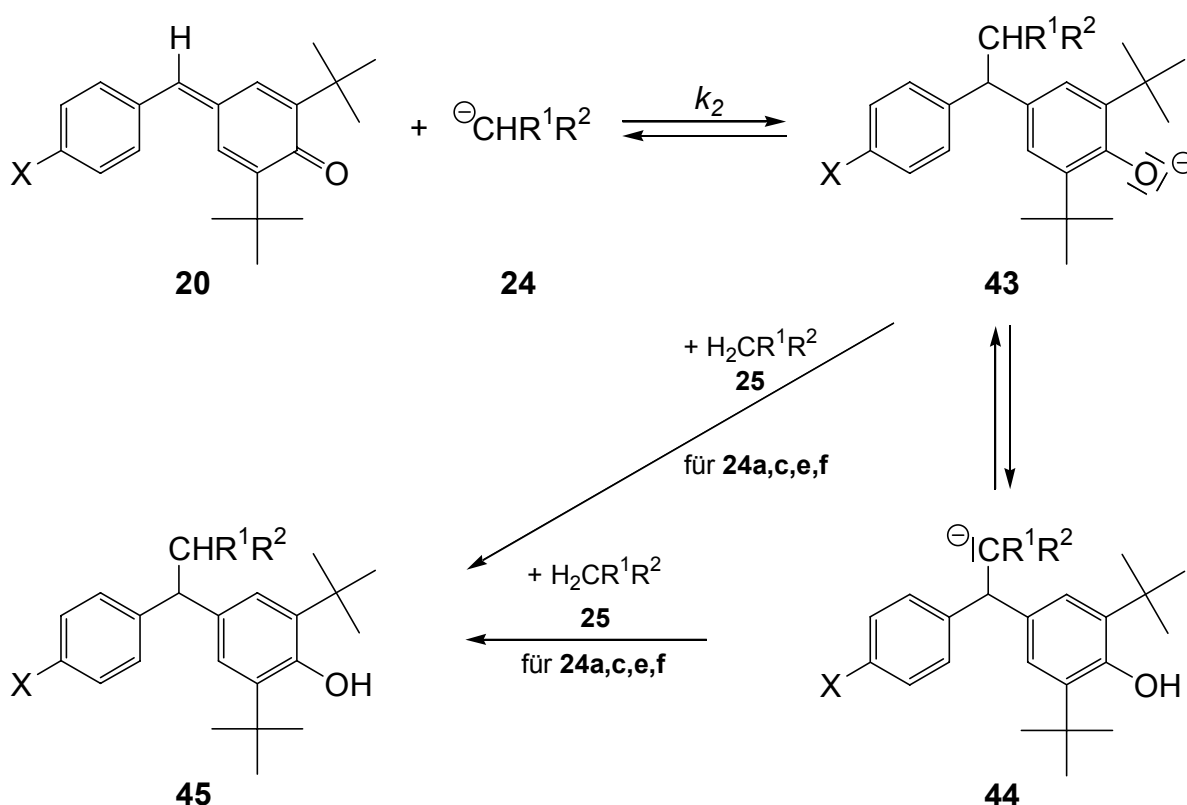
Die Verwendung einer anderen Protonenquelle anstelle der zum jeweiligen Carbanion korrespondierenden Säure ist problematisch. Um die Carbanionkonzentration in der Reaktionslösung nicht zu beeinflussen, müsste sie einen höheren pK_s -Wert als die korrespondierende Säure besitzen. Da die Acidität andererseits groß genug sein muss, um das Additionsprodukt quantitativ zu protonieren (vgl. Kapitel 5.2.2), verbleibt nur ein enges Fenster, das bei jedem System anders liegt, so dass die zum untersuchten Carbanion korrespondierende Säure jeweils die Protonenquelle der Wahl ist.

Um auszuschließen, dass die Chinonmethide **20a-d** auch ohne Zusatz externer Basen mit den CH-Säuren **25a,c,e,f** reagieren, wurden die zeitlichen Änderungen der Absorption der Chinonmethide **20a-d** in einer Mischung mit den CH-Säuren **25a,c,e,f** ohne Zusatz des jeweiligen Carbanionen-Salzes untersucht. Während die Chinonmethid-Absorption im Allgemeinen näherungsweise konstant blieb, beobachtete man bei der Kombination von Meldrumsäure **25a** mit den Chinonmethiden **20c** und **20d** das vollständige Verschwinden des Chinonmethids. Dies kann mit teilweiser Protonierung des basischen Stickstoffatoms der Chinonmethide **20c** und **20d** durch die relativ acide Meldrumsäure **25a** erklärt werden. Es erfolgt dann eine Additionsreaktion des Carbanions **24a** an die durch Protonierung der Chinonmethide **20c** und **20d** entstandenen Ammonium-Ionen.

5.2.2 Mechanismus der Additionsreaktion

Aufgrund der Beobachtung isosbestischer Punkte und des teilweise unvollständigen Reaktionsverlaufes, der erst nach Zugabe der jeweiligen korrespondierenden Säure vollständig auf die Produktseite verschoben wird, kann der in Schema 5.1 skizzierte Reaktionsverlauf für die Additionsreaktion angenommen werden.

Schema 5.1. Reaktionen der Chinonmethide **20a-d** mit den Carbanionen **24a-h**.



In einem ersten reversiblen Additionsschritt greift das Carbanion **24** das Chinonmethid **20** unter Bildung eines Phenolat-Ions **43** an. Dieses primär gebildete Phenolat-Ion **43** steht in einem Protonenübertragungsgleichgewicht mit einem neuen tertiären Carbanion **44**. Das Gleichgewicht dieses Additionsschritts liegt bei den Carbanionen **24b,d,g,h** nahezu vollständig auf der Seite des Additionsproduktes, wie sich aus den für diese Carbanionen beobachteten vernachlässigbar kleinen Endabsorptionen (vgl. Abbildung 5.3) ergibt. Für die Carbanionen **24a,c,e,f** zeigt das Auftreten einer nicht vernachlässigbaren Endabsorption dagegen, dass in diesen Fällen das Gleichgewicht nur teilweise auf der Seite des Additionsproduktes liegt (vgl. Abbildung 5.4). Das Gleichgewicht kann aber durch Protonierung des Phenolat-Ions bzw. tertiären Carbanions durch zugesetzte korrespondierende Säure **25** auf die Seite des Additionsproduktes verschoben werden, was durch das Auftreten einer vernachlässigbar kleinen

Endabsorption nach Zusatz der korrespondierenden Säure bestätigt wird (vgl. Abbildung 5.5). Da, wie in Kapitel 5.2.3 noch näher gezeigt wird, die beobachteten Geschwindigkeitskonstanten unabhängig von der Konzentration an korrespondierender Säure **25** sind, ist der Additionsschritt der geschwindigkeitsbestimmende Schritt und die experimentell bestimmten Geschwindigkeitskonstanten entsprechen somit der Geschwindigkeitskonstanten k_2 in Schema 5.1.

Um das Gleichgewicht zwischen Phenolat-Ion **43** und tertiärem Carbanion **44** auch experimentell zu beobachten, wurden die Reaktionen der Kaliumsalze von Malonnitril **24b-K⁺** und Malonsäurediethylester **24g-K⁺** mit dem Chinonmethid **20b** durch Umsetzung in einem NMR-Rohr und anschließende Aufnahme von ¹H-NMR-Spektren untersucht (Abbildung 5.6 und 5.7).

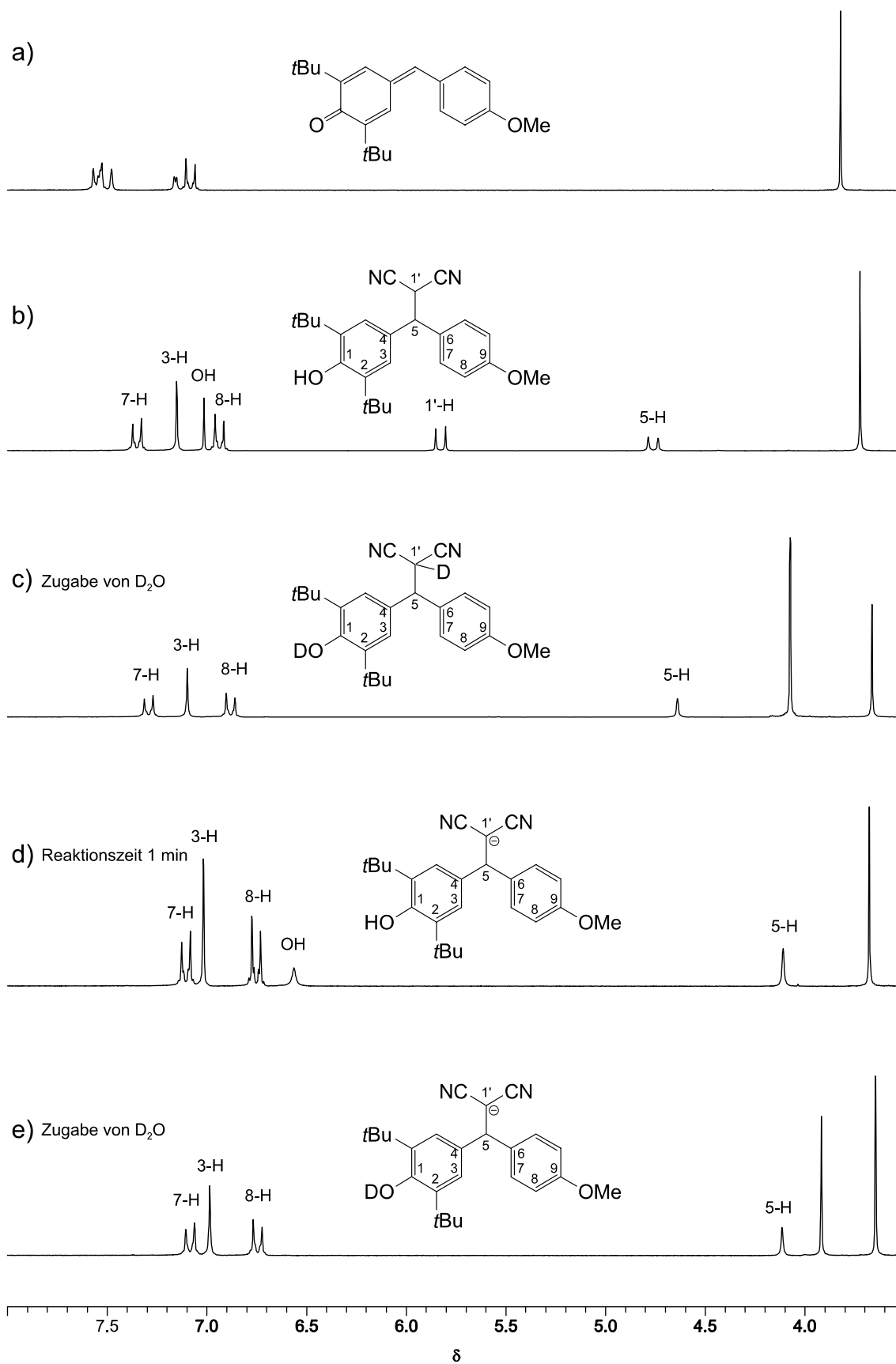


Abbildung 5.6. $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Untersuchung der Reaktion des Kaliumsalzes von Malonnitril (**24b-K⁺**) mit 2,6-Di-*tert*-butyl-4-(4-methoxybenzyliden)-cyclohexa-2,5-dienon (**20b**) (200 MHz, $\text{d}_6\text{-DMSO}$). a) Spektrum von 2,6-Di-*tert*-butyl-4-(4-methoxybenzyliden)-cyclohexa-2,5-dienon; b) Spektrum des isolierten Reaktionsproduktes; c) Spektrum des isolierten Reaktionsproduktes nach Zugabe von D_2O ; d) Spektrum der Reaktionslösung von 2,6-Di-*tert*-butyl-4-(4-methoxybenzyliden)-cyclohexa-2,5-dienon mit 1.8 Äquivalenten Kaliumsalz von Malonnitril nach 1 min; e) Spektrum der Reaktionslösung von 2,6-Di-*tert*-butyl-4-(4-methoxybenzyliden)-cyclohexa-2,5-dienon mit 1.8 Äquivalenten Kaliumsalz von Malonnitril nach Zugabe von 10 % D_2O .

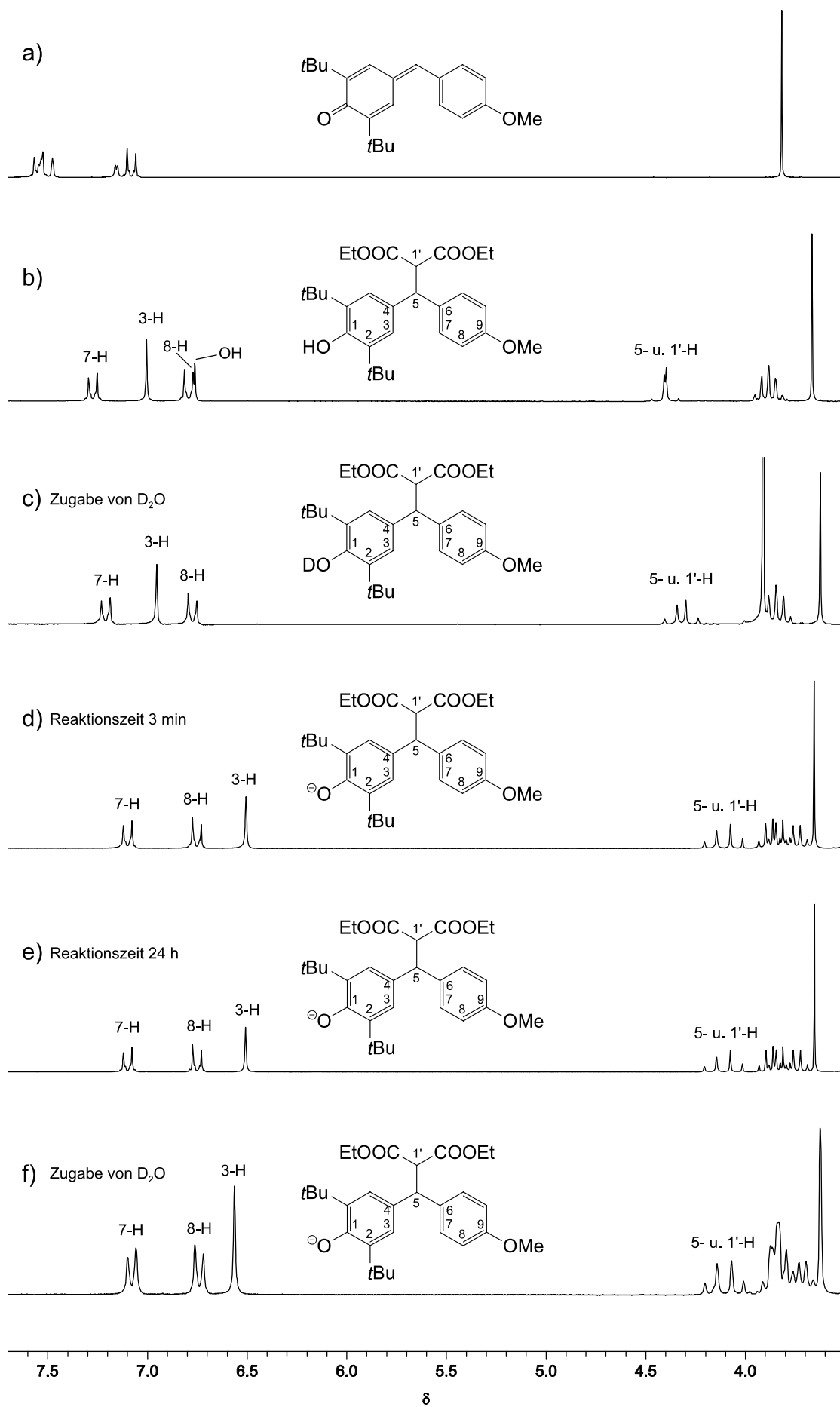


Abbildung 5.7. $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Untersuchung der Reaktion des Kaliumsalzes von Malonsäurediethylester (**24g-K⁺**) mit 2,6-Di-*tert*-butyl-4-(4-methoxybenzyliden)-cyclohexa-2,5-dienon (**20b**) (200 MHz, $\text{d}_6\text{-DMSO}$). a) Spektrum von 2,6-Di-*tert*-butyl-4-(4-methoxybenzyliden)-cyclohexa-2,5-dienon; b) Spektrum des isolierten Reaktionsproduktes; c) Spektrum des isolierten Reaktionsproduktes nach Zugabe von D_2O ; d) Spektrum der Reaktionslösung von 2,6-Di-*tert*-butyl-4-(4-methoxybenzyliden)-cyclohexa-2,5-dienon mit 1.4 Äquivalenten Kaliumdiethylmalonat nach 1 min; e) Spektrum der Reaktionslösung von 2,6-Di-*tert*-butyl-4-(4-methoxybenzyliden)-cyclohexa-2,5-dienon mit 1.4 Äquivalenten Kaliumdiethylmalonat nach 24 h; f) Spektrum der Reaktionslösung von 2,6-Di-*tert*-butyl-4-(4-methoxybenzyliden)-cyclohexa-2,5-dienon mit 1.4 Äquivalenten Kaliumdiethylmalonat nach Zugabe von 10% D_2O .

Bei der Umsetzung des Chinonmethids **20b** mit 1.8 Äquivalenten **24b-K⁺** in Dimethylsulfoxid erhält man ein $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum [Abbildung 5.6 Spektrum d)], das für das 5-H-Atom ein nicht aufgespaltenes Signal bei $\delta = 4.12$ sowie für die OH-Gruppe ein verbreitetes Sigulett bei $\delta = 6.55$ zeigt, das bei Zusatz von 10% D_2O verschwindet [vgl. Abbildung 5.6 Spektrum e)]. Daraus folgt, dass das Reaktionsprodukt aus dem Carbanion **24b** und dem Chinonmethid **20b** das tertiäre Carbanion **44** und nicht das Phenolat-Ion **43** ist. Dies kann mit der höheren Acidität von α -alkylsubstituierten Malonnitrilen ($\text{p}K_s$ -Wert von 2-Methylmalonnitril = $12.5^{[11]}$) im Vergleich zu Phenolen ($\text{p}K_s$ -Wert von Phenol = $18.0^{[38a]}$) in DMSO erklärt werden. Aus der nahezu unveränderten Signallage der nicht austauschbaren Protonen in den Spektren d) und e) in Abbildung 5.6 wird weiterhin deutlich, dass die ca. 10%ige Mischung von D_2O mit Dimethylsulfoxid nicht acide genug ist, um das Carbanion zu protonieren. Andernfalls müsste nach D_2O -Zusatz das Spektrum c) in Abbildung 5.6 beobachtbar sein.

Für die Reaktion des Carbanions von Malonsäurediethylester **24g** mit dem Chinonmethid **20b** folgt dagegen aus einem Vergleich der Aciditäten von α -alkylsubstituierten Malonsäuredialkylestern ($\text{p}K_s$ -Wert von 2-Ethylmalonsäuredimethylester = $18.5^{[47]}$) mit Phenolen ($\text{p}K_s$ -Wert von Phenol = $18.0^{[38a]}$), dass das Reaktionsprodukt bevorzugt als das Phenolat-Ion **43** vorliegen sollte. Dies wird durch die Dublett-Aufspaltung der Signale für 5-H und 1'-H in den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren d) und e) in Abbildung 5.7 bestätigt. Weiterhin fehlt in den Spektren d) und e) in Abbildung 5.7 ein Resonanzsignal für das phenolische H-Atom. Auch hier ergibt

sich aus der nahezu unveränderten Signallage in den Spektren d), e) und f), dass die ca. 10%ige Mischung von D₂O mit Dimethylsulfoxid nicht acide genug ist, um das Phenolat-Ion zu protonieren, sonst müsste das Spektrum f) dem Spektrum c) in Abbildung 5.7 entsprechen.

5.2.3 Auswertung der kinetischen Messungen

Ausgehend von dem in Schema 5.1 dargestellten Mechanismus für die Additionsreaktionen der Carbanionen **24** an die Chinonmethide **20** erfolgte die Auswertung unter der Annahme eines Geschwindigkeitsgesetzes 2. Ordnung für eine Reaktion mit irreversiblen Reaktionsverlauf [Gl. (5.1)].

$$\frac{d[\mathbf{20}]}{dt} = -k_2[\mathbf{20}][\mathbf{24}] \quad (5.1)$$

Da alle kinetischen Messungen mit einem großen Überschuss der Carbanionen **24** durchgeführt wurden, kann die Carbanionenkonzentration während der Reaktion als konstant angesehen werden und das Geschwindigkeitsgesetz vereinfacht sich zu einem Geschwindigkeitsgesetz pseudo-erster Ordnung [Gl. (5.2)].

$$\frac{d[\mathbf{20}]}{dt} = -k_2[\mathbf{20}][\mathbf{24}] = -k_{1\psi}[\mathbf{20}] \quad \text{mit } k_{1\psi} = k_2[\mathbf{24}] \quad (5.2)$$

Durch Integration der Differentialgleichung (5.2) erhält man Gleichung (5.3).

$$\ln[\mathbf{20}] = -k_{1\psi}t + \ln[\mathbf{20}]_0 \quad (5.3)$$

Da zwischen der experimentell gemessenen Absorption und der Konzentration innerhalb des Konzentrationsbereiches der kinetischen Messungen ein linearer Zusammenhang erfüllt ist (vgl. Abbildung 5.1), kann die Konzentration in Gleichung (5.2) durch die experimentell direkt zugängliche Größe der Absorption ersetzt werden [Gl. (5.4)].

$$\ln A = -k_{1\psi}t + \ln A_0 \quad (5.4)$$

Trägt man $\ln A$ gegen die Zeit t auf, erhält man bei Gültigkeit des angenommenen kinetischen Modells eine Gerade, aus deren Steigung die Geschwindigkeitskonstante pseudo-erster Ordnung $k_{1\psi}$ bestimmt werden kann (Abbildung 5.8).

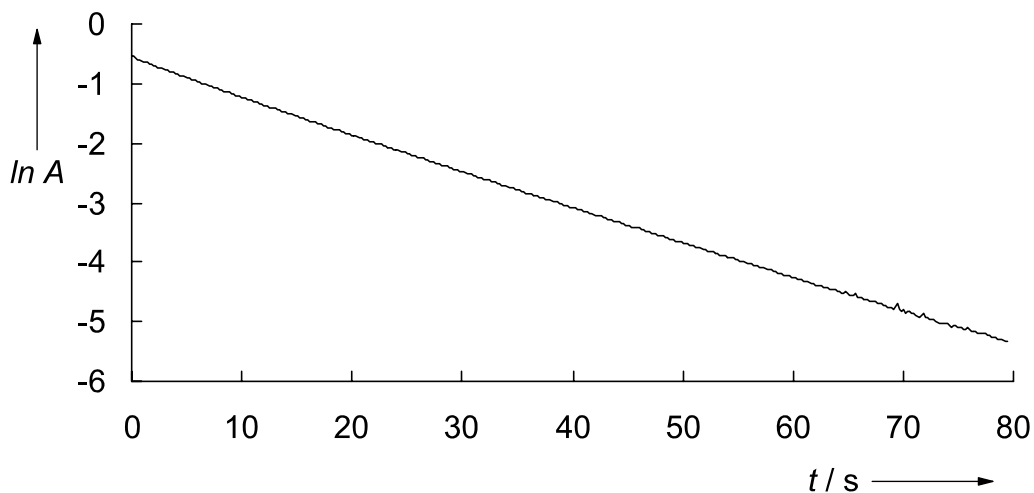


Abbildung 5.8. Auftragung von $\ln A$ gegen die Zeit t für die Reaktion des Chinonmethids **20a** mit dem Carbanion **24d-NBu₄** (DMSO, 20 °C).

Für alle Reaktionen der Carbanionen **24a-h** mit den Chinonmethiden **20a-d** wurde ein linearer Zusammenhang zwischen $\ln A$ und der Zeit t gefunden. Damit wird ein Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung bezüglich des Chinonmethids bestätigt.

Die Geschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung k_2 erhält man durch Division der Geschwindigkeitskonstanten pseudoerster Ordnung $k_{1\psi}$ durch die jeweilige Carbanionenkonzentration **[24]** [Gl. (5.5)].

$$k_2 = \frac{k_{1\psi}}{[\mathbf{24}]} \quad (5.5)$$

Da die nach Gleichung 5.5 berechneten Geschwindigkeitskonstanten k_2 (Tabelle 5.1) sich mit wenigstens vier unterschiedlichen Carbanionen-Konzentrationen als unabhängig von der Carbanionen-Konzentration erwiesen haben, wird ein Geschwindigkeitsgesetz 2. Ordnung für die Additionsreaktionen der Carbanionen an die Chinonmethide belegt.

Tabelle 5.1. Geschwindigkeitskonstanten der Reaktionen der Chinonmethide **20a-d** mit den Carbanionen **24a-h** in DMSO bei 20 °C.

$\ominus\text{CHR}^1\text{R}^2$	Gegenion ^[a]	Elektrophil	$k_2 / \text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1}$
24a	$\text{K}^+ / 18\text{-Krone-6}$	20a ^[b]	$(2.06 \pm 0.05) \times 10^{-2}$
		20b ^[b]	$(1.38 \pm 0.01) \times 10^{-2}$
24b	$\text{K}^+ / 18\text{-Krone-6}$	20a	$(2.16 \pm 0.01) \times 10^2$
		20b	$(1.39 \pm 0.01) \times 10^2$
		20c	$(2.55 \pm 0.05) \times 10^1$
		20d	9.90 ± 0.05
24c	$\text{K}^+ / 18\text{-Krone-6}$	20a ^[b]	1.96 ± 0.03
		20b ^[b]	1.26 ± 0.01
		20c ^[b]	$(1.87 \pm 0.08) \times 10^{-1}$
		20d ^[b]	$(8.15 \pm 0.17) \times 10^{-2}$
24d	$\text{N}(\text{nBu})_4^+$	20a	$(3.49 \pm 0.05) \times 10^2$
		20b	$(2.13 \pm 0.04) \times 10^2$
		20c	$(3.39 \pm 0.04) \times 10^1$
		20d	$(1.43 \pm 0.02) \times 10^1$
24e	$\text{K}^+ / 18\text{-Krone-6}$	20a ^[b]	$(2.15 \pm 0.06) \times 10^1$
		20b ^[b]	$(1.31 \pm 0.02) \times 10^1$
		20c ^[b]	1.97 ± 0.02
		20d ^[b]	$(5.57 \pm 0.04) \times 10^{-1}$
24f	$\text{K}^+ / 18\text{-Krone-6}$	20a ^[b]	$(1.28 \pm 0.03) \times 10^2$
		20b ^[b]	$(7.98 \pm 0.21) \times 10^1$
		20c ^[b]	$(1.07 \pm 0.05) \times 10^1$
		20d ^[b]	3.52 ± 0.06
24g	$\text{N}(\text{nBu})_4^+$	20a	$(8.65 \pm 0.07) \times 10^2$
		20b	$(5.17 \pm 0.07) \times 10^2$
		20c	$(6.99 \pm 0.13) \times 10^1$
		20d	$(2.89 \pm 0.02) \times 10^1$
24h	$\text{N}(\text{nBu})_4^+$	20b	$(2.06 \pm 0.05) \times 10^3$
		20c	$(4.12 \pm 0.10) \times 10^2$
		20d	$(2.00 \pm 0.05) \times 10^2$

[a] Im Fall der Kaliumsalze wurden 1.01-1.10 Äquivalente 18-Krone-6 zugesetzt. [b] Es wurden 0.5 bis 2.5 Äquivalente der korrespondierenden Säure **25** zugegeben.

Wie aus Tabelle 5.2 deutlich wird, sind die Geschwindigkeitskonstanten unabhängig von der Konzentration der zur Protonierung zugesetzten korrespondierenden Säuren **25e**. Daraus folgt, dass der Angriff des Carbanions **24e** auf das Chinonmethid **20a** (k_2 in Schema 5.1) und nicht die Protonierung von **43** oder **44** geschwindigkeitsbestimmend ist.

Tabelle 5.2. Einfluss der Konzentration an korrespondierender Säure am Beispiel der Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion des Chinonmethids **20a** mit dem Kaliumsalz von Acetylaceton (**24e-K⁺**) unter Zusatz von Acetylaceton (**25e**) in DMSO bei 20 °C.

$[\mathbf{20a}]_0/$ mol L ⁻¹	$[\mathbf{24e-K}^+]_0/$ mol L ⁻¹	[18-Krone-6]/ mol L ⁻¹	$[\mathbf{25e}]_0/$ mol L ⁻¹	Umsatz/ %	$k_2/$ L mol ⁻¹ s ⁻¹
3.01×10^{-5}	2.35×10^{-4}	2.62×10^{-4}	1.65×10^{-4}	94	2.23×10^1
3.09×10^{-5}	4.83×10^{-4}	5.38×10^{-4}	1.67×10^{-4}	95	2.14×10^1
3.76×10^{-5}	7.34×10^{-4}	8.19×10^{-4}	1.71×10^{-4}	94	2.12×10^1
3.75×10^{-5}	9.34×10^{-4}	1.04×10^{-3}	4.55×10^{-4}	91	2.17×10^1
4.13×10^{-5}	1.21×10^{-3}	1.35×10^{-3}	7.90×10^{-4}	94	2.08×10^1

Für die Reaktionen des Carbanions von Meldrumsäure **24a** konnte mit den Chinonmethiden **20c** und **20d** keine Geschwindigkeitskonstante bestimmt werden, da im Unterschied zu den Messungen mit den Carbanionen **24a,c,e,f** der zur Verschiebung des Gleichgewichtes in Richtung der Produkte notwendige Zusatz an korrespondierender Säure das Stickstoffatom der Chinonmethide zumindest teilweise protoniert (vgl. Kapitel 5.2.1). Für die ohne Zusatz an der zum Carbanion korrespondierenden Säure reversibel verlaufenden Reaktionen mit den Carbanionen **24a,c,e,f** konnten aufgrund der nicht stabilen Endabsorptionen keine Geschwindigkeitskonstanten für die Rückreaktion während der Gleichgewichtseinstellung bestimmt werden.

5.3 Kinetische Untersuchung der Reaktionen mit Benzylidenmalonsäurediethylestern

5.3.1 Absorptions-Zeit-Verlauf

Die Reaktionen der Benzylidenmalonsäurediethylester **7a-e** mit dem Kaliumsalz von Malonsäurediethylester (**24g-K⁺**) wurden analog zu den Reaktionen der Chinonmethide (Kapitel 5.2) mittels UV-Spektroskopie verfolgt, indem eine Lösung des jeweiligen Benzylidenmalonsäurediethylesters in Dimethylsulfoxid mit einer Konzentration von 10^{-4} - 10^{-3} mol L⁻¹ vorgelegt wurde und die zeitliche Änderung der Absorption nach Zugabe von 5 bis 60 Äquivalenten des Kaliumsalzes von Malonsäurediethylester zusammen mit 18-Krone-6 gemessen wurde.

Da sich die Absorptionen der Benzylidenmalonsäurediethylester und deren Reaktionsprodukte mit dem Carbanion nur wenig unterscheiden, war es nicht möglich, die Absorption am Absorptionsmaximum des jeweiligen Benzylidenmalonsäurediethylesters zu verfolgen. Es wurde deshalb jeweils eine Wellenlänge gewählt, bei der der Benzylidenmalonsäurediethylester noch eine ausreichend starke Absorption zeigt, aber das Reaktionsprodukt nicht mehr absorbiert. Auch für die Benzylidenmalonsäurediethylester **7a-e** ist in dem hier interessierenden Konzentrationsbereich ein linearer Zusammenhang zwischen Absorption und Konzentration gut erfüllt, so dass analog zu den Chinonmethiden auf die Aufnahme von Eichkurven verzichtet werden konnte.

Für die Reaktionen der Benzylidenmalonsäurediethylester **7a-c** mit dem Anion von Malonsäurediethylester **24g** wird ein quantitativer Reaktionsverlauf mit einer vernachlässigbar kleinen Endabsorption bei 300-303 nm beobachtet. Für die Reaktionen der weniger reaktiven Benzylidenmalonsäurediethylester **7d** und **7e** wird dagegen ein unvollständiger Reaktionsverlauf mit einer signifikanten Endabsorption gefunden, wobei die Absorption nach Zugabe weiterer Carbanionen-Lösung auf einen kleineren Wert abnimmt (Abbildung 5.9).

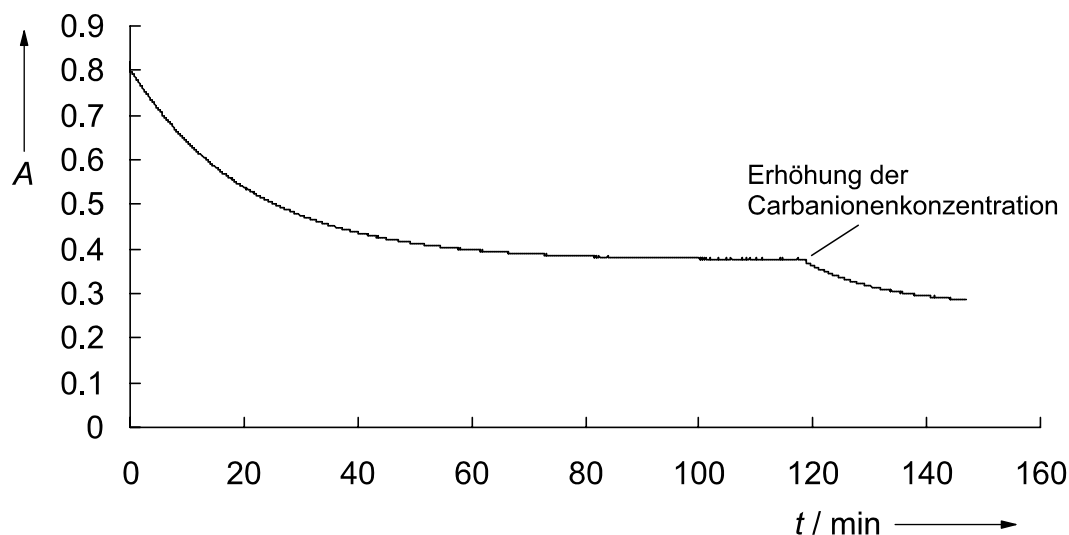
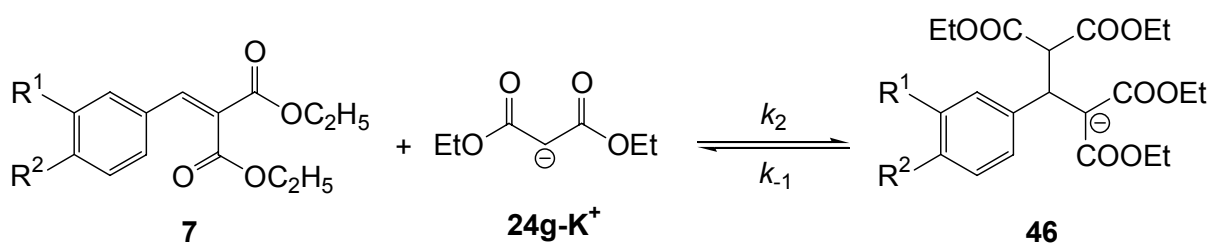


Abbildung 5.9. Absorptions-Zeitverlauf für die Reaktion von 2-(4-Methylbenzyliden)-malonsäurediethylester (**7d**) mit dem Kaliumsalz von Malonsäurediethylester (**24g-K⁺**) bei 310 nm (DMSO, 20 °C). Nach 120 min wurde die Carbanionenkonzentration erhöht.

5.3.2 Mechanismus und Auswertung

Aus dem in Abbildung 5.9 dargestellten Absorptions-Zeitverlauf folgt, dass sich bei den Additionsreaktion mit den Benzylidenmalonsäurediethylestern **7d** und **7e** ein Gleichgewicht einstellt, das durch Zugabe von weiterem Carbanion stärker auf die Produktseite verschoben wird. Mit den reaktiveren Benzylidenmalonsäurediethylestern **7a-c** liegt das Gleichgewicht dagegen vollständig auf der Seite des Additionsproduktes. Es kann somit der in Schema 5.2 dargestellte reversible Reaktionsverlauf angenommen werden. Die Addition des Carbanions **24g** an die Benzylidenmalonsäurediethylester **7** erfolgt dabei, wie die aus den Umsetzungen isolierten Produkte zeigen, regioselektiv unter Bildung eines neuen, durch benachbarte funktionelle Gruppen stabilisierten Carbanions **46**.

Schema 5.2.



Die Geschwindigkeitskonstanten k_2 der irreversibel verlaufenden Reaktionen mit den Benzylidenmalonsäurediethylestern **7a-c** wurden analog der Auswertung der Reaktionen mit den Chinonmethiden bestimmt, indem die aus einer Auftragung von $\ln A$ gegen die Zeit t (Abbildung 5.10) erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten pseudoerster Ordnung $k_{1\psi}$ durch die jeweiligen Carbanionen-Konzentrationen geteilt wurden.

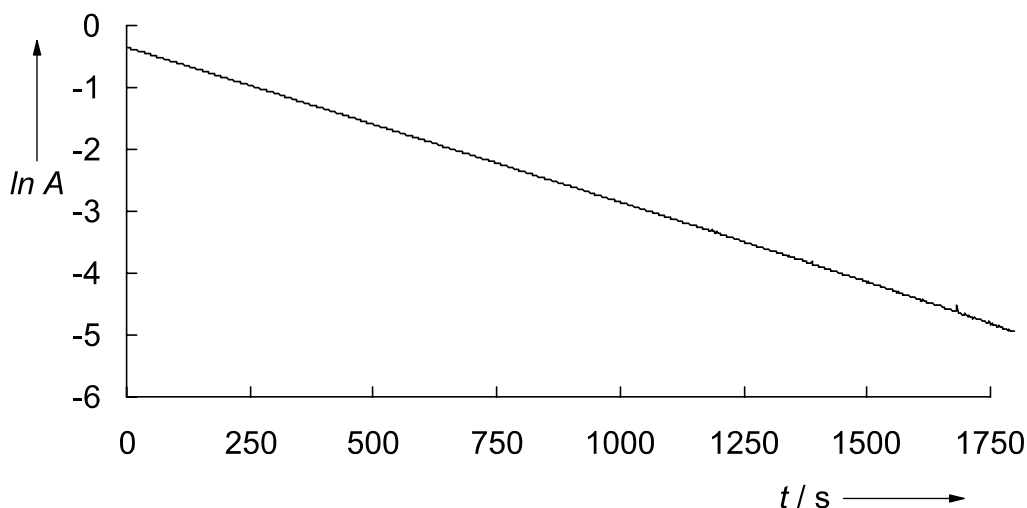


Abbildung 5.10. Auftragung von $\ln A$ gegen die Zeit t für die Reaktion von Benzylidenmalonsäurediethylester (**7a**) mit dem Kaliumsalz von Malonsäurediethylester (**24g-K⁺**) (DMSO, 20 °C).

Für die reversibel verlaufenden Reaktionen mit den Benzylidenmalonsäurediethylestern **7d** und **7e** erfolgte die Auswertung dagegen unter der Annahme eines Geschwindigkeitsgesetzes 2. Ordnung für die Hinreaktion und 1. Ordnung für die Rückreaktion. Da alle kinetischen Messungen mit einem großen Überschuss des Carbanions **24g** durchgeführt wurden, kann die Carbanionenkonzentration während der Reaktion als konstant angesehen werden und das Geschwindigkeitsgesetz der Hinreaktion vereinfacht sich zu einem Geschwindigkeitsgesetz pseudo-erster Ordnung. Wie im Anhang abgeleitet wird, gilt unter diesen Bedingungen der durch Gleichung (5.6) angegebene Zusammenhang zwischen der Relaxationszeit τ und der Konzentration des im Überschuss vorhandenen Carbanions **24g**.

$$\frac{1}{\tau} = k_2[\mathbf{24g}] + k_{-1} \quad (5.6)$$

Aus einer Auftragung von $1/\tau$ gegen die Carbanionen-Konzentration [24g] (Abbildung 5.11) können somit die Geschwindigkeitskonstanten für die Hin- und die Rückreaktion bestimmt werden.

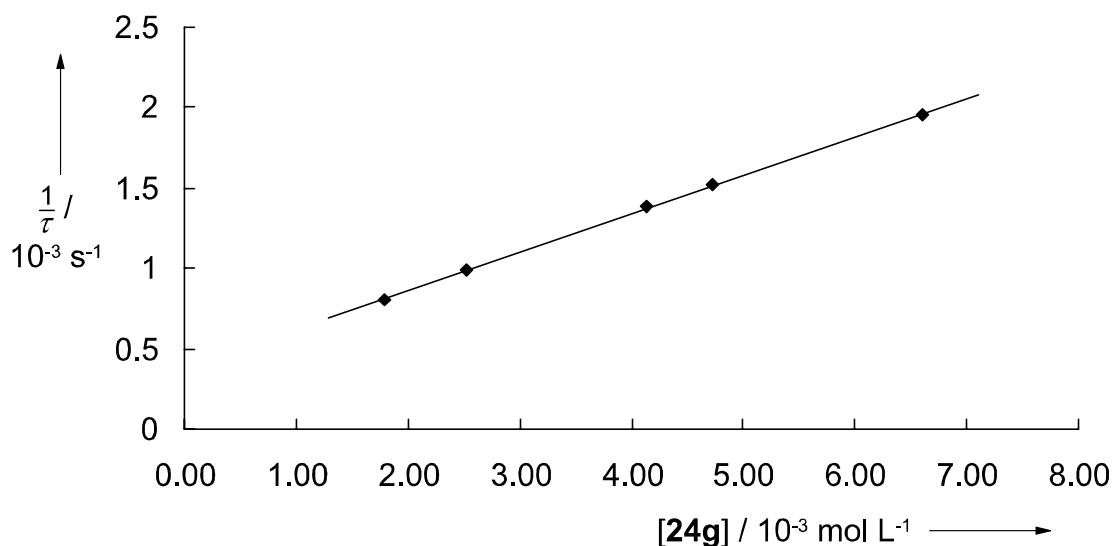


Abbildung 5.11. Auftragung von $1/\tau$ gegen die Konzentration von **24g** für die Reaktion von **7d** mit dem Carbanionen-Salz **24g-K⁺** (DMSO 20 °C).

Aus der Division der Geschwindigkeitskonstante der Hinreaktion k_2 durch die Geschwindigkeitskonstante der Rückreaktion k_{-1} erhält man dann die Gleichgewichtskonstante der reversiblen Reaktion [Gl. (5.7), Tabelle 5.3].

$$K = \frac{k_2}{k_{-1}} \quad (5.7)$$

Tabelle 5.3. Geschwindigkeitskonstanten der Hinreaktion k_2 und Rückreaktion k_{-1} sowie der daraus nach Gleichung (5.7) berechneten Gleichgewichtskonstanten für die Reaktion der Benzylidenmalonsäurediethylester **7d** und **7e** mit dem Kaliumsalz von Malonsäurediethylester (**24g-K⁺**) unter Zusatz von 18-Krone-6 in DMSO bei 20 °C.

Elektrophil	$k_2 /$ L mol ⁻¹ s ⁻¹	$k_{-1} /$ s ⁻¹	$K /$ L mol ⁻¹
7d	2.38×10^{-1}	4×10^{-4}	6×10^2
7e	1.42×10^{-1}	5×10^{-4}	3×10^2

In Tabelle 5.4 sind die Geschwindigkeitskonstanten der Hinreaktion für die reversibel verlaufenden Additionsreaktionen mit den Benzylidenmalonsäurediethylestern **7d** und **7e** den Geschwindigkeitskonstanten für die irreversibel verlaufenden Reaktionen mit den Benzylidenmalonsäurediethylestern **7a-c** gegenübergestellt.

Tabelle 5.4 Geschwindigkeitskonstanten der Reaktionen der Benzylidenmalonsäurediethylester **7a-e** mit dem Kaliumsalz **24g-K⁺** unter Zusatz von 1.4 bis 2.0 Äquivalenten 18-Krone-6 in DMSO bei 20 °C.

Elektrophil	$k_2 /$ $\text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1}$
7a ^[a]	$(5.88 \pm 0.09) \times 10^{-1}$
7b ^[a]	6.72 ± 0.31
7c ^[a]	$(2.87 \pm 0.04) \times 10^1$
7d ^[b]	2.38×10^{-1}
7e ^[b]	1.42×10^{-1}

[a] Irreversibler Reaktionsverlauf. [b] Reversibler Reaktionsverlauf.

Bei den reversibel verlaufenden Reaktionen mit den Benzylidenmalonsäurediethylestern **7d** und **7e** sollte es wahrscheinlich wie bei den reversibel verlaufenden Reaktionen der Chinonmethide möglich sein, das Gleichgewicht durch Zusatz von Malonsäurediethylester (**25g**) nahezu vollständig auf die Seite des Additionsproduktes zu verschieben, was zum Zeitpunkt der Durchführung der Messungen allerdings noch nicht bekannt war.

5.4 Kinetische Untersuchung der Reaktionen mit Benzhydrylkationen

5.4.1 Absorptions-Zeit-Verlauf

Da bei den Reaktionen der Benzhydrylkationen **2,3,8-11** mit den Carbanionen **24a-g** die Reaktionszeiten im Allgemeinen unter einer Sekunde liegen, ist die Mischzeit im Vergleich zur Reaktionszeit nicht mehr vernachlässigbar klein, wenn die Reaktionen wie bei den Chinonmethiden und den Benzylidenmalonsäurediethylestern durch Zugabe der Anionen-Lösung zur vorgelegten Elektrophil-Lösung unter Rühren gestartet wird. Für diese sehr schnellen Reakti-

onen muss die Stopped-flow-Methode verwendet werden, um eine gegenüber der Reaktionszeit vernachlässigbar kleine Mischzeit zu gewährleisten.^[79] Die Stopped-flow-Methode wurde aus den erstmals von Hartridge und Roughton^[80] angewandten Durchflussmethoden entwickelt. Im Unterschied zu den klassischen Durchflussmethoden werden aber nicht mehr Litermengen an Reaktionslösungen benötigt, sondern sehr kleine Probenvolumina reichen zur Untersuchung aus. Abbildung 5.12 zeigt den schematischen Aufbau einer Stopped-flow-Apparatur.

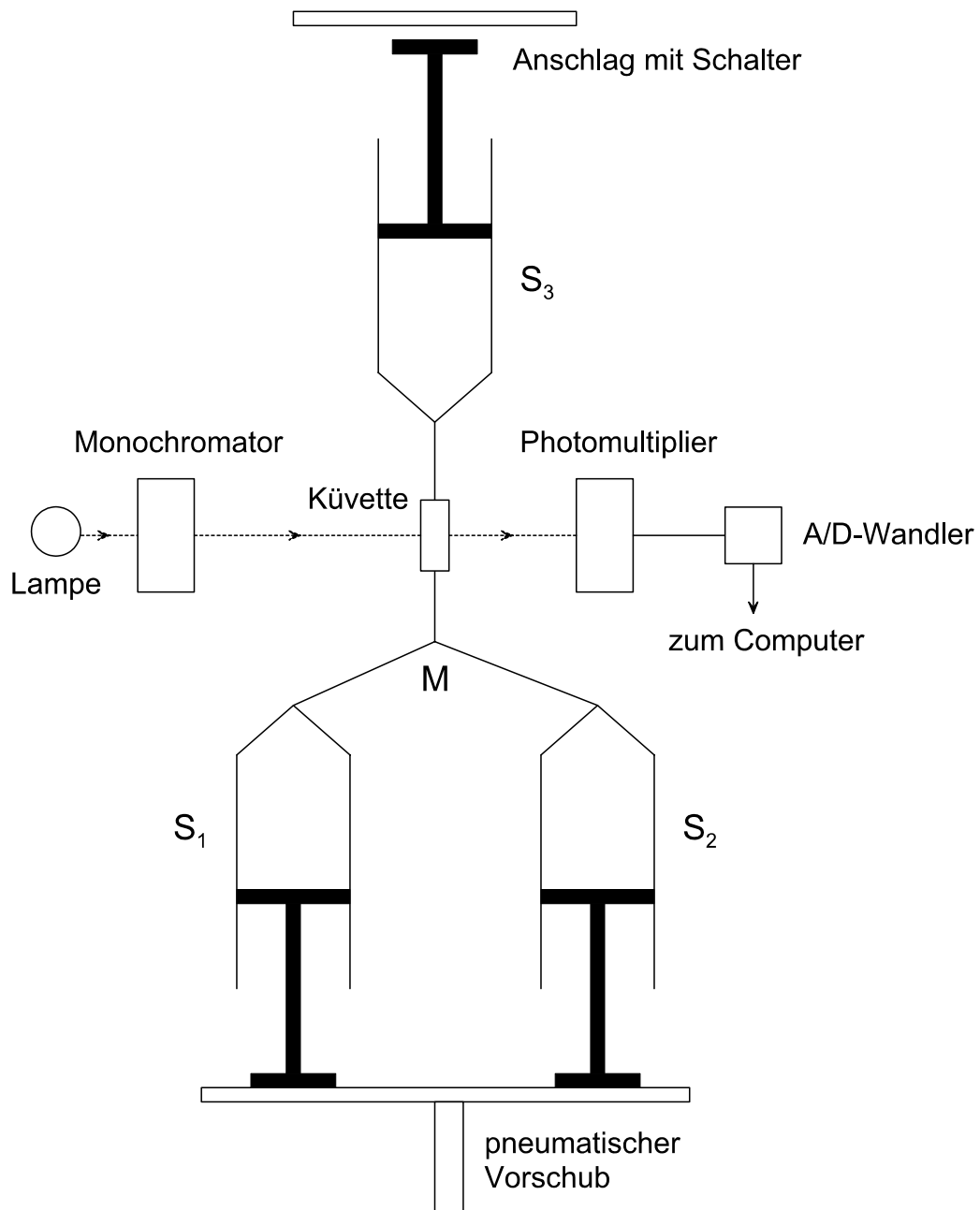


Abbildung 5.12. Schematische Darstellung einer Stopped-flow-Apparatur.

Die Injektionsspritzen S_1 und S_2 werden aus Reservoirs mit den jeweiligen Reaktionslösungen gefüllt. Um die Reaktion zu starten, werden die Lösungen mittels des pneumatischen Vorschubs aus den Spritzen heraus, durch die Mischkammer M und die Küvette hindurch in die Sammelspritze S_3 gedrückt. Wenn der Kolben der Sammelspritze S_3 am Anschlag ist, wird sowohl der Fluss der Lösungen gestoppt, als auch die Aufzeichnung der zeitlichen Änderung der Absorption mit dem Photomultiplier gestartet. Mit Hilfe eines Computers werden die Absorptionswerte in vorher festgelegten Zeitintervallen gespeichert. Für die experimentellen Untersuchungen in der vorliegenden Arbeit wurde ein kommerziell erhältliches Stopped-flow-Messsystem SF-61DX2 der Firma HI-TECH Scientific eingesetzt.

Die Reaktionen der Benzhydrylkationen **2,3,8-11** mit den Carbanionen **24a-g** wurden am jeweiligen Absorptionsmaximum der Benzhydrylkationen UV-spektroskopisch verfolgt, indem die eine Injektionsspritze der Stopped-flow-Apparatur mit einer Lösung des Benzhydrylium-tetrafluoroborats in DMSO mit einer Konzentration von 10^{-6} bis 10^{-5} mol L⁻¹ gefüllt wurde und in der anderen Injektionsspritze eine Lösung des Kaliumsalzes des Carbanions in DMSO mit einer Konzentration von 10^{-5} bis 10^{-4} mol L⁻¹ zusammen mit 1.01 bis 1.03 Äquivalenten 18-Krone-6 vorgelegt wurde. Bei allen untersuchten Reaktionen wurde eine exponentielle Abnahme der Absorption mit einem vernachlässigbar kleinen Endwert beobachtet. In Abbildung 5.13 ist dies exemplarisch für die Reaktion des Bis-(2,3,6,7-tetrahydro-1*H*,5*H*-pyrido[3,2,1-*ij*]chinolin-9-yl)-methylumkations (**10**) mit dem Carbanion von Cyanessigsäureethylester (**24d**) dargestellt.

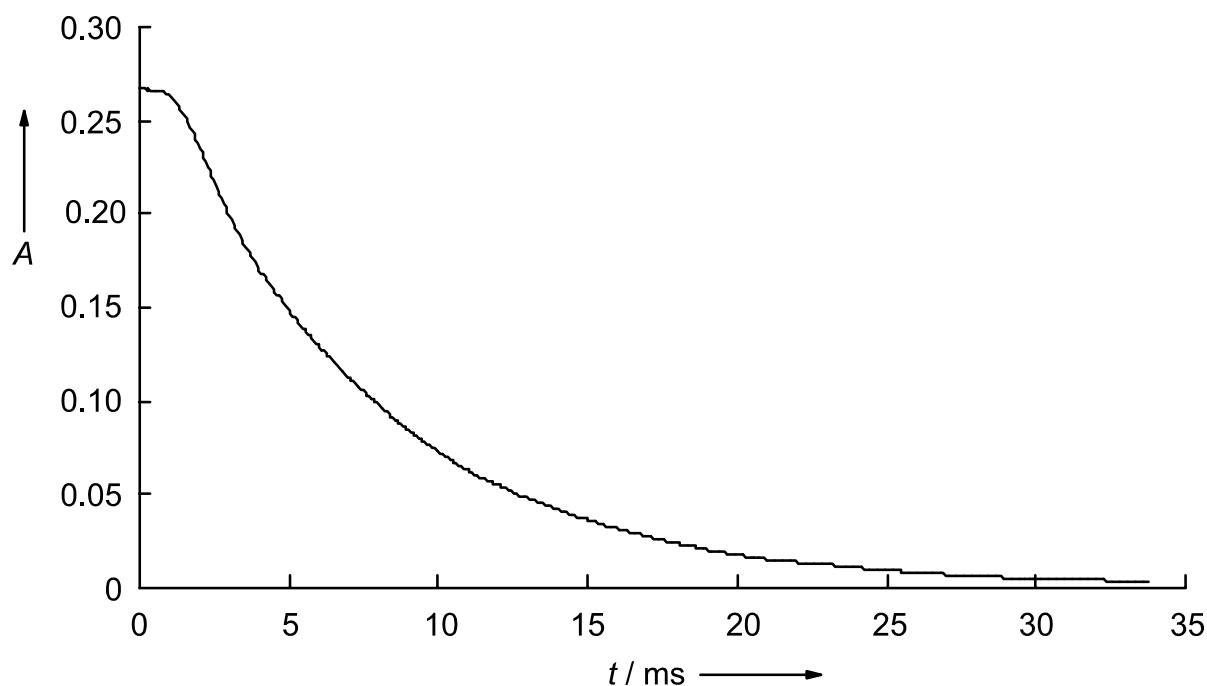
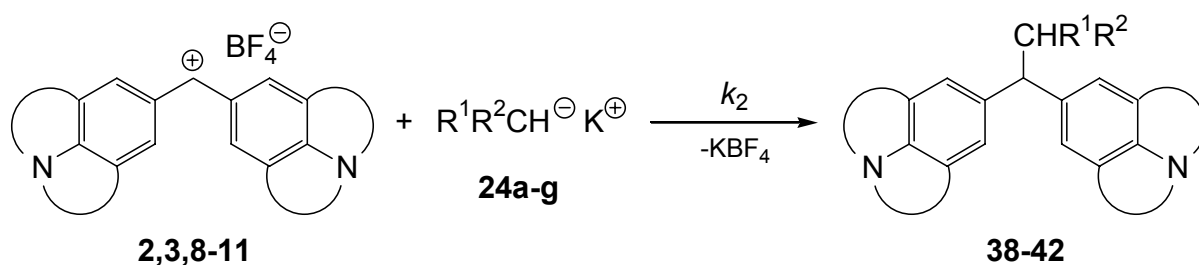


Abbildung 5.13. Absorptions-Zeit-Verlauf für die Reaktion des Benzhydrylkations **10** mit dem Carbanion **24d** (DMSO, 20 °C).

5.4.2 Mechanismus und Auswertung

Für die Reaktionen der Benzhydrylkationen **2,3,8-11** mit den Carbanionen **24a-g** kann eine einfache Koordinationsreaktion zwischen Kation und Anion angenommen werden (Schema 5.3).

Schema 5.3.



Die Auswertung der kinetischen Messungen erfolgte mit dem Programm KinetAsyst 2 der Firma HI-TECH Scientific, indem mit der Methode der kleinsten Quadrate eine einfache Exponentialfunktion [Gl. (5.8)] für den experimentell bestimmten Absorptions-Zeitverlauf berechnet wurde.

$$A = A_0 \exp(-k_{1\psi} \cdot t) + C \quad (5.8)$$

Bei Division der so erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten pseudoerster Ordnung $k_{1\psi}$ durch die jeweilige Carbanionenkonzentration wurden konzentrationsunabhängige Geschwindigkeitskonstanten k_2 erhalten. Für die Reaktion wird somit die aus dem Koordinationsmechanismus erwartete Kinetik 2. Ordnung bestätigt. In Tabelle 5.5 sind die für die Koordinationsreaktionen der Carbanionen **24a-g** mit den Benzhydrylkationen **2,3,8-11** gemessenen Geschwindigkeitskonstanten 2. Ordnung aufgeführt.

Tabelle 5.5. Geschwindigkeitskonstanten der Reaktionen der Carbanionen **24a-g** mit den Benzhydrylkationen **2,3,8-11** in DMSO bei 20 °C.

Carbanion-Salz ^[a]	Carbokation-Salz	$k_2^{[b]}$ / L mol ⁻¹ s ⁻¹
24a-K⁺	2-BF₄⁻	$(5.78 \pm 0.07) \times 10^5$
	3-BF₄⁻	$(2.57 \pm 0.03) \times 10^5$
	8-BF₄⁻	$(7.37 \pm 0.05) \times 10^4$
	9-BF₄⁻	$(2.17 \pm 0.01) \times 10^4$
	10-BF₄⁻	$(7.42 \pm 0.10) \times 10^3$
	11-BF₄⁻	$(2.56 \pm 0.01) \times 10^3$
24b-K⁺	10-BF₄⁻	$(4.32 \pm 0.03) \times 10^6$
	11-BF₄⁻	$(1.76 \pm 0.01) \times 10^6$
24c-K⁺	2-BF₄⁻	$(1.24 \pm 0.07) \times 10^7$
	3-BF₄⁻	$(5.75 \pm 0.12) \times 10^6$
	8-BF₄⁻	$(1.76 \pm 0.02) \times 10^6$
	9-BF₄⁻	$(5.03 \pm 0.05) \times 10^5$
	10-BF₄⁻	$(1.97 \pm 0.02) \times 10^5$
24d-K⁺	11-BF₄⁻	$(6.08 \pm 0.02) \times 10^4$
	10-BF₄⁻	$(5.89 \pm 0.06) \times 10^6$
	11-BF₄⁻	$(2.40 \pm 0.04) \times 10^6$
24e-K⁺	3-BF₄⁻	$(2.03 \pm 0.30) \times 10^7$
	8-BF₄⁻	$(6.79 \pm 0.07) \times 10^6$

Tabelle 5.5. (Fortsetzung)

Carbanion-Salz ^[a]	Carbokation-Salz	$k_2^{[b]}$ / L mol ⁻¹ s ⁻¹
24f-K⁺	9-BF₄⁻	$(2.52 \pm 0.04) \times 10^6$
	10-BF₄⁻	$(8.33 \pm 0.08) \times 10^5$
	11-BF₄⁻	$(3.29 \pm 0.01) \times 10^5$
	8-BF₄⁻	$(1.72 \pm 0.07) \times 10^7$
	9-BF₄⁻	$(7.15 \pm 0.23) \times 10^6$
	10-BF₄⁻	$(3.09 \pm 0.05) \times 10^6$
24g-K⁺	11-BF₄⁻	$(1.20 \pm 0.02) \times 10^6$
	10-BF₄⁻	$(9.13 \pm 0.20) \times 10^6$
	11-BF₄⁻	$(4.11 \pm 0.06) \times 10^6$

[a] Unter Zusatz von 1.01 bis 1.03 Äquivalenten 18-Krone-6. [b] Die angegebenen Geschwindigkeitskonstanten sind Mittelwerte aus drei bis vier Messungen.

6 Einfluss von Ionenpaarung und Gegenion auf die Geschwindigkeitskonstanten

Wie bei der Auswahl der Gegenionen der Carbanionen schon kurz erwähnt wurde (Kapitel 3.2.2), sollen Nucleophilieparameter für möglichst freie Carbanionen bestimmt werden. Wenn die Salze der Carbanionen nicht vollständig dissoziiert vorliegen, ist die experimentell beobachtbare Geschwindigkeitskonstante k_{obs} für die Reaktion mit einem Elektrophil sowohl von der Geschwindigkeitskonstanten des freien Ions k_i als auch von der Geschwindigkeitskonstanten des Ionenpaars mit dem Gegenion k_{ip} abhängig. Dabei wird der Beitrag der einzelnen Geschwindigkeitskonstanten zur experimentell beobachtbaren Geschwindigkeitskonstanten durch den jeweiligen Dissoziationsgrad α bestimmt. Quantitativ wird dies durch die Acree-Gleichung (6.1)^[81] beschrieben. Die Geschwindigkeitskonstante für das freie Ion wird im Allgemeinen größer sein als die Geschwindigkeitskonstante für das Ionenpaar.

$$k_{\text{obs}} = k_{\text{ip}}(1 - \alpha) + k_i\alpha \quad (6.1)$$

Damit die experimentell beobachtete Geschwindigkeitskonstante k_{obs} der Geschwindigkeitskonstanten für das freie Ion k_i entspricht, muss unter den Bedingungen der kinetischen Untersuchungen ein Dissoziationsgrad von näherungsweise eins erreicht werden.

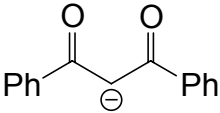
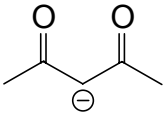
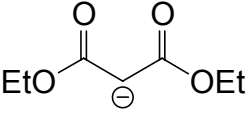
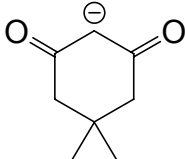
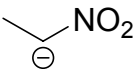
Der Zusammenhang zwischen der Ionenpaar-Dissoziationskonstante K_d und dem Dissoziationsgrad α ist durch Gleichung 6.2 gegeben.

$$K_d = \frac{\alpha^2 [M^+ A^-]}{(1 - \alpha)} \quad \text{für } M^+ A^- \xrightleftharpoons{K_d} M^+ + A^- \quad (6.2)$$

Ein möglichst großer Dissoziationsgrad wird durch eine möglichst große Dissoziationskonstante und eine möglichst kleine Salz-Konzentration erreicht.

In Tabelle 6.1 sind für eine Reihe von stabilisierten Carbanionen die von Arnett^[42] bzw. Bordwell^[43] bestimmten Dissoziationskonstanten in Abhängigkeit vom Gegenion in Dimethylsulfoxid zusammengestellt.

Tabelle 6.1 Ionenpaar-Dissoziationskonstanten für eine Reihe von stabilisierten Carbanionen in DMSO bei 25 °C.

Anion (A ⁻)	Kation (M ⁺)	$K_d /$ mol L ⁻¹
	Na ⁺	1.61×10^{-4} ^[a]
	K ⁺	1.92×10^{-3} ^[a]
	N(<i>n</i> Bu) ₄ ⁺	6.2×10^{-3} ^[a]
	Li ⁺	1.70×10^{-5} ^[b]
	Na ⁺	2.51×10^{-3} ^[b]
	K ⁺	4.07×10^{-2} ^[b]
	Li ⁺	2.75×10^{-5} ^[b]
	Na ⁺	5.01×10^{-4} ^[b]
	K ⁺	4.90×10^{-3} ^[b]
	Li ⁺	2.63×10^{-2} ^[b]
	Na ⁺	8.91×10^{-2} ^[b]
	K ⁺	$>1.0 \times 10^{-1}$ ^[b]
	Li ⁺	5.62×10^{-3} ^[b]
	Na ⁺	2.00×10^{-3} ^[b]
	K ⁺	1.82×10^{-2} ^[b]

[a] Lit. [42]. [b] Lit. [43].

Aus dieser Zusammenstellung wird deutlich, dass die Dissoziationskonstanten von 1,3-Dicarbonylverbindungen mit zunehmender Größe des Kations zunehmen, weshalb mit den auch in dieser Arbeit eingesetzten Kalium- und Tetra-*n*-butylammoniumsalzen die größten Dissoziationsgrade erreicht werden können. Dass die Einflüsse auf die Ionenpaardissoziationskonstanten sehr komplex sind, zeigen die Alkali-Salze des Carbanions von Nitroethan in Tabelle 6.1, bei dem das Lithiumsalz in Dimethylsulfoxid einen größeren Dissoziationsgrad als das entsprechende Natriumsalz aufweist. Weiterhin zeigt sich, dass bei den hier untersuchten offenkettigen 1,3-Dicarbonylverbindungen die Dissoziationskonstanten am kleinsten sind und mit diesen Anionen somit bei den kinetischen Messungen ein Einfluss von Ionenpaar-

zung auf die Geschwindigkeitskonstanten am wahrscheinlichsten auftritt. Um dies experimentell zu überprüfen, wurde die Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante der Additionsreaktion des Kaliumsalzes von Malonsäurediethylester (**24g-K⁺**) an Benzylidenmalonsäurediethylester (**7a**) untersucht (Abbildung 6.1).

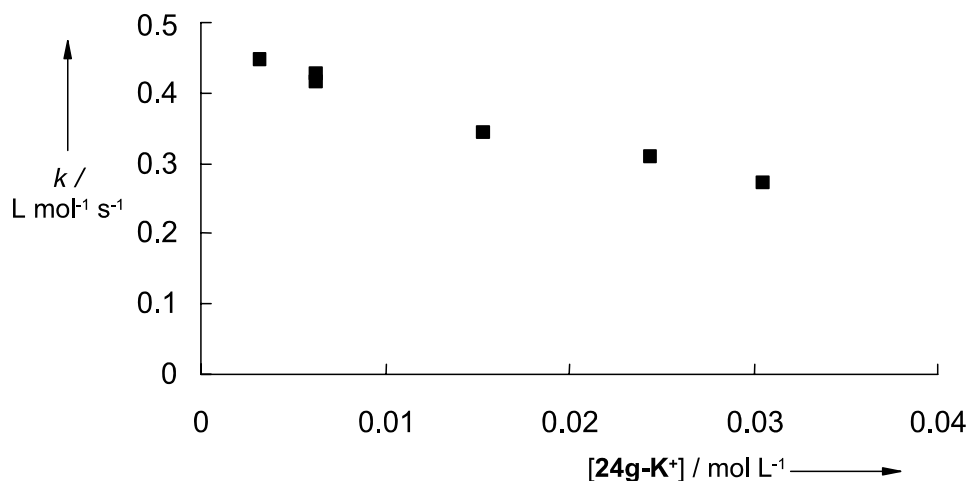


Abbildung 6.1. Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion des Kaliumsalzes von Malonsäurediethylester (**24g-K⁺**) mit Benzylidenmalonsäurediethylester (**7a**).

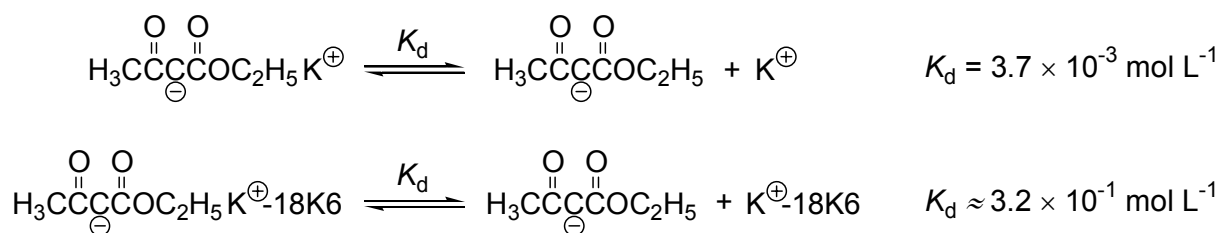
Abbildung 6.1 bestätigt den durch die Acree-Gleichung vorhergesagten Einfluss von zunehmender Ionenpaarung auf die experimentell beobachtbare Geschwindigkeitskonstante. Zeile fünf in Tabelle 6.2 macht deutlich, dass das Kaliumsalz von Malonsäurediethylester (**24g-K⁺**) im Konzentrationsbereich der kinetischen Untersuchung ($3,16 \times 10^{-3}$ bis $3,05 \times 10^{-2}$ mol L⁻¹) nur teilweise dissoziiert vorliegt. Mit zunehmender Konzentration an Carbanionen-Salz wird die gemessene Geschwindigkeitskonstante kleiner, da der Dissoziationsgrad immer mehr abnimmt und damit einhergehend auch der Anteil der Geschwindigkeitskonstante des freien Ions an der experimentellen Geschwindigkeitskonstanten immer kleiner wird.

Tabelle 6.2. Dissoziationsgrad α in Abhängigkeit von der Dissoziationskonstante K_d [mol L⁻¹] und der Konzentration c [mol L⁻¹].

$K_d \backslash c$	0.1	0.01	0.001	0.0001	0.00001
1	0.91608	0.99020	0.99900	0.99990	0.99999
3.20×10^{-1}	0.80000	0.97056	0.99689	0.99969	0.99997
1.00×10^{-1}	0.61803	0.91608	0.99020	0.99900	0.99990
1.00×10^{-2}	0.27016	0.61803	0.91608	0.99020	0.99900
4.90×10^{-3}	0.19821	0.49664	0.85189	0.98038	0.99797
1.00×10^{-3}	0.09512	0.27016	0.61803	0.91608	0.99020
1.00×10^{-4}	0.03113	0.09512	0.27016	0.61803	0.91608

Die Wechselwirkung zwischen dem Carbanion und dem Kalium-Ion kann durch Zugabe eines das Kalium-Ion komplexierenden Neutralliganden wie z. B. 18-Krone-6 deutlich verringert werden.^[82] Die schwächere Wechselwirkung führt zu einer deutlich größeren Ionenpaar-Dissoziationskonstanten. Von Cambillau et al.^[83] konnte z. B. für das Kaliumsalz von Acetessigester (**24f-K⁺**) in Dimethylsulfoxid gezeigt werden, dass die Dissoziationskonstante beim Vergleich des unkomplexierten Kaliumsalzes mit dem durch 18-Krone-6 komplexierten Salz um nahezu zwei Größenordnungen zunimmt (Schema 6.1).

Schema 6.1. Vergleich der Ionenpaar-Dissoziationskonstanten für das Kaliumsalz von Acetessigester und das entsprechende durch 18-Krone-6 komplexierte Kaliumsalz.



Setzt man eine ähnliche Dissoziationskonstante für das durch 18-Krone-6 komplexierte Kaliumsalz von Malonsäurediethylester voraus, ist der Dissoziationsgrad im Konzentrationsbereich von 10^{-3} bis 10^{-2} mol L⁻¹ nahezu eins (vgl. Zeile zwei in Tabelle 6.2). Dies wird experimentell dadurch bestätigt, dass die Geschwindigkeitskonstante für die Reaktion von **7a** mit **24g-K⁺** in Gegenwart von 1.5-2.5 Äquivalenten 18-Krone-6 unabhängig von der Carbanionsalz-Konzentration wird (Tabelle 6.3).

Tabelle 6.3. Geschwindigkeitskonstanten für die Addition von **24g-K⁺** an **7a** in Gegenwart von 18-Krone-6 in DMSO bei 20 °C.

[7a] ₀ / mol L ⁻¹	[24g-K⁺] ₀ / mol L ⁻¹	[18-Krone-6]/ mol L ⁻¹	<i>k</i> ₂ / L mol ⁻¹ s ⁻¹
2.04 × 10 ⁻⁴	2.18 × 10 ⁻³	5.94 × 10 ⁻³	6.00 × 10 ⁻¹
3.00 × 10 ⁻⁴	5.24 × 10 ⁻³	8.26 × 10 ⁻³	5.83 × 10 ⁻¹
1.97 × 10 ⁻⁴	5.15 × 10 ⁻³	8.15 × 10 ⁻³	5.90 × 10 ⁻¹
1.98 × 10 ⁻⁴	6.83 × 10 ⁻³	1.10 × 10 ⁻²	5.79 × 10 ⁻¹

Auch für die Reaktionen der Carbanionen mit den Chinonmethiden wurde bei den kinetischen Untersuchungen gefunden, dass mit Carbanion-Konzentrationen von 10⁻⁴ bis 10⁻³ mol L⁻¹ die Tetra-*n*-butylammoniumsalze sowie die Kaliumsalze mit oder ohne Zusatz an Kronenether oder Kryptand die gleichen Reaktionsgeschwindigkeiten zeigen (Tabelle 6.4). Das von Reetz et al.^[54,60] aus Kryoskopie-Messungen in Benzol abgeleitete Vorliegen von Dimeren bei Salzen mit dem Tetra-*n*-butylammonium-Ion deckt sich nicht mit den hier beobachteten kinetischen Befunden.

Tabelle 6.4. Einfluss des Gegenions auf die Geschwindigkeitskonstanten der Addition der Carbanionen **24** an die Chinonmethide **20** in DMSO bei 20 °C.

Chinonmethid	⊖ _{CHR} ¹ R ²	Gegenion	<i>k</i> ₂ / L mol ⁻¹ s ⁻¹
20a	24d	K ⁺	(3.35 ± 0.08) × 10 ²
		K ⁺ /18-Krone-6 ^[a]	(3.25 ± 0.09) × 10 ²
		K ⁺ /Kryptofix 222 ^[a]	(3.29 ± 0.07) × 10 ²
		N(<i>n</i> Bu) ₄ ⁺	(3.49 ± 0.05) × 10 ²
20c	24g	K ⁺ /18-Krone-6 ^[b]	(5.28 ± 0.04) × 10 ²
		N(<i>n</i> Bu) ₄ ⁺	(5.17 ± 0.07) × 10 ²

[a] 1.1 Äquivalente. [b] 1.05 Äquivalente.

Alle Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktionen der Carbanionen mit Elektrophilen wurden in der vorliegenden Arbeit entweder mit dem Tetra-*n*-butylammonium-Ion oder dem Kalium-Ion unter Zusatz von mindestens einem Äquivalent 18-Krone-6 bestimmt. Bei den Carbanionen-Konzentrationen der kinetischen Untersuchungen kann somit von einem Dissoziationsgrad von annähernd eins ausgegangen werden, und die bestimmten Geschwindigkeitskonstanten sind dementsprechend ein Maß für die Reaktivität der Carbanionen in Dimethylsulfoxid ohne Beeinflussung durch das Gegenion.

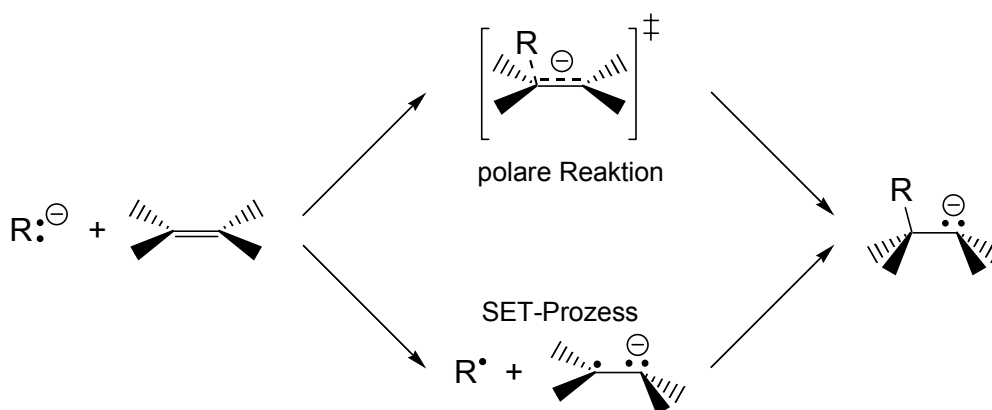
Wie die ¹H-NMR Spektren der Carbanionen **24e** und **24f** (Abbildungen 3.4 und 3.5) zeigen, erfolgt die Umwandlung der Diastereomere bei Raumtemperatur in Dimethylsulfoxid langsam bezüglich der NMR-Zeitskala. Da aber die Carbanionen-Salze, wie oben ausgeführt wurde, unter den Bedingungen der kinetischen Untersuchungen nahezu vollständig dissoziiert sind und die freien Anionen nach Untersuchungen von Raban et al.^[50] und Guibe et al.^[51] bevorzugt als S-Diastereomere vorliegen (vgl. Schema 3.8), dürfte dieses Diastereomer jeweils die bei den kinetischen Messungen reagierende Form darstellen. Bei den anderen Anionen ist keine Aussage über das bei vollständiger Dissoziation vorliegende Isomer möglich.

7 SET- oder polarer Mechanismus

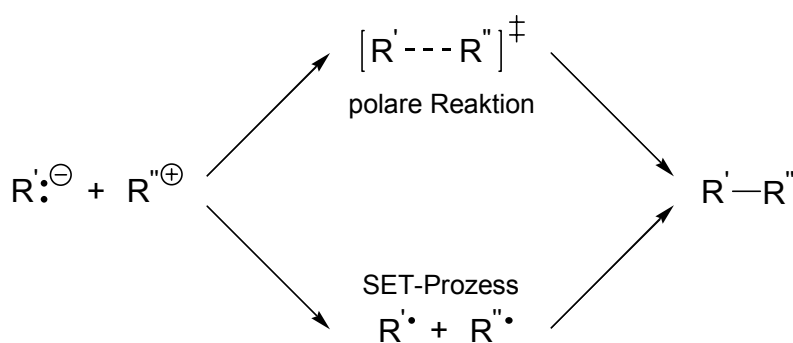
Zahlreiche Reaktionen der organischen Chemie, die früher durch die „Verschiebung von Elektronenpaaren“ beschrieben worden sind, werden heute als Prozesse betrachtet, bei denen zunächst durch einen Elektronentransferschritt ein Radikal-Paar entsteht, das anschließend unter Bildung einer neuen Bindung reagiert.^[84,85,86]

Auch für die Reaktionen der anionischen Nucleophile mit den neutralen sowie kationischen Elektrophilen müssen dementsprechend zwei Mechanismen in Betracht gezogen werden (Schema 7.1 und 7.2).

Schema 7.1. Polarer (oben) und Elektronentransfermechanismus (unten) der Reaktion von neutralen Elektrophilen mit anionischen Nucleophilen.



Schema 7.2. Polarer (oben) und Elektronentransfermechanismus (unten) der Reaktion von kationischen Elektrophilen mit anionischen Nucleophilen.



Beim dem polaren Mechanismus (jeweils der obere Weg) nähert sich das Nucleophil mit seinem freien Elektronenpaar dem Elektrophil, und die Ladungsübertragung geht mit der Bil-

dung der neuen CC- σ -Bindung einher. Beim alternativen Outer-Sphere-Elektronentransfermechanismus (jeweils der untere Weg) erfolgt vor der Ausbildung der neuen σ -Bindung in einem geschwindigkeitsbestimmenden Einelektronen-Transfer (SET) die Bildung zweier Radikale, die zum gleichen Produkt wie im Falle des polaren Mechanismus kombinieren. Für die in der vorliegenden Arbeit untersuchten Reaktionen der Carbanionen mit den Chinonmethiden bzw. den Benzhydrylkationen kann zwischen einem polaren und einem SET-Mechanismus durch Vergleich der experimentell bestimmten Geschwindigkeitskonstanten mit den für Elektronentransferprozessen erwarteten Werten unterschieden werden.^[86,87]

Die freie Aktivierungsenthalpie ΔG^\ddagger einer Reaktion muss immer größer oder gleich der freien Reaktionsenthalpie ΔG_r° sein [Gl. (7.1)].

$$\Delta G^\ddagger \geq \Delta G_r^\circ \quad (7.1)$$

Für eine endergonische Reaktion ist somit die freie Reaktionsenthalpie eine untere Grenze für die Abschätzung der freien Aktivierungsenthalpie.

Für die freie Reaktionsenthalpie eines Elektronentransfer-Schrittes gilt unter Berücksichtigung der Coulomb-Wechselwirkung und der Annahme einer ideal verdünnten Lösung:^[88]

$$\Delta G_r^\circ = F(E_{\text{ox}} - E_{\text{red}}) + \frac{Z_1 Z_2 N_A e^2}{4\pi\epsilon_0 \epsilon_r r} \quad (7.2)$$

mit F = Faraday-Konstante

E_{ox} = Oxidationspotential des Reduktionsmittels

E_{red} = Reduktionspotential des Oxidationsmittels

Z_1 = Ladung des Oxidationsmittels

Z_2 = Ladung des Reduktionsmittels

N_A = Avogadro-Konstante

e = Elementarladung

ϵ_0 = Dielektrizitätskonstante des Vakuums

ϵ_r = relative Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels

r = Abstand der Ladungsschwerpunkte im Precursor-Komplex

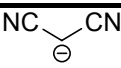
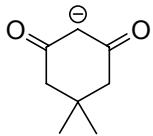
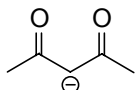
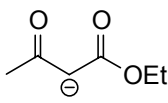
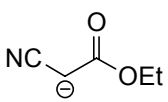
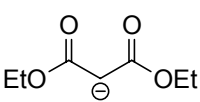
Die maximale Geschwindigkeitskonstante für den Elektronentransferprozess lässt sich dann aus der Eyring-Gleichung (7.3) berechnen:

$$k_{SET} = \frac{k_B T}{h} \exp\left(-\frac{\Delta G_r^\circ}{RT}\right) \quad (7.3)$$

Für die Reaktionen der Carbanionen mit den ungeladenen Chinonmethiden entfällt der elektrostatische Term in Gleichung (7.2). Für die Reaktionen der Carbanionen mit den Benzhydrylkationen ergibt sich mit $r = 600 \text{ pm}^{[88]}$ aufgrund der Coulomb-Wechselwirkung eine zusätzliche Triebkraft von ungefähr 5 kJ/mol.

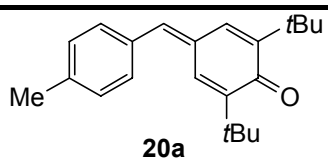
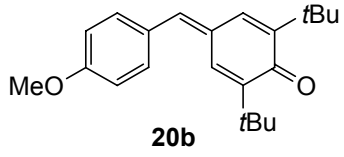
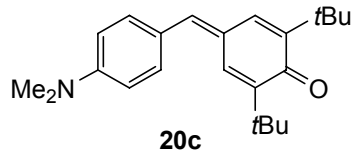
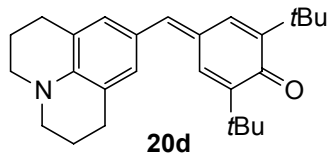
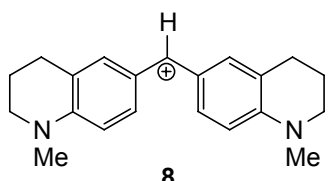
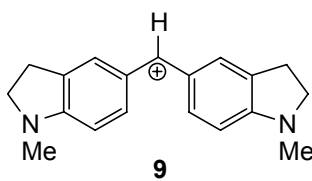
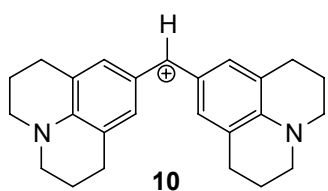
Die Oxidationspotentiale E_{ox} sind für eine Reihe der hier untersuchten Carbanionen in Dimethylsulfoxid von Bordwell et al.^[89] bestimmt worden (Tabelle 7.1).

Tabelle 7.1. Oxidationspotentiale in DMSO bezogen auf die Standard-Wasserstoff-Elektrode (SHE_{aq}) nach Bordwell et al.^[89]

Anion	$E_{ox} /$ mV
 24b	813
 24c	875
 24e	756
 24f	755
 24d	746
 24g	728

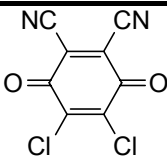
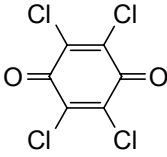
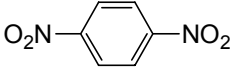
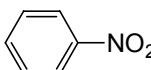
Für eine Auswahl der untersuchten Chinonmethide und Benzhydrylkationen wurden die Reduktionspotentiale E_{red} in Dimethylsulfoxid durch Cyclovoltammetrie bestimmt. Der Ladungstransfer erfolgt dabei in allen Fällen irreversibel, so dass nur das kathodische Peakpotential bestimmt werden konnte.^[90] Das kathodische Peakpotential wird im Folgenden als Näherungswert für das Reduktionspotential der Elektrophile verwendet (Tabelle 7.2).

Tabelle 7.2. Irreversible Reduktionspotentiale einer Auswahl der untersuchten Elektrophile in DMSO bezogen auf die Standard-Wasserstoff-Elektrode (SHE_{aq}).

Elektrophil	$E_{\text{red}} / \text{mV}$
 <p>20a</p>	-878
 <p>20b</p>	-921
 <p>20c</p>	-1004
 <p>20d</p>	-1044
 <p>8</p>	-306
 <p>9</p>	-328
 <p>10</p>	-373

In Tabelle 7.3 sind zum Vergleich die Reduktionspotentiale zweier elektronenarmer 1,4-Benzochinone, die vielfach in organischen Reaktionen als Oxidationsmittel eingesetzt werden, sowie von 1,4-Dinitrobenzol und Nitrobenzol aufgeführt. Aus dem Vergleich mit den Potentialwerten in Tabelle 7.2 wird deutlich, dass die Chinonmethide **20a-d** und die hochstabilisierten Benzhydrylkationen **8-10** deutlich schwächere Oxidationsmittel als die häufig verwendeten 1,4-Benzochinone sind. Die Chinonmethide können bezüglich des Oxidationsvermögens mit Nitrobenzol und die Benzhydrylkationen mit 1,4-Dinitrobenzol verglichen werden.

Tabelle 7.3. Reduktionspotentiale für einige organische Oxidationsmittel bezogen auf die Standard-Wasserstoff-Elektrode (SHE_{aq}).

Oxidationsmittel	Lösungsmittel	$E^\circ /$ mV
	Acetonitril	+780 ^[a]
	Acetonitril	+350 ^[a]
	<i>N,N</i> -Dimethylformamid	-300 ^[b]
	<i>N,N</i> -Dimethylformamid	-840 ^[c]

[a] Lit. [91]; [b] Lit. [92]; [c] Lit. [93].

In Tabelle 7.4 sind die nach Gleichung (7.2) und (7.3) berechneten Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktionen der neutralen Oxidationsmittel **20a-d** sowie der kationischen Oxidationsmittel **8-10** mit den Reduktionsmitteln **24b-g** den experimentell bestimmten Werten gegenübergestellt.

Tabelle 7.4. Vergleich von beobachteter Reaktionsgeschwindigkeit mit der nach Gleichung 7.2 und 7.3 erhaltenen Geschwindigkeit der SET-Reaktionen.

Elektrophil	Nucleophil	ΔG_r° (SET ber.) ^[a] / kJ mol ⁻¹	k_{SET} (ber.) / L mol ⁻¹ s ⁻¹	k_2 (beob.) / L mol ⁻¹ s ⁻¹
20a	24c	169	4.30×10^{-18}	1.96
	24b	163	5.01×10^{-17}	2.16×10^2
	24e	158	4.79×10^{-16}	2.15×10^1
	24f	158	4.98×10^{-16}	1.28×10^1
	24d	157	7.11×10^{-16}	3.49×10^2
	24g	155	1.45×10^{-15}	8.65×10^2
	20b	24c	173	7.83×10^{-19}
24b		167	9.12×10^{-18}	1.39×10^2
24e		162	8.72×10^{-17}	1.31×10^1
24f		162	9.07×10^{-17}	7.98×10^1
24d		161	1.30×10^{-16}	2.13×10^2
24g		159	2.64×10^{-16}	5.17×10^2
20c		24c	181	2.92×10^{-20}
	24b	175	3.41×10^{-19}	2.55×10^1
	24e	170	3.26×10^{-18}	1.97
	24f	170	3.39×10^{-18}	1.07×10^1
	24d	169	4.84×10^{-18}	3.39×10^1
	24g	167	9.87×10^{-18}	6.99×10^2
	20d	24c	185	5.76×10^{-21}
24b		179	6.99×10^{-20}	9.90
24e		174	6.68×10^{-19}	5.57×10^{-1}
24f		174	6.95×10^{-19}	3.52
24d		173	9.92×10^{-19}	1.43×10^1
24g		171	2.02×10^{-18}	2.89×10^1

Tabelle 7.4. (Fortsetzung)

Elektrophil	Nucleophil	ΔG_r° (SET ber.) ^[a] / kJ mol ⁻¹	k_{SET} (ber.) / L mol ⁻¹ s ⁻¹	k_2 (beob.) / L mol ⁻¹ s ⁻¹
8	24c	109	2.31×10^{-7}	1.76×10^6
	24e	97.5	2.57×10^{-5}	6.79×10^6
	24f	97.4	2.68×10^{-5}	1.72×10^7
9	24c	111	9.28×10^{-8}	5.03×10^5
	24e	99.6	1.08×10^{-5}	2.52×10^6
	24f	99.4	1.12×10^{-5}	7.15×10^6
10	24c	115	1.62×10^{-8}	1.97×10^5
	24b	109	1.89×10^{-7}	4.32×10^6
	24e	104	1.81×10^{-6}	8.33×10^5
	24f	104	1.88×10^{-6}	3.09×10^6
	24d	103	2.69×10^{-6}	5.89×10^6
	24g	101	5.49×10^{-6}	9.13×10^6

[a] Bei der Berechnung von ΔG_r° (SET ber.) für die Reaktionen mit den Benzhydrylkationen **2,3,8-11** wurde jeweils die Coulomb-Wechselwirkung mit -5 kJ/mol berücksichtigt.

Die für den SET-Prozess berechneten maximalen Geschwindigkeitskonstanten sind viel kleiner als die tatsächlich beobachteten (Tabelle 7.4), so dass SET-Prozesse bei den untersuchten Reaktionen der Carbanionen mit den Chinonmethiden und den Benzhydrylkationen keine Rolle spielen können. Dies ist in Übereinstimmung mit Ergebnissen von Mayr und Fukuzumi,^[94] nach denen auch für die Reaktionen von elektronenreichen π -Nucleophilen mit Benzhydrylkationen ein SET-Mechanismus ausgeschlossen werden kann. Auch Arnett et al.^[95] beobachteten bei den C-C-Bindungsknüpfungsreaktionen von Enolat-Ionen mit stabilisierten Carbeniumionen keine Dimerenbildung, wie dies als Nebenreaktion für einen Elektronentransfermechanismus erwartet werden kann.

8 Nucleophilieparameter für Carbanionen

8.1 Einleitung

Erste Versuche, die Reaktivität von reaktiven Zwischenstufen zu quantifizieren, beruhten auf dem Reaktivitäts-Selektivitäts-Prinzip, nach dem reaktivere Elektrophile und Nucleophile durch geringere Selektivitäten und wenig reaktive Elektrophile und Nucleophile durch hohe Selektivitäten charakterisiert sein sollten.^[96] Das Reaktivitäts-Selektivitäts-Prinzip schließt prinzipiell vom jeweiligen Reaktionspartner unabhängige Elektrophilie- bzw. Nucleophilieparameter aus. Die Verknüpfung von Reaktivität und Selektivität konnte nicht aufrecht erhalten werden, da sowohl langsame Reaktionen mit geringer Selektivität (Mercurierung) als auch rasche Reaktionen mit hoher Selektivität (Acylierung) bekannt sind.^[97,98] Mit dem Fall des Reaktivitäts-Selektivitäts-Prinzips^[99] sind diese Beispiele aber keine Ausnahmen einer allgemeinen Regel mehr, sondern vielmehr ist das Reaktivitäts-Selektivitäts-Prinzip selbst ein Spezialfall, der nur unter bestimmten Voraussetzungen innerhalb einer Reaktionsserie beobachtet werden kann.^[100]

8.2 Konstante Selektivitätsbeziehungen

Eine Möglichkeit, für Elektrophile und Nucleophile vom jeweiligen Reaktionspartner unabhängige Reaktivitätsparameter zu erhalten, ergibt sich aus den erstmals von Ritchie^[101] für Reaktionen von Carbokationen und Diazoniumionen mit Nucleophilen beschriebenen konstanten Selektivitätsbeziehungen (Abbildung 8.1).

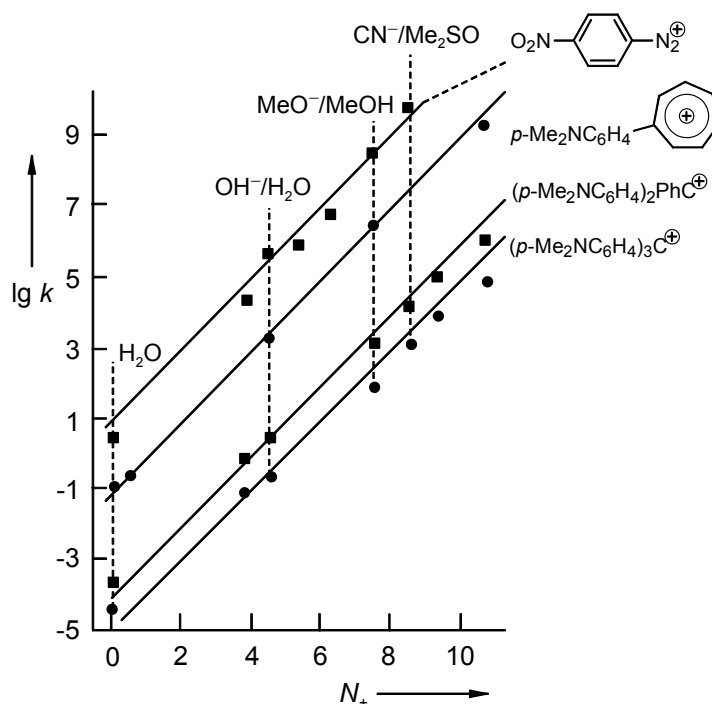


Abbildung 8.1. Konstante Selektivitätsbeziehungen nach Ritchie.^[101]

Ein bestimmtes Nucleophilsystem kann durch einen konstanten N_+ -Parameter charakterisiert werden, der nicht von dem elektrophilen Reaktionspartner abhängt [Gl. (8.1)].

$$\lg(k/k_0) = N_+ \quad (8.1)$$

Die relative Reaktivität zweier Nucleophile ist dabei nicht von der absoluten Reaktivität des Elektrophils abhängig und umgekehrt ist auch die relative Reaktivität zweier Elektrophile unabhängig von der Stärke des Nucleophils. Analoge konstante Selektivitätsbeziehungen wurden auch von Kane-Maguire, Sweigart et al.^[102] bei nucleophilen Additionen von Phosphanen und Phosphiten an metallkoordinierte π -Elektronensysteme sowie von Mayr et al.^[17,18] für die Additionsreaktionen von Diarylcarbenium-Ionen an terminale C-C-Doppelbindungen gefunden (vgl. Kapitel 2).

Konstante Selektivitätsbeziehungen lassen sich auch aus einer Reihe von publizierten kinetischen Daten für Reaktionen von Carbanionen mit neutralen Elektrophilen ableiten. Konstante Selektivitätsbeziehungen wurden von Bordwell für S_N2 -Reaktionen von Phenylsulfonylsubstituierten Benzylanionen mit 1-Chlorbutan und 1-Brombutan^[12] (Abbildung 8.2) sowie für die Reaktionen von 9-substituierten Fluorenylanionen mit acht verschiedenen Benzylchloriden^[10b] beobachtet.

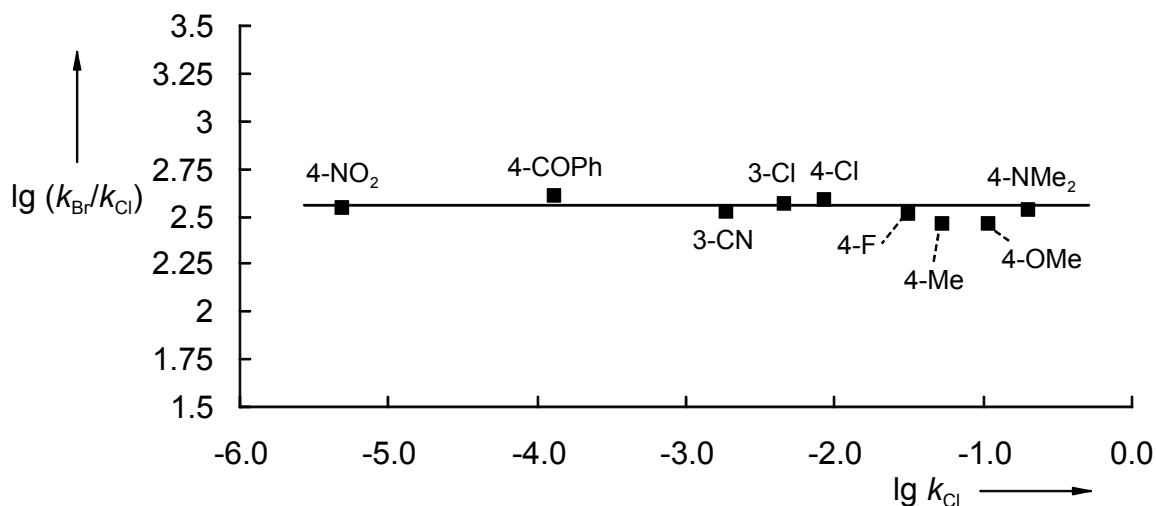


Abbildung 8.2. Auftragung von $\lg(k_{Br}/k_{Cl})$ (= Selektivität) gegen $\lg k_{Cl}$ für die Reaktionen von $GC_6H_4CHSO_2Ph^-$ mit 1-Brombutan und 1-Chlorbutan in DMSO bei 25 °C nach Bordwell.^[12]

Auch die von Crampton et al. bestimmten Geschwindigkeitskonstanten für den nucleophilen Angriff von Carbanionen auf die unsubstituierten Ringpositionen von 1,3,5-Trinitrobenzolen folgen konstanten Selektivitätsbeziehungen (Abbildung 8.3).^[14a,b]

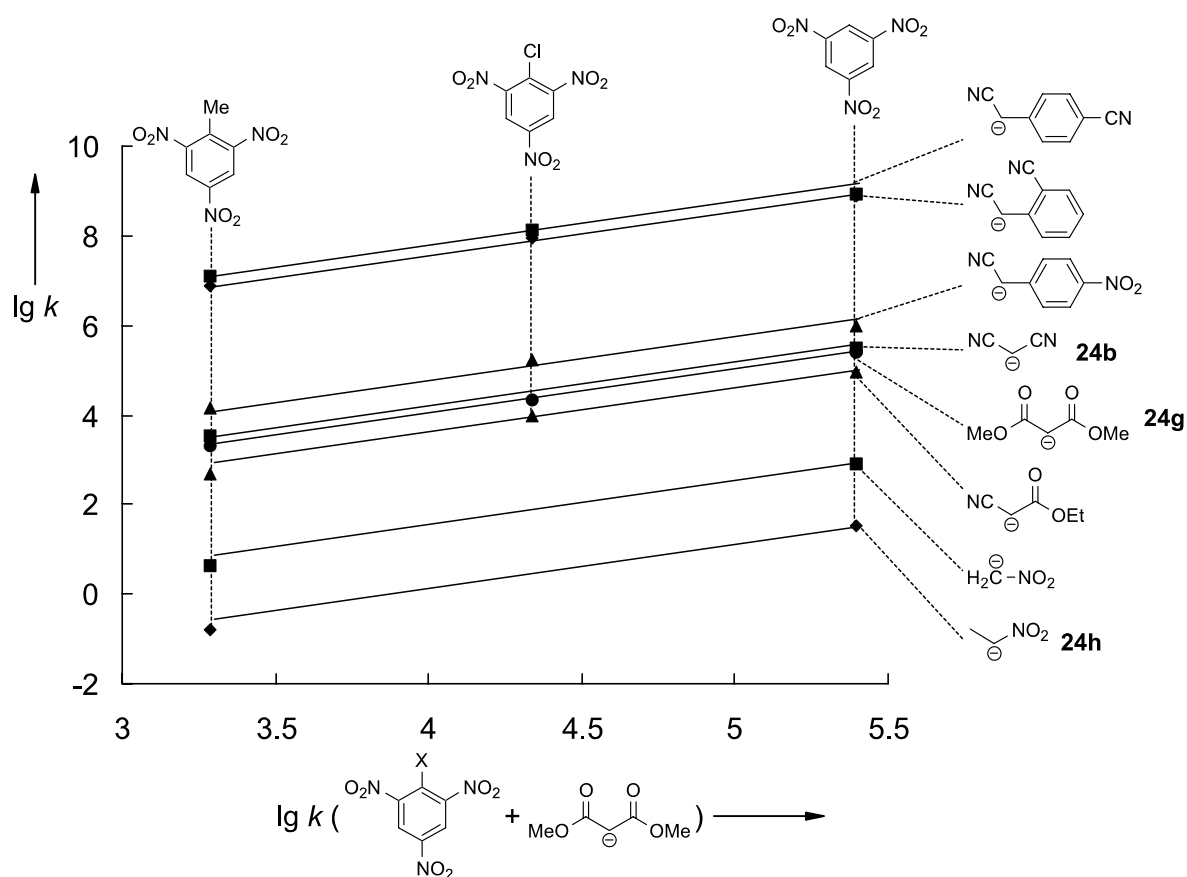


Abbildung 8.3. Konstante Selektivitätsbeziehungen für den nucleophilen Angriff von Carbanionen auf 1,3,5-Trinitrobenzole in Methanol bei 25 °C.^[14a,b]

Analog wurden auch für die hier untersuchten Reaktionen der Chinonmethide **20a-d** mit den Carbanionen **24a-h** näherungsweise konstante Selektivitätsbeziehungen erhalten, wie die Auftragung der Logarithmen der Geschwindigkeitskonstanten für die Addition der Carbanionen **24a-h** an die Chinonmethide **20a-d** (Tabelle 5.1) gegen die Logarithmen der Geschwindigkeitskonstanten der Reaktionen **24d** mit **20a-d** (Bezugsreaktionen) zeigt (Abbildung 8.4).^[103]

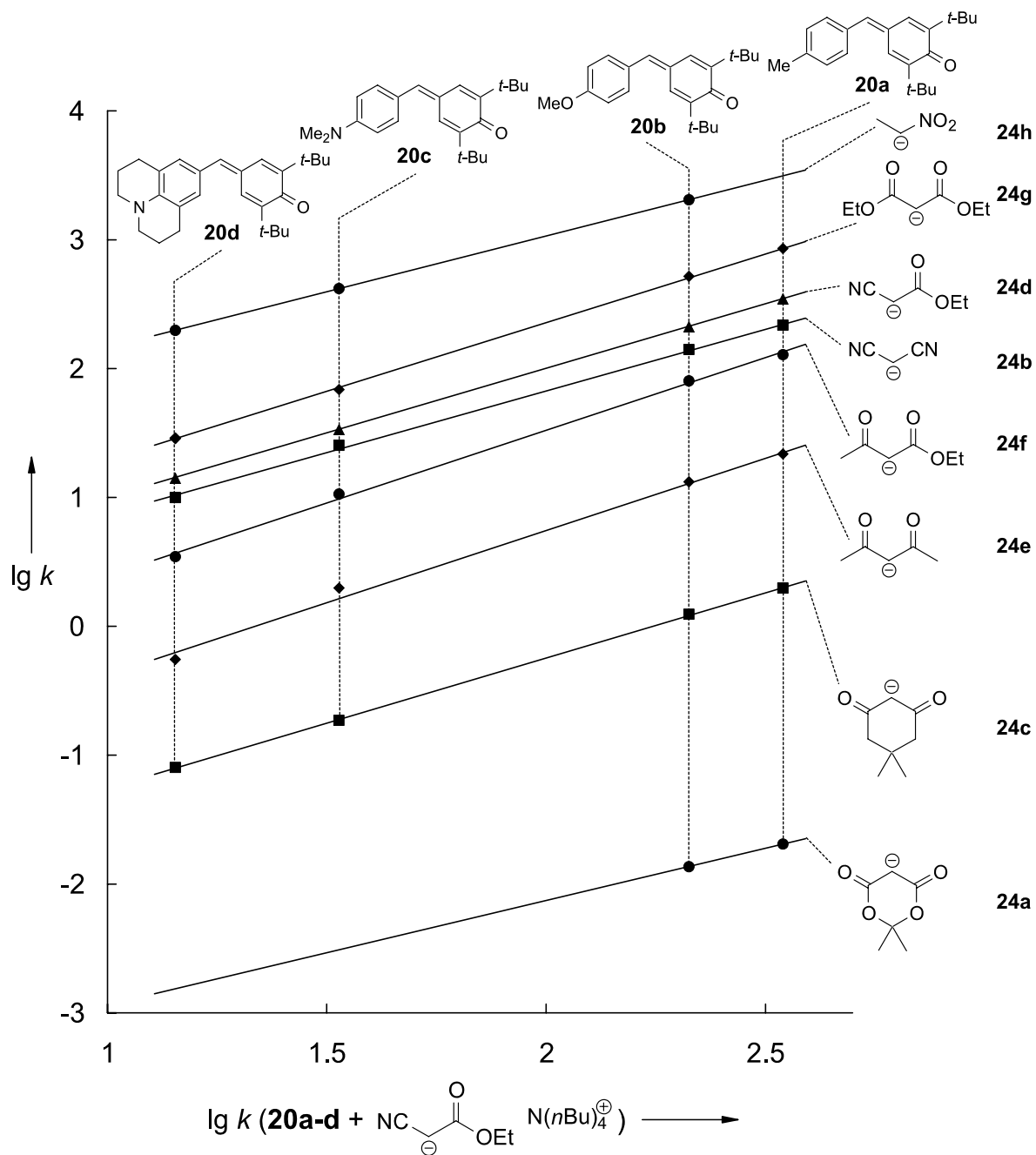


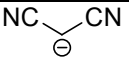
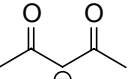
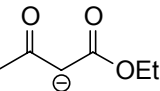
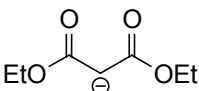
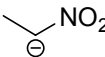
Abbildung 8.4. Konstante Selektivitätsbeziehungen bei den Reaktionen der Chinonmethide **20a-d** mit den Carbanionen **24a-h** (DMSO, 20 °C).^[103]

Aus den annähernd parallelen Korrelationsgeraden geht hervor, dass die relativen Reaktivitäten der Carbanionen **24a-h** weitgehend unabhängig von der Elektrophilie der Reaktionspartner sind, d. h. die vertikale Anordnung der Carbanionen **24a-h** entspricht einer Nucleophilie-Skala. Umgekehrt sind die relativen Reaktivitäten der Chinonmethide **20a-d** unabhängig von der Natur der Carbanionen, so dass die Position der Chinonmethide **20a-d** auf der Abszisse einer Elektrophilie-Skala entspricht.

Bei einem Vergleich von Abbildung 8.3 mit Abbildung 8.4 ergibt sich aus der jeweiligen vertikalen Anordnung der Carbanionen eine deutlich unterschiedliche Reaktivitätsreihung gegenüber den Trinitrobenzolen in Methanol und den Chinonmethiden in Dimethylsulfoxid. Diese unterschiedliche Reaktivitätsabfolge der Carbanionen ist vermutlich eine Folge der in beiden Fällen unterschiedlichen Lösungsmittel. Vergleicht man beispielsweise die pK_s -Werte der Carbanionen **24b,e-h** in Dimethylsulfoxid mit den pK_s -Werten in Wasser als Modelllösungsmittel für ein protisches Lösungsmittel wie Methanol (Tabelle 8.1), so findet man in den beiden Lösungsmitteln eine deutlich unterschiedliche Aciditätsreihenfolge.

Während die pK_s -Werte von Malonnitril **25b** in Dimethylsulfoxid und Wasser gleich sind, ist der pK_s -Wert von Malonsäurediethylester **25g** in Wasser um 3.5 Einheiten niedriger als in DMSO. Entsprechend sinkt das Reaktivitätsverhältnis **24g/24b** von 4 in DMSO auf 0.8 in Methanol. Die Verringerung des pK_s -Wertes von Nitroethan **25h** von 16.7 in DMSO auf 8.5 in Wasser hat zur Folge, dass das Reaktivitätsverhältnis **24h/24b** von 15 in DMSO auf 0.003 in Methanol abnimmt.

Tabelle 8.1. Vergleich der pK_s -Werte der Carbanionen **24b,e-h** in Dimethylsulfoxid^[38] und Wasser^[104].

Carbanion	pK_s (DMSO)	pK_s (H ₂ O)
 24b	11.1	11.2
 24e	13.3	9.0
 24f	14.2	10.7
 24g	16.4	12.9
 24h	16.7	8.5

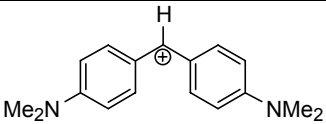
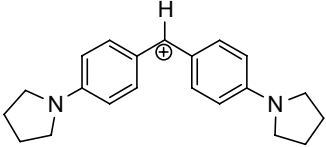
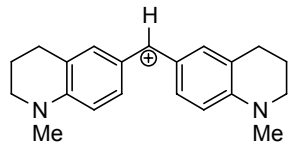
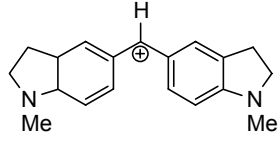
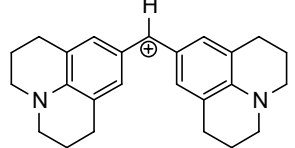
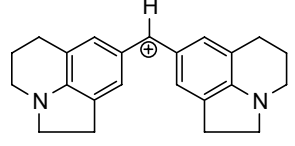
8.3 Bestimmung von *E*-, *N*- und *s*-Parametern

Untersuchungen von Mayr et al. haben gezeigt, dass die konstanten Selektivitätsbeziehungen für Elektrophil-Nucleophil-Kombinationen nicht mehr streng erfüllt sind, wenn eine größere strukturelle Vielfalt von Elektrophilen und Nucleophilen betrachtet wird.^[21] Ein Parameter zur Charakterisierung der Nucleophilie wie bei Ritchie ist dann nicht mehr ausreichend, sondern es muss berücksichtigt werden, dass einige Nucleophile empfindlicher auf eine Variation des Elektrophils reagieren als andere. Zur Beschreibung der Reaktionsgeschwindigkeit für Elektrophil-Nucleophil-Kombinationen wird deshalb von Mayr die Dreiparametergleichung (2.1) verwendet,^[19,20,21] in der außer einem Elektrophilieparameter *E* und dem Nucleophilieparameter *N* noch der nucleophilspezifische Steigungsparameter *s* enthalten ist.

$$\lg k_2 (20 \text{ °C}) = s (E + N) \quad (2.1)$$

Ein Basissatz an *E*-, *N*- und *s*-Parametern wurde in der Gruppe von Mayr festgelegt, indem mit den experimentell bestimmten Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktionen von Benzhydrylkationen mit π -Nucleophilen eine Korrelationsanalyse anhand von Gleichung (2.1) durchgeführt wurde, wobei der Elektrophilieparameter *E* des Bis(*p*-methoxyphenyl)carbeniumions auf Null und der Steigungsparameter *s* des 2-Methyl-1-pentens auf eins festgelegt wurde.^[25,105] Für die in der vorliegenden Arbeit mit den Carbanionen umgesetzten Benzhydrylkationen **2,3,8-11** wurden dabei die in Tabelle 8.2 aufgeführten Elektrophilieparameter erhalten.

Tabelle 8.2. Elektrophilieparameter E für die Benzhydrylkationen **2,3,8-11**.^[25]

Elektrophil	E -Parameter
 2	-7.02
 3	-7.69
 8	-8.22
 9	-8.76
 10	-9.45
 11	-10.04

E -Parameter für die Chinonmethide **20a-d** sowie N - und s -Parameter für die Carbanionen **24a-h** wurden jetzt durch eine Ausgleichsrechnung bestimmt, indem die Summe der Abweichungsquadrate zwischen dem dekadischen Logarithmus der experimentell beobachteten Geschwindigkeitskonstante und der nach Gleichung (2.1) berechneten Geschwindigkeitskonstante mit dem Programm What's Best 4.0 Commercial der Firma Lindo Systems, Inc.^[106] minimiert wurde. Die in den Tabellen 8.2 angegebenen E -Parameter wurden dabei als nicht-veränderbare Konstanten festgelegt. In Tabelle 8.3 und 8.4 sind die auf diese Weise ermittel-

ten Reaktivitätsparameter E für die Chinonmethide **20a-d** und N, s für die Carbanionen **24a-h** aufgeführt.

Tabelle 8.3. Aus der Korrelationsanalyse erhaltene Elektrophilieparameter E für die Chinonmethide **20a-d** in Dimethylsulfoxid.

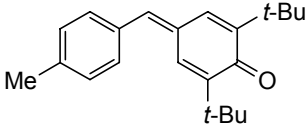
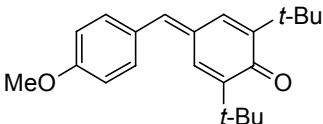
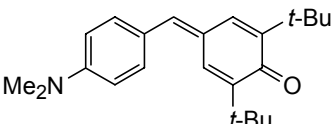
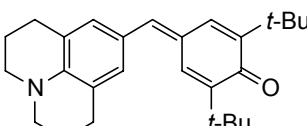
Elektrophil	E -Parameter
 20a	-15.94
 20b	-16.22
 20c	-17.43
 20c	-18.05

Tabelle 8.4. Aus der Korrelationsanalyse erhaltene Nucleophilieparameter N und nucleophilspezifischen Steigungsparameter s für die Carbanionen **24a-h** in Dimethylsulfoxid.

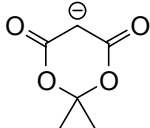
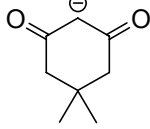
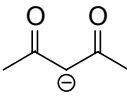
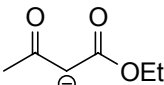
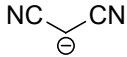
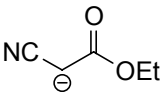
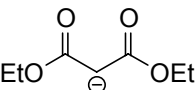
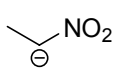
Nucleophil	s -Parameter	N -Parameter
 24a	0.84	14.00
 24c	0.76	16.44
 24e	0.72	17.77
 24f	0.68	18.97
 24b	0.66	19.53
 24d	0.65	19.80
 24g	0.64	20.41
 24h	0.56	22.15

Abbildung 8.5 und Gleichung (8.2) zeigen, dass die Abweichungen zwischen beobachteten Geschwindigkeitskonstanten und den mit den Reaktivitätsparametern E , N und s (Tabellen 8.2-8.4) nach Gleichung (2.1) berechneten Geschwindigkeitskonstanten recht klein sind. Die für die Chinonmethide **20a-d** und die Carbanionen **24a-h** aus der Korrelationsanalyse erhaltenen Reaktivitätsparameter beschreiben den experimentellen Datensatz somit sehr gut.

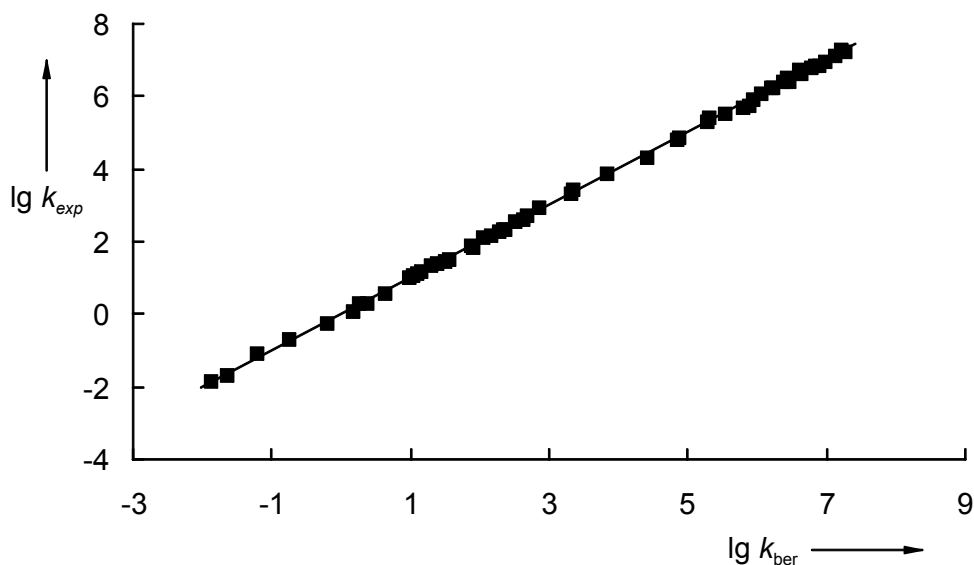


Abbildung 8.5. Korrelation zwischen dem Logarithmus der berechneten und beobachteten Geschwindigkeitskonstanten.

$$\lg k_{\text{exp}} = 1.000 \cdot \lg k_{\text{ber}} \quad (8.2)$$

$$(n = 56, r = 0.9998, s_{\lg k_{\text{exp}}}^{[107]} = 0.055)$$

Eine Überprüfung, inwieweit die für die Carbanionen **24a-h** ermittelten N - und s -Parameter in die Reaktivitätskorrelationen mit den Neutralnucleophilen passen, ist durch eine Auftragung von $(\lg k_{\text{exp}})/s$ gegen den Nucleophilieparameter N möglich. Nach Gleichung (2.1) wird für jedes Elektrophil eine Gerade mit einer Steigung von eins erwartet. Aus Abbildung 8.6 wird deutlich, dass dies sowohl für die ungeladenen wie auch für geladenen Nucleophile sehr gut erfüllt wird. Für die Benzhydrylkationen **2,3,8-11** werden die Geradenabschnitte für die Neutralnucleophile nahtlos durch die carbanionischen Nucleophile fortgesetzt.

8 Nucleophilieparameter für Carbanionen

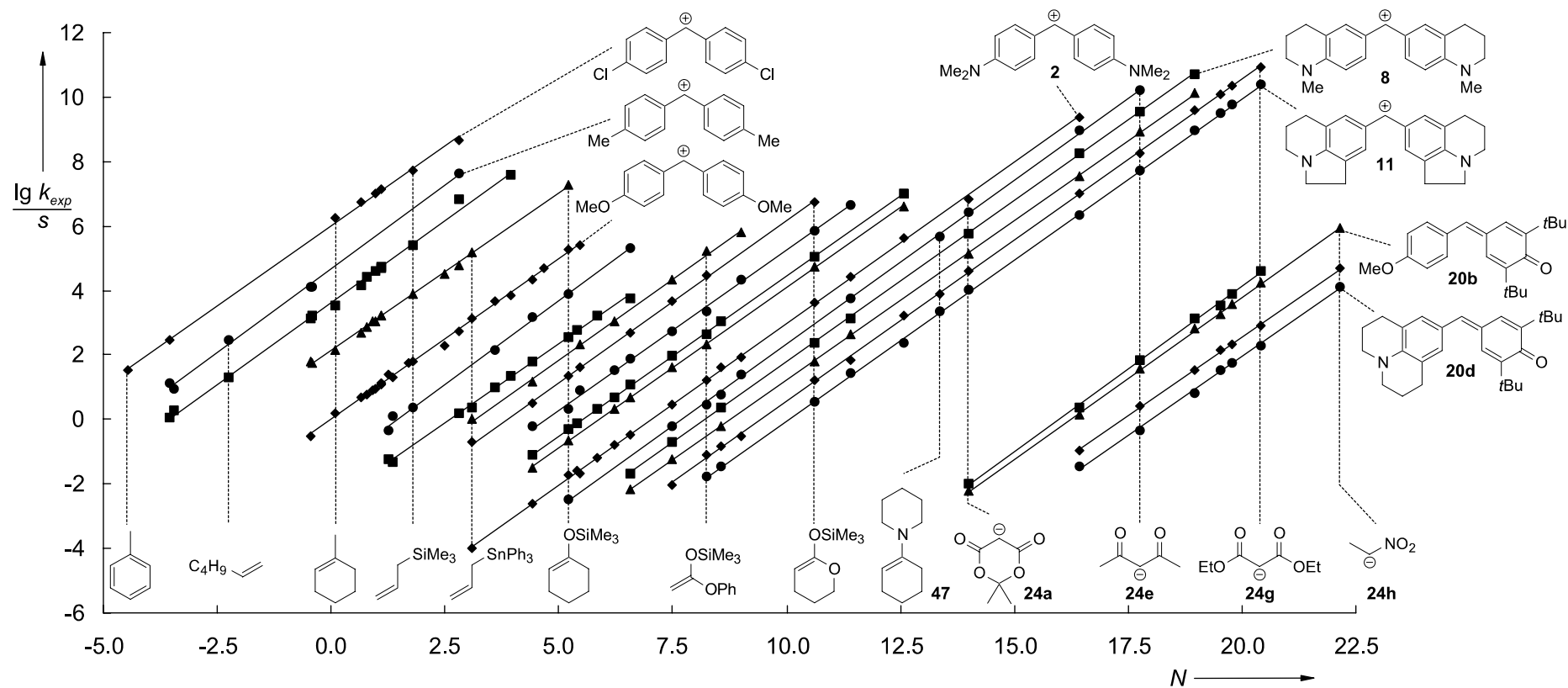


Abbildung 8.6. Auftragung von $(\lg k_{exp})/s$ gegen den Nucleophilieparameter N für die Reaktionen von ungeladenen und geladenen Nucleophilen mit Benzhydrylkationen und Chinonmethiden.

Über den Nucleophilieparameter N ist unter Berücksichtigung des nucleophilspezifischen Steigungsparameters s somit ein direkter Vergleich der Reaktivität von Neutralnucleophilen mit carbanionischen Nucleophilen möglich. Der Wechsel des Lösungsmittels von Dichlormethan für die Reaktionen der Neutralnucleophile zu Dimethylsulfoxid für die Reaktionen der carbanionischen Nucleophile macht sich in Abbildung 8.6 nicht durch einen Knick in den Korrelationsgeraden bemerkbar. Dabei ist allerdings zu berücksichtigen, dass die Reaktionen der Benzhydrylkationen mit den Carbanionen sowie alle Reaktionen der Carbanionen mit den Chinonmethiden ausschließlich in Dimethylsulfoxid vermessen wurden, so dass die N -Parameter der Carbanionen **24a-h** und folglich auch die E -Parameter der Chinonmethide **20a-d** einen möglichen Korrekturterm für den Lösungsmittelwechsel enthalten. Da die relative Reaktivität von Carbanionen und Neutralnucleophilen gegenüber Chinonmethiden anders sein könnte als gegenüber Carbokationen, müssen in dem Bereich der Korrelation, in dem Carbokationen-Chemie und Carbanionen-Chemie überlappen, noch systematische Untersuchungen von Solvenseffekten durchgeführt werden. Insbesondere ist hierbei der Lösungsmiteleinfluss auf die Geschwindigkeit der Reaktionen von Chinonmethiden mit Neutralnucleophilen von Interesse.

Wie Abbildung 8.7 zeigt, besitzt das von den hier untersuchten Carbanionen am wenigsten nucleophile Carbanion **24a** eine vergleichbare Nucleophilie wie 1-Piperidinocyclohexen (**47**). Die Carbanionen **24b-h** sind dagegen deutliche stärkere Nucleophile als die in Abbildung 8.7 aufgeführten Neutralnucleophile. Weiterhin zeigt auch ein Vergleich der E -Parameter, dass die zur Untersuchung der Carbanionen verwendeten Chinonmethide **20a-d** um mindestens fünf Größenordnungen weniger reaktiv sind als die am stärksten stabilisierten Benzhydrylkationen.

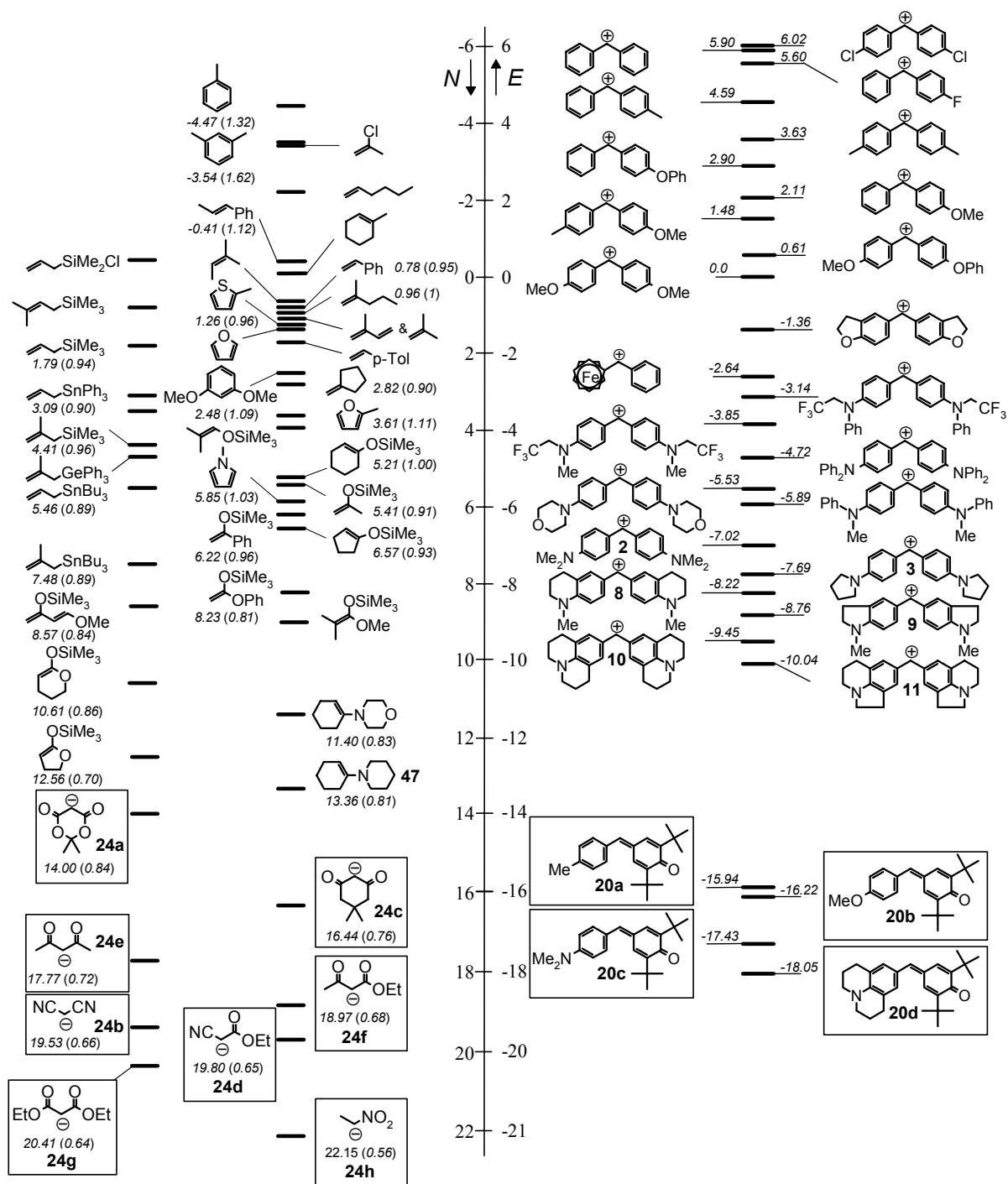
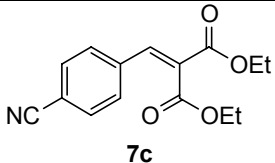
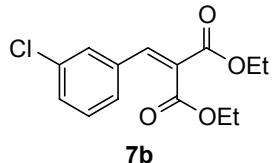
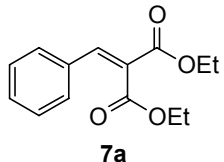
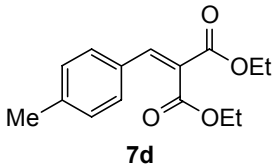
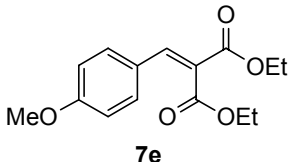


Abbildung 8.7. Einordnung der Carbanionen und der Chinonmethide in die Reaktivitätsskalen für Nucleophile und Elektrophile.

Für die Benzylidenmalonsäurediethylester **7a-e** konnten keine E -Parameter durch Korrelationsanalyse erhalten werden, da diese Elektrophile nur mit einem Carbanion kinetisch untersucht wurden. E -Parameter wurden nach Gleichung (2.1) aus den gemessenen Geschwindigkeitskonstanten und den aus der Korrelationsanalyse erhaltenen Parametern N und s für das Carbanion von Malonsäurediethylester **24g** berechnet (Tabelle 8.5). Ein Vergleich der so er-

haltenen E -Parameter für die Benzylidenmalonsäurediethylester **7a-e** mit den E -Parametern für die Chinonmethide **20a-d** macht deutlich, dass sich die Benzylidenmalonsäurediethylester **7a-e** in Richtung schwächerer Elektrophile direkt an die Chinonmethide anschließen. Zu einer besseren Absicherung dieser E -Parameter ist allerdings die Untersuchung mit weiteren Nucleophilen erforderlich.

Tabelle 8.5. Aus Gleichung (2.1) berechnete Elektrophilieparameter E für die Benzylidenmalonsäurediethylester **7a-e**.

Elektrophil	E -Parameter
 <p style="text-align: center;">7c</p>	-18.13
 <p style="text-align: center;">7b</p>	-19.12
 <p style="text-align: center;">7a</p>	-20.77
 <p style="text-align: center;">7d</p>	-21.38
 <p style="text-align: center;">7e</p>	-21.73

8.4 Korrelation der Reaktivitätsparameter mit thermodynamischen Eigenschaften und Substituenten-Parametern

Um zu überprüfen, inwieweit E -Parameter für neutrale Elektrophile und N -Parameter für anionische Nucleophile aus in der Literatur bereits bekannten Eigenschaften abgeschätzt wer-

den können, wurden Korrelationen der aus der Ausgleichsrechnung erhaltenen Reaktivitätsparameter mit thermodynamischen Eigenschaften und Substituenten-Parametern untersucht.

8.4.1 Korrelationen der Elektrophilieparameter

8.4.1.1 Korrelation der E -Parameter mit Reduktionspotentialen

Ein Elektrophil nimmt bei der Reaktion mit einem Nucleophil Elektronen auf, so dass ein Zusammenhang zwischen dem Reduktionspotential und der Elektrophilie erwartet werden kann.^[108] Für die experimentell bestimmten Reduktionspotentiale der Benzhydrylkationen **8,9,10** und der Chinonmethide **20a-d** in Dimethylsulfoxid wird eine gute lineare Korrelation gefunden [Abbildung 8.8, Gl. (8.3)].

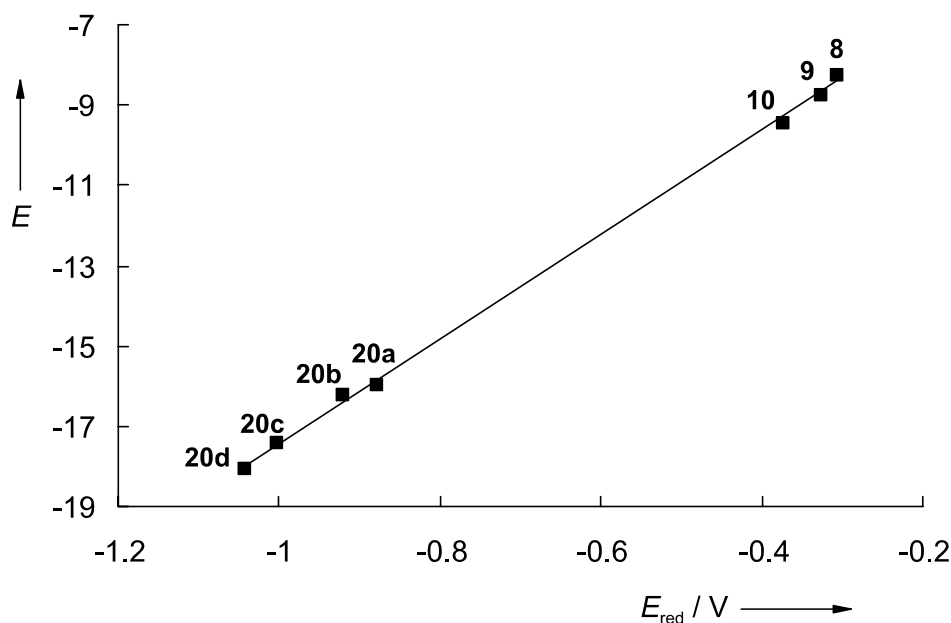


Abbildung 8.8. Korrelation zwischen den Elektrophilieparametern E und den Reduktionspotentialen E_{red} (DMSO) der Benzhydrylkationen **8,9,10** und der Chinonmethide **20a-d**.

$$E = 12.96 E_{\text{red}} - 4.45 \quad (8.3)$$

$$(n = 7, r = 0.999, s_E = 0.15^{[109]}, E_{\text{red}} \text{ in V vs SHE}_{\text{aq}} \text{ in DMSO})$$

Der Steigungsparameter von 12.96 der Geradengleichung ist dabei vergleichbar mit dem von Mayr et al. bestimmten Wert von 12.1 für eine analoge Korrelation von E mit E_{red} für reaktivere kationische Elektrophile.^[94]

8.4.1.2 Korrelation der E-Parameter mit Hammett-Brown-Substituenten-Parametern

Für die Benzylidenmalonsäurediethylester **7a-e** findet man eine gute Korrelation der Elektrophilieparameter mit den σ -Parametern^[110] der jeweiligen Substituenten am Phenylring [Abbildung 8.9, Gl. (8.4)].

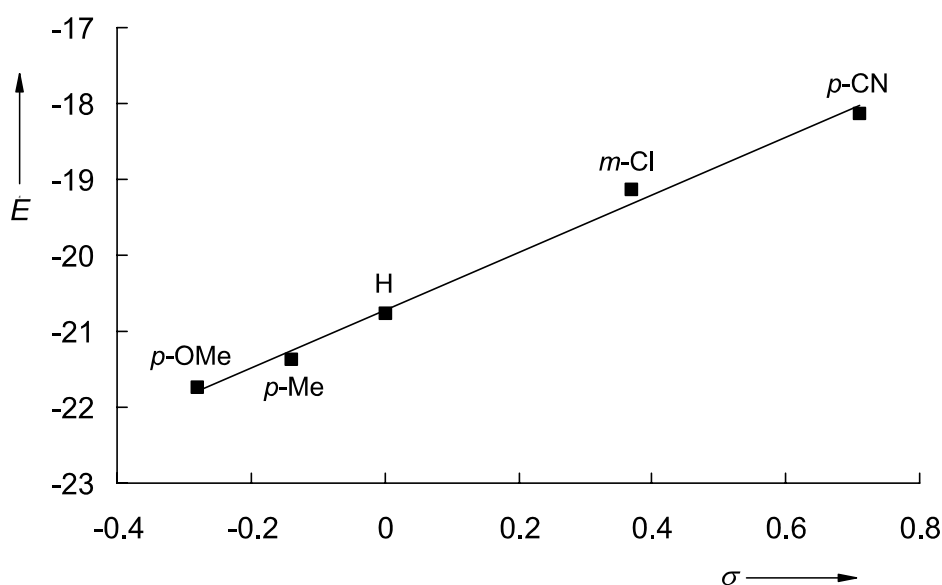


Abbildung 8.9. Korrelation zwischen den Elektrophilieparametern E der Benzylidenmalonsäurediethylester **7a-e** und den entsprechenden σ -Parametern.^[110]

$$E = 3.80 \sigma - 20.7 \quad (8.4)$$

$$(n = 5, r = 0.996, s_E = 0.15^{[111]})$$

Eine entsprechende Korrelation für die E -Parameter der Chinonmethide **20a-d** mit den σ^+ -Parametern^[25,110] zeigt hingegen einen schwächeren linearen Zusammenhang [Abbildung 8.10, Gl. (8.5)].

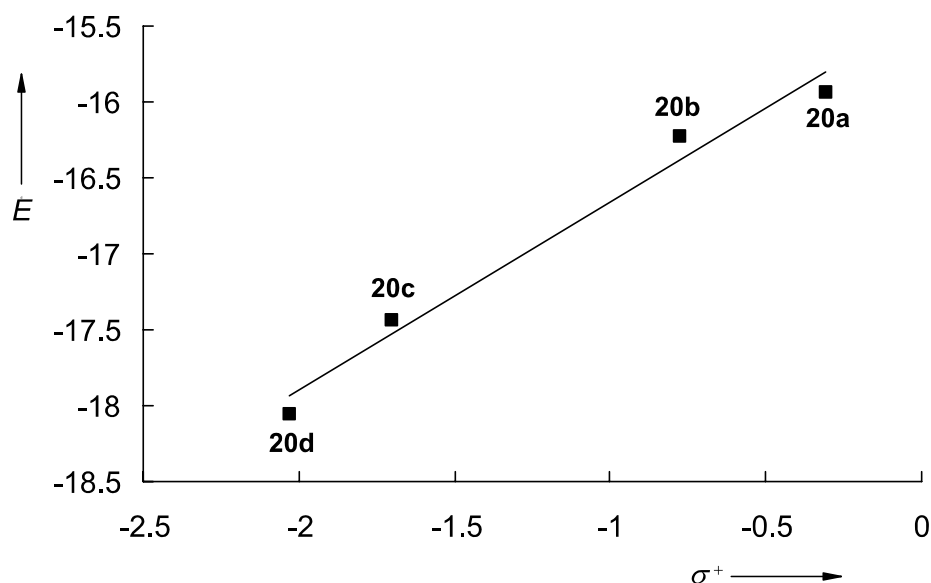


Abbildung 8.10. Korrelation zwischen den Elektrophilieparametern E der Chinonmethide **20a-d** und den entsprechenden σ^+ -Parametern.^[25,110]

$$E = 1.24 \sigma^+ - 15.4 \quad (8.5)$$

$$(n = 4, r = 0.988, s_E = 0.19^{[111]})$$

8.4.2 Korrelationen der Nucleophilieparameter

Bei Korrelationen mit Nucleophilieparametern tritt das prinzipielle Problem auf, dass zur Abschätzung der Reaktivität von Nucleophilen die Kenntnis von zwei Parametern (s und N) notwendig ist. Es können somit streng genommen nur die Nucleophilieparameter von Nucleophilen mit annähernd gleichem Steigungsparameter s innerhalb einer Korrelation mit anderen Größen verglichen werden. Dies ist näherungsweise für die Carbanionen **24b,d-g** erfüllt. Die Carbanionen **24a,c,h** besitzen dagegen deutlich unterschiedliche Steigungsparameter und können deshalb von möglichen Korrelationen der Carbanionen **24b,d-g** abweichen. Um einen Einfluss der unterschiedlichen Steigungsparameter auf die Korrelationen zu untersuchen, wurden deshalb nicht nur die Korrelationen mit den N -Parametern untersucht, sondern zusätzlich auch die Korrelationen mit dem Logarithmus der experimentellen Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktionen des Chinonmethids **20d** sowie des Benzhydrylkations **10** mit den Carbanionen.

8.4.2.1 Korrelation der Nucleophilie mit den Basizitäten der Carbanionen

Über einen quantitativen Zusammenhang zwischen Reaktivität und Basizität von Nucleophilen wurde erstmals 1924 von Brønsted und Pedersen berichtet.^[111] Er findet seitdem speziell bei mechanistischen Untersuchungen der Reaktionen von anionischen Nucleophilen mit Elektrophilen breite Anwendung.^[112] Gute Korrelationen werden in der Regel allerdings nur dann gefunden, wenn ähnliche Nucleophil-Klassen miteinander verglichen werden.

Für die hier untersuchten Carbanionen korreliert der Nucleophilieparameter N nur mäßig mit den pK_s -Werten^[89] der jeweiligen korrespondierenden Säuren [Abbildung 8.11, Gl. (8.6)].

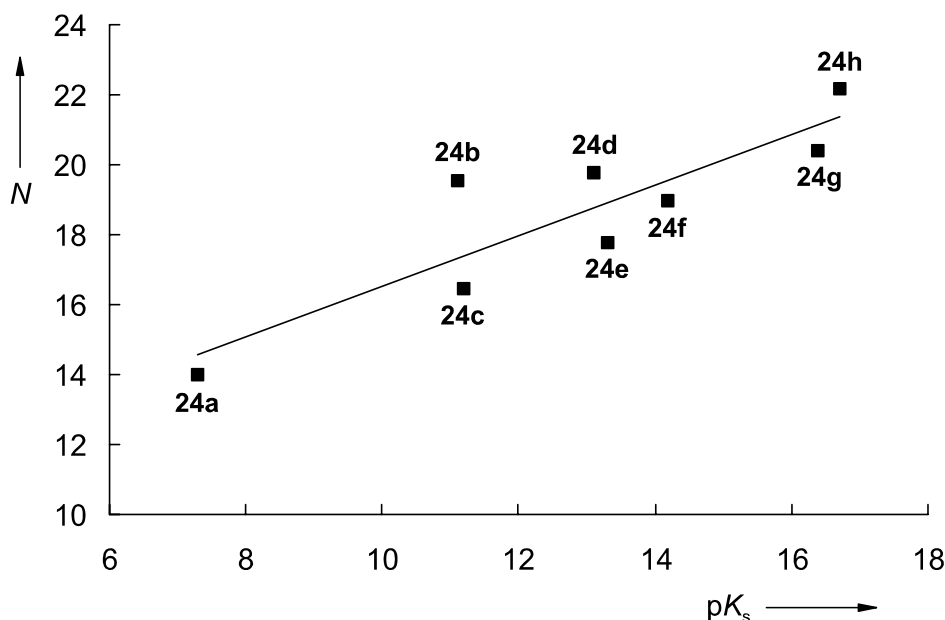


Abbildung 8.11. Korrelation der Nucleophilieparameter N der Carbanionen **24a-h** mit den pK_s -Werten (DMSO)^[89] der korrespondierenden Säuren.

$$N = 0.73 pK_s + 9.26 \quad (8.6)$$

$$(n = 8, r = 0.881, s_N = 1.29^{[113]})$$

Die zum Teil deutlichen Abweichungen von einem linearen Zusammenhang können dabei nicht mit den unterschiedlichen Steigungsparametern erklärt werden, da auch die Reaktivitäten der Carbanionen **24a-h** mit dem Chinonmethid **20b** (Abbildung 8.12) bzw. dem Benzhydrylkation **10** (Abbildung 8.13) vergleichbare Korrelationskoeffizienten aufweisen.

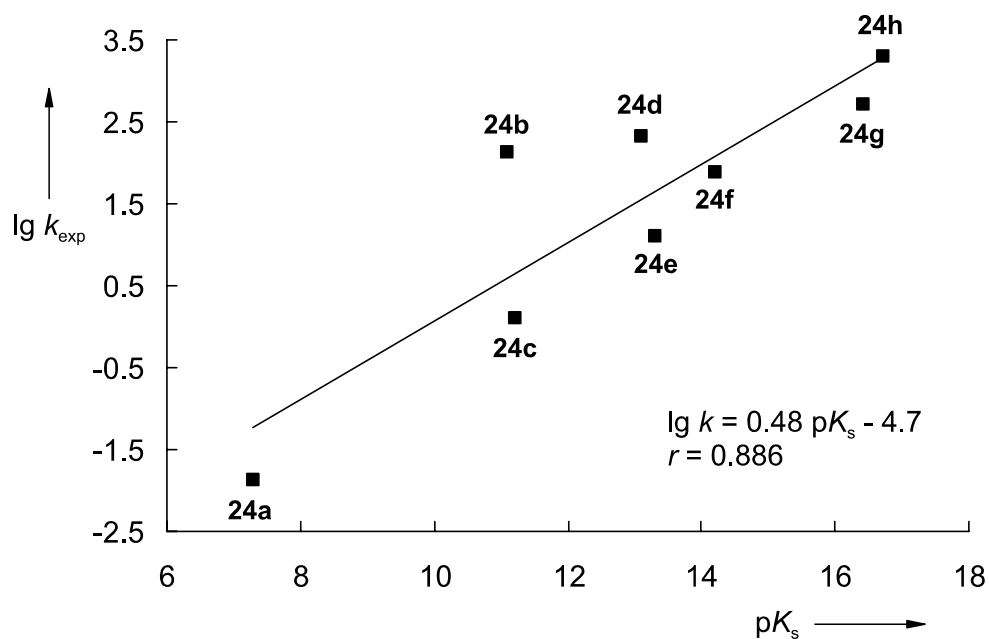


Abbildung 8.12. Korrelation zwischen den Geschwindigkeitskonstanten $\lg k$ für die Reaktionen des Chinonmethids **20b** mit den Carbanionen **24a-h** (DMSO, 20 °C) und den $\text{p}K_s$ -Werten (DMSO)^[89] der korrespondierenden Säuren.

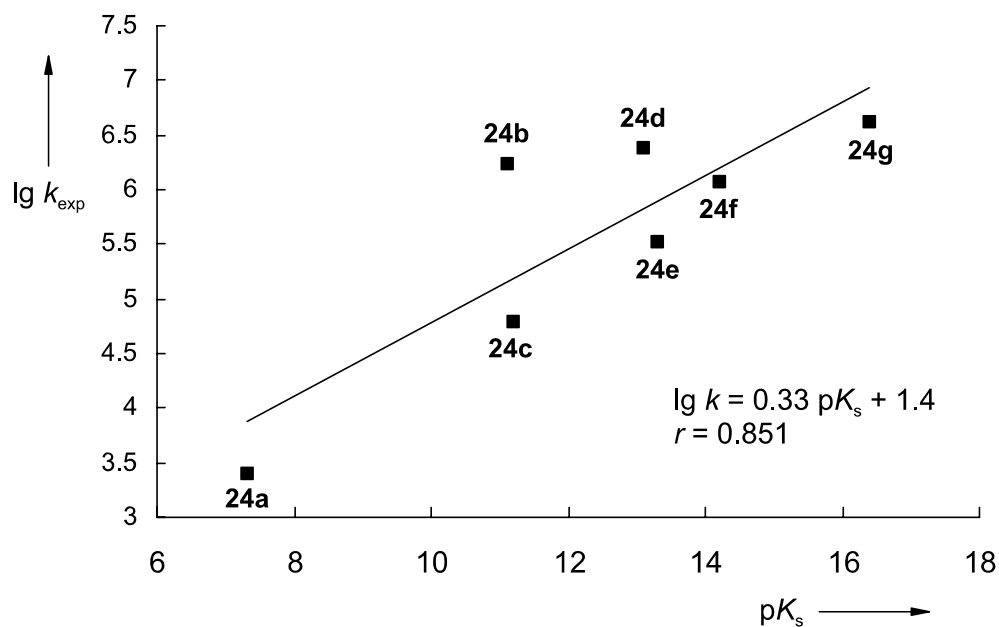


Abbildung 8.13. Korrelation zwischen den Geschwindigkeitskonstanten $\lg k$ für die Reaktionen des Benzhydrylkations **10** mit den Carbanionen **24a-g** (DMSO, 20 °C) und den $\text{p}K_s$ -Werten (DMSO)^[89] der korrespondierenden Säuren.

Die deutlich größere Steigung der Korrelationsgeraden in Abbildung 8.11 im Vergleich zu den Korrelationen in Abbildung 8.12 und 8.13 wird dadurch hervorgerufen, dass die nucleophilspezifischen Steigungsparameter s der Carbanionen **24a-h** alle kleiner als eins sind.

8.4.2.2 Korrelation der Nucleophilie mit den Oxidationspotentialen der Carbanionen

Ein weiterer thermodynamischer Parameter, der mit der Nucleophilie von Carbanionen verknüpft ist, ist deren Oxidationspotential. Die Nucleophilieparameter N der Carbanionen **24b-g** zeigen allerdings nur eine schwache Korrelation mit den jeweiligen Oxidationspotentialen E_{ox} in Dimethylsulfoxid^[89] [Abbildung 8.14, Gl. (8.7)].

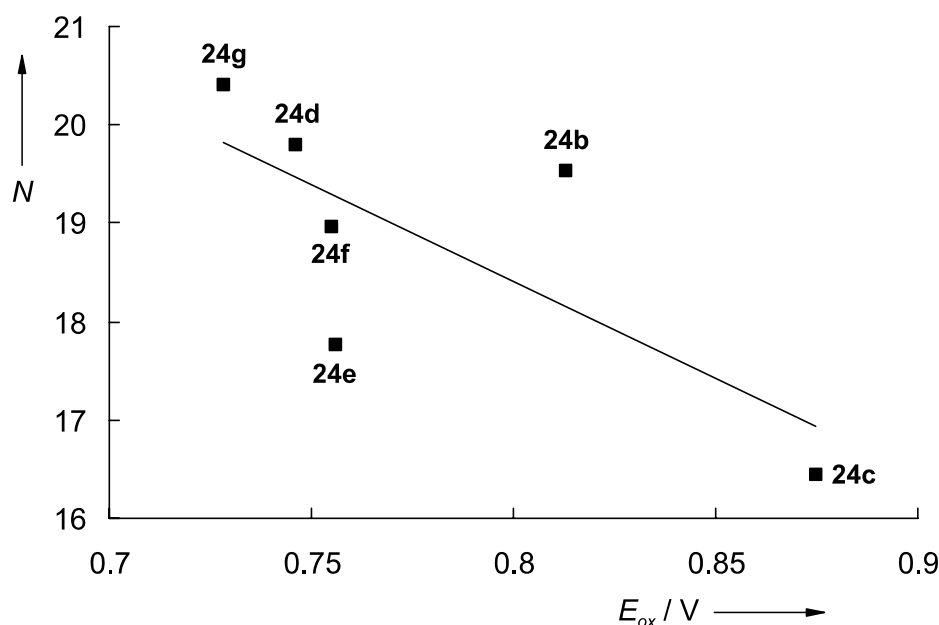


Abbildung 8.14. Korrelation zwischen den Nucleophilieparameter N und den Oxidationspotentialen E_{ox} (DMSO)^[89] der Carbanionen **24b-g**.

$$E = -19.6 E_{\text{ox}} + 34.1 \quad (8.7)$$

$$(n = 6, r = 0.735, s_N = 1.11^{[113]}, E_{\text{ox}} \text{ in V vs SHE}_{\text{aq}} \text{ in DMSO})$$

Mayr und Fukuzumi bestimmten für eine analoge Korrelation von N mit E_{ox} für ungeladene π -Nucleophile einen Steigungsparameter von -8.0 .^[94] Vorbehaltlich der Signifikanz der Korrelation (8.7) deutet sich aufgrund der berechneten Steigung an, dass der Nucleophilieparameter N der Carbanionen **24b-g** mit abnehmendem Oxidationspotential viel stärker zunimmt als im Falle der ungeladenen π -Nucleophile.

Die zum Teil deutlichen Abweichungen von einem linearen Zusammenhang sind auch in diesem Fall nicht eine Folge der unterschiedlichen Steigungsparameter, da auch hier die Reaktivitäten der Carbanionen **24b-g** mit dem Chinonmethid **20b** (Abbildung 8.15) bzw. dem Benzhydrylkation **10** (Abbildung 8.16) vergleichbar schwache Korrelationen zeigen.

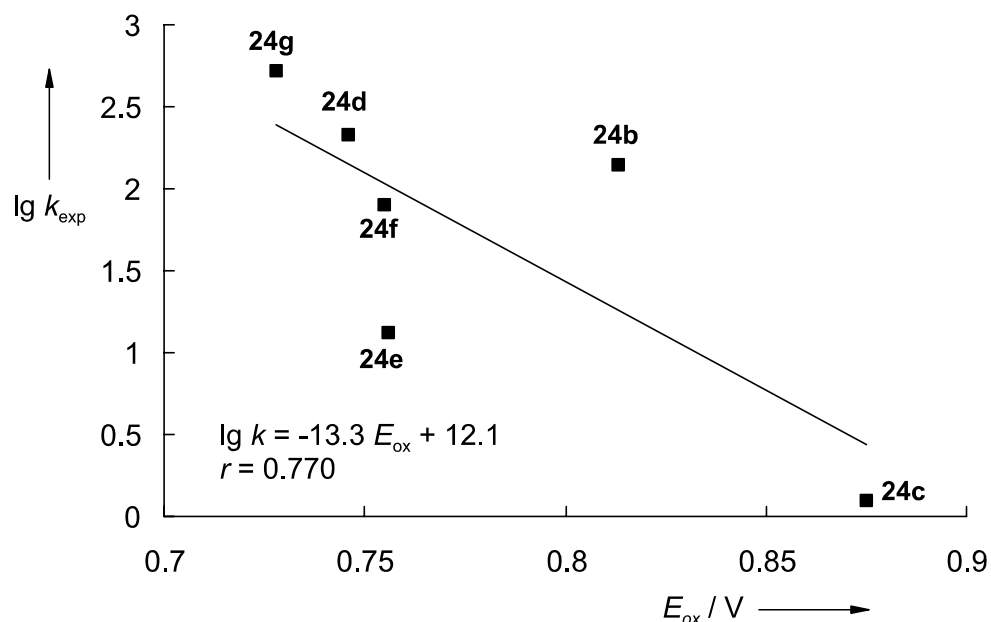


Abbildung 8.15. Korrelation zwischen den Geschwindigkeitskonstanten $\lg k$ für die Reaktionen des Chinonmethids **20b** mit den Carbanionen **24b-g** (DMSO, 20 °C) und den Oxidationspotentialen E_{ox} (DMSO)^[89].

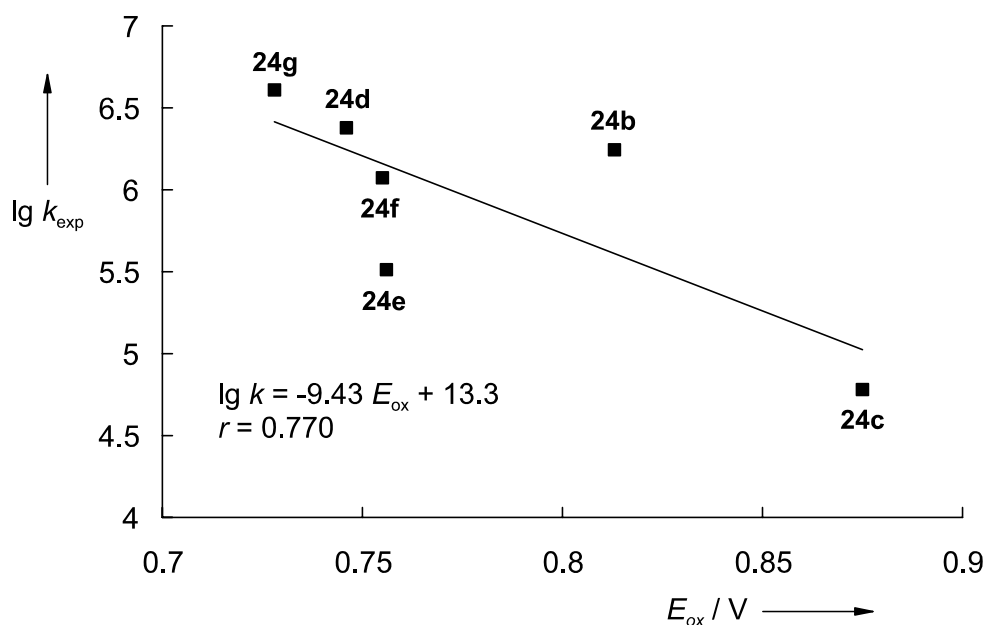


Abbildung 8.16. Korrelation zwischen den Geschwindigkeitskonstanten $\lg k$ für die Reaktionen des Benzhydrylkations **10** mit den Carbanionen **24b-g** (DMSO, 20 °C) und den Oxidationspotentialen E_{ox} (DMSO)^[89].

Die noch schwächere Korrelation zwischen den N -Parametern und den Oxidationspotentialen E_{ox} im Vergleich zur Korrelation mit den pK_S -Werten (vgl. Kapitel 8.4.2.1) für die Carbanionen **24b-g** ist eine Folge der schon von Bordwell et al.^[89] beschriebenen beträchtlichen Streuung der Korrelation der pK_S -Werte dieser Carbanionen mit ihren Oxidationspotentialen.

8.5 Diskussion der Korrelationen

Für die in der vorliegenden Arbeit untersuchten Elektrophile können die E -Parameter sowohl für die kationischen als auch für die neutralen Elektrophile **8,9,10** und **20a-d** gut aus den jeweiligen Reduktionspotentialen mit Hilfe von Gleichung (8.3) abgeschätzt werden. Auch für die Benzylidenmalonsäurediethylester **7a-e** lässt sich der Einfluss des Substituenten am Phenylring gut über die jeweilige Substituentenkonstante der Hammett-Gleichung beschreiben [Gl. (8.4)]. Für die carbanionischen Nucleophile ist dagegen eine Vorhersage der Reaktivität nur sehr eingeschränkt möglich. Speziell die aus Brønsted-Beziehungen folgende, häufig angewandte Regel, nach der das Carbanion mit dem höheren pK_S -Wert der korrespondierenden Säure auch das stärkere Nucleophil ist, wird nur sehr grob bestätigt. Es wird zwar die erwartete Zunahme der Nucleophilie mit zunehmendem pK_S -Wert gefunden (Abbildung 8.11), aber ein pK_S -Wert von 11 entspricht z. B. im Falle des Carbanions von Dimedon (**24c**)

einem N -Parameter von 16.4 und im Falle des Anions von Malonsäuredinitril (**24b**) dagegen einem N -Parameter von 19.5, was einem Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten von etwa 600 entspricht. Die deutliche Abweichung von **24b** von der Brønsted-Korrelationsgeraden in Richtung erhöhter Reaktivität kann möglicherweise mit der weitgehenden Lokalisierung der negativen Ladung am carbanionischen Zentrum bei diesem Anion erklärt werden (vgl. Tabelle 3.7). Diese Annahme wird noch dadurch bestätigt, dass auch das Anion von Cyanessigsäureethylester (**24d**) eine Abweichung in Richtung erhöhter Reaktivität zeigt. Bei diesem Anion ist ein Teil der negativen Ladung ebenfalls am carbanionischen Zentrum lokalisiert, wenn auch deutlich weniger ausgeprägt als bei **24b**. Das Oxidationspotential der Carbanionen erweist sich als eine noch weniger geeignete Größe zur Vorhersage der Reaktivität von Carbanionen (Abbildung 8.14).

Wie in Kapitel 8.4.2.1 bereits erwähnt wurde, werden innerhalb von Nucleophil-Klassen sehr ähnlichen Typs zum Teil sehr gute Brønsted-Korrelationen gefunden.^[112] Aber die hier untersuchten, durch benachbarte funktionelle Gruppen stabilisierten sekundären Carbanionen sind schon zu uneinheitlich, um eine Brønsted-Korrelationen noch gut zu erfüllen. Der N -Parameter ist somit eine deutlich bessere Größe zur Beschreibung der Reaktivität als der pK_S -Wert. Bei der zukünftigen Einbeziehung von heteroanionischen Nucleophilen können noch stärkere Abweichungen von Brønsted-Korrelationen erwartet werden, und ein Vergleich der Reaktivitäten wird vermutlich nur noch über den N -Parameter erfolgen können.

9 Schlussfolgerungen und Ausblick

Mit der vorliegenden Arbeit konnte gezeigt werden, dass die Lineare-Freie-Enthalpie-Beziehung [Gl. (2.1)] auch für Reaktionen von Carbanionen mit neutralen sowie carbokationischen Elektrophilen gültig ist.

Die hochstabilisierten Benzhydrylkationen **2,3,8-11** sowie die Chinonmethide **20a-d** haben sich als geeignete Elektrophile zur Untersuchung der Nucleophilie der Carbanionen **24a-h** erwiesen. Es konnten Bedingungen gefunden werden, unter denen die Geschwindigkeitskonstanten unabhängig vom Gegenion sind und somit ein direktes Maß für die Reaktivität der Carbanionen in Dimethylsulfoxid darstellen. Für alle untersuchten Elektrophil-Nucleophil-Reaktionen wird dabei ein polarer Mechanismus postuliert, da für die alternativ denkbaren SET-Prozesse um 11 bis 18 Zehnerpotenzen kleinere Geschwindigkeitskonstanten berechnet wurden.

Mit der vorliegenden Arbeit ist jetzt eine ausreichende Zahl an Geschwindigkeitskonstanten für Kombinationen von Carbanionen mit geladenen und ungeladenen Elektrophilen verfügbar, um mit Hilfe einer Ausgleichsrechnung erstmals N -Parameter für Carbanionen zu bestimmen, so dass jetzt nicht nur ein direkter Vergleich der Nucleophilie einer Reihe von Carbanionen untereinander möglich wird, sondern jetzt auch carbanionische Nucleophile in die selbe Nucleophilie-Skala wie ungeladene C-Nucleophile eingeordnet werden können (vgl. Abbildung 8.7). Dadurch wird es jetzt z. B. möglich, ein so schwaches ungeladenes Nucleophil wie Toluol ($N = -4.47$) direkt mit einem so starken anionischen Nucleophil wie dem Anion von Nitroethan ($N = 22.15$) quantitativ bezüglich seiner Reaktivität zu vergleichen. Die bisher ausschließlich Neutralnucleophile enthaltende Reaktivitäts-Skala unserer Gruppe konnte somit durch die Einbeziehung der Carbanionen stark erweitert werden, so dass jetzt Nucleophile über einen Reaktivitätsbereich von mehr als 25 Größenordnungen enthalten sind.

Zwar haben bereits früher Bernasconi et al.^[15] die Kinetik einiger Michael-Additionen untersucht und Arnett et al.^[16] Geschwindigkeitskonstanten für Reaktionen von Carbokationen mit Carbanionen bestimmt, doch gelang es nicht, diese Daten in ein umfassenderes Reaktivitätsmodell einzubauen. Mit den hier vorliegenden Geschwindigkeitskonstanten wurde dagegen

eine Basis geschaffen, die zur Charakterisierung der Reaktivität einer Vielzahl weiterer Carbanionen und Elektrophile genutzt werden kann.

Mit den *E*-Parametern der Chinonmethide **20a-d** wurde erstmals ein Vergleich mit den bereits charakterisierten carbokationischen Elektrophilen möglich. Abbildung 8.7 zeigt, dass die Chinonmethide die Elektrophilie-Skala in Richtung deutlich weniger reaktiver Elektrophile erweitern und somit mögliche Reaktionspartner für noch stärkere Nucleophile als die hier untersuchten darstellen.

Wie die Reaktionen von Carbokationen mit Nucleophilen^[19-21,25,101,102] folgen auch die Reaktionen von Carbanionen mit Elektrophilen näherungsweise konstanten Selektivitätsbeziehungen. Dies ergibt sich sowohl aus den hier beschriebenen Untersuchungen der Reaktionen der Carbanionen **24a-h** mit den Chinonmethiden **20a-d** (Abbildung 8.4)^[103] als auch aus den Selektivitätsbeziehungen in Abbildung 8.3, die aus den von Crampton et al. publizierten Geschwindigkeitskonstanten für den nucleophilen Angriff von Carbanionen an 1,3,5-Trinitrobenzole ableitbar sind.^[14] Es bestätigt sich somit erneut, dass im Allgemeinen näherungsweise konstante Selektivitätsbeziehungen gelten, und das Reaktivitäts-Selektivitäts-Prinzip einen Spezialfall darstellt, der nur unter bestimmten Voraussetzungen erfüllt ist.^[100]

Mit der vorliegenden Arbeit wurden erstmals Reaktivitätsparameter aus Geschwindigkeitskonstanten von Reaktionen zweier geladener Reaktionspartner bestimmt. Um zu untersuchen, inwieweit die Reaktivitätsparameter der Elektrophile und Nucleophile davon beeinflusst werden, ob die Reaktionen zweier geladener Reaktanten oder die Reaktionen mit wenigstens einem ungeladenen Reaktanten betrachtet werden, ist es in weiteren Forschungsarbeiten erforderlich, die relative Reaktivität von Carbanionen und Neutralnucleophilen gegenüber Chinonmethiden und Carbokationen systematisch miteinander zu vergleichen. Mögliche Unterschiede der relativen Reaktivität werden dabei vermutlich von der Polarität des Lösungsmittels beeinflusst werden, so dass eingehende Untersuchungen des Lösungsmiteinflusses insbesondere auf die Geschwindigkeit der Reaktionen von Chinonmethiden mit Neutralnucleophilen notwendig sind.

Für die Reaktionen der schwächsten hier untersuchten Neutralelektrophile **7d** und **7e** mit dem Anion von Malonsäurediethylester (**24g**) wurde ein reversibler Reaktionsverlauf gefunden, und es konnten aus den kinetischen Messungen Gleichgewichtskonstanten abgeschätzt wer-

den. Durch die Wahl geeigneter Elektrophil-Nucleophil-Kombinationen sollte es möglich sein, Reaktionsserien zu erhalten, in denen analog den von Arnett et. al.^[16] beschriebenen Reaktionen von Cyclopropenylum-Ionen mit Phenylmalonsäuredinitril-Anionen die Reaktivitäten der Anionen derart variiert werden können, dass die Reaktionsgleichgewichte in zunehmendem Maße auf die Seite der Reaktanten verschoben werden. Aus Korrelationen der Geschwindigkeitskonstanten mit den jeweiligen Gleichgewichtskonstanten sollte es dann möglich sein, intrinsische Barrieren für die Elektrophil-Nucleophil-Kombinationen abzuschätzen, wie dies z. B. von Bernasconi et al.^[114] für nucleophile Additionen von Aminen an aktivierte Doppelbindungen oder von Crampton et al.^[14b] für den nucleophilen Angriff von Carbanionen an die unsubstituierte Position von Trinitrobenzolen durchgeführt wurde.

Mit den hier eingesetzten Carbanionen ist ein Übergang vom polaren Mechanismus zu einem Outer-sphere-Elektronentransfer-Prozess nicht möglich, da die untersuchten Carbanionen nur relativ schwache Reduktionsmittel (positive Oxidationspotentiale) sind. Stark delokalisierte Carbanionen, die sich von Kohlenwasserstoffen wie z. B. Cyclopentadien, Inden oder Fluoren ableiten, sind dagegen viel stärkere Reduktionsmittel (negative Oxidationspotentiale).^[89a,115] Mit diesen Anionen sind SET-Prozesse speziell mit den Benzhydrylkationen möglicherweise gegenüber dem polaren Mechanismus bevorzugt und es wäre möglich, den Einfluss von Ein-elektronentransferprozessen auf die relative Reaktivität von Elektrophilen zu untersuchen.

Die vorliegende Arbeit beschränkt sich auf die Untersuchung von sekundären Carbanionen, um möglichst einheitliche sterische Verhältnisse am anionischen Reaktionszentrum zu gewährleisten. In zukünftigen Arbeiten sollten auch primäre und tertiäre Carbanionen miteinbezogen werden, um zu überprüfen, inwieweit deren Nucleophilie auch bei geänderten sterischen Verhältnissen noch durch Gleichung (2.1) beschrieben werden kann.

Für die speziell für den Synthetiker wichtige Vorhersagbarkeit von polaren Reaktionen zur Knüpfung neuer C-C-Bindungen mit carbanionischen Nucleophilen ist es schließlich notwendig, *E*-Parameter für die in den klassischen C-C-Bindungsknüpfungsreaktionen verwendeten Elektrophile zu bestimmen. Daher sollte überprüft werden, ob die gegenüber Michael-Systemen (Chinonmethide) erstellte Nucleophilie-Reihe auch gegenüber Carbonylgruppen zutrifft.

10 Experimenteller Teil

10.1 Allgemeines

Instrumentelle Analytik

Die ^1H -NMR Spektren wurden mit den Geräten Varian Mercury 200 (200 MHz) und Bruker ARX 300 (300 MHz) aufgenommen. Die Standardisierung erfolgte gegen internes Tetramethylsilan ($\delta = 0.00$) oder D_6 -Dimethylsulfoxid ($\delta = 2.49$). Die ^{13}C -NMR-Spektroskopie wurde mit dem Spektrometer Bruker ARX 300 (75.5 MHz) durchgeführt, wobei als interner Standard D-Chloroform ($\delta = 77.0$) oder D_6 -Dimethylsulfoxid ($\delta = 39.7$) verwendet wurde. Die Ermittlung der Multiplizitäten erfolgte nach dem DEPT135-Verfahren. Die Massenspektren wurden mit den Geräten Finnigan MAT 311-A/100MS, Finnigan MAT 90 oder Finnigan MAT 95 Q angefertigt. Als Ionisationsmethode wurde die Elektronenstoßionisation (EI) eingesetzt. Die IR-Spektren wurden mit einem Spektrometer Perkin-Elmer Spektrum 1000 aufgenommen. Die Elementaranalysen wurden im Mikroanalytischen Laboratorium des Institutes für Organische Chemie der Ludwig-Maximilians-Universität München angefertigt. Die Röntgenstrukturanalysen wurden mit einem CAD-4-Diffraktometer der Fa. Nonius durchgeführt.

Weitere Geräte

Die Schmelzpunkte wurden mit einer Schmelzpunktapparatur Büchi 540 gemessen. Zur Destillation kleinerer Substanzmengen wurde die Kugelrohr-Destillationsapparatur GKR-50 der Fa. Büchi verwendet. Die in diesen Fällen angegebenen Siedepunkte entsprechen der Temperatur des Kugelofens. Alle Reaktionen mit den Carbanionen wurden in getrockneten Glasgeräten unter Argon- oder Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Flüssige und gelöste Stoffe wurden mit Spritzen in die mit Septumkappen verschlossenen Reaktionsgefäße eingeführt.

Kinetische Apparaturen

Bei langsamen Reaktionen wurde die zeitliche Änderung der Absorption mit einem Diodenarray-Spektrometer TIDAS DAD 2062 der Fa. J&M mit einer Deuteriumlampe als Lichtquelle und einer Tauchsonde 661.502-UV der Fa. Hellma mit Lichtleiteroptik aufgezeichnet. Der Absorptions-Zeitlauf für schnelle Reaktionen wurde mit einem Stopped-flow-Messsys-

tem SF-61DX2 der Firma HI-TECH Scientific mit einer Quarz-Wolfram-Halogenlampe als Lichtquelle verfolgt.

Cyclovoltammetrie

Die cyclovoltammetrischen Messungen wurden mit einer kleinvolumigen Zelle (3.0 ml) mit einer Dreielektrodenanordnung durchgeführt. Ein mit Glas ummantelter Platindraht (Scheibendurchmesser = 1mm) diente als Arbeitselektrode, Ag/AgCl als Referenz- und eine Platinspirale als Gegenelektrode. Als Potentiostat wurde das Modell 263 A der Firma E & G Princeton Applied Research eingesetzt.

Chromatographie

Dünnschichtchromatogramme wurden auf DC-Alufolien Kieselgel 60 F₂₅₄ oder Aluminiumoxid 60 F₂₅₄ neutral (Typ E) der Fa. Merck angefertigt. Für die Säulenchromatographie wurde Kieselgel 60 (63-200 µm) der Fa. Merck oder Aluminiumoxid neutral der Fa. Fluka eingesetzt, das durch Zugabe von 6 Gewichts-% Wasser auf die Aktivitätsstufe III herabgesetzt wurde.

Chemikalien und Lösungsmittel

Für die kinetischen Untersuchungen wurde kommerziell erhältlichches wasserfreies Dimethylsulfoxid (Fa. Fluka, 99.5 %, H₂O <0.01 %) ohne weitere Reinigung eingesetzt. Dichlormethan wurde durch Erhitzen unter Rückfluss und Destillation über Calciumhydrid getrocknet. Ethanol wurde durch Erhitzen unter Rückfluss und Destillation über Natriumethanolat und Phthalsäurediethylester getrocknet. Toluol wurde durch Erhitzen unter Rückfluss und Destillation über Natrium/Benzophenon getrocknet. Nitroethan (Fluka, >97%) wurde durch Säulenchromatographie über Aluminiumoxid neutral, Aktivitätsstufe I getrocknet. Meldrums-Säure (Acros, 98%) wurde aus Ethanol umkristallisiert. 18-Krone-6 (Merck, >98 %) wurde über die Bildung des Adduktes mit Acetonitril gereinigt.^[116] Acetessigsäureethylester (Fluka, >99%), Acetylaceton (Merck, >99.5 %), Cyanessigsäureethylester (Fluka, 99%), Malonsäuredinitril (Acros, 99%), Malonsäurediethylester (Fluka, >99%) wurden vor der Verwendung frisch destilliert.

Folgende Chemikalien wurden käuflich erworben und ohne weitere Reinigung eingesetzt: Acetanhydrid, Benzylidenmalonsäurediethylester (Aldrich, >98%), 1-Brom-3-chlorpropan

(Fluka, >98%), 3-Chlorbenzaldehyd (Merck, >96%), 4-Cyanobenzaldehyd (Merck, >99%), Dimedon (Merck, >99.5%), 4-Dimethylaminobenzaldehyd (Merck, >99%), Dimethylformamid (Fluka, >99.5, H₂O <0.01%), 2,6-Di-*tert*-butylphenol (Merck, >98%), Kalium (Aldrich, 99.5%), Kalium-*tert*-butylat (Acros, >98%), Kryptofix 222 (Merck, ≥99%) 4-Methoxybenzaldehyd (Merck, >98%), 4-Methylbenzaldehyd (Merck, >97%), Phosphorylchlorid, Piperidin, 1.0 M Tetra-*n*-butylammoniumhydroxid-Lösung in Methanol (Aldrich), 1,2,3,4-Tetrahydrochinolin (Merck, >98%).

Folgende Chemikalien wurden aus Arbeitskreisbeständen entnommen: Bis(4-dimethylamino-phenyl)-methylum-tetrafluoroborat, Bis-(1-methyl-2,3-dihydro-1*H*-indol-5-yl)-methylum-tetrafluoroborat, Bis(1-methyl-1,2,3,4-tetrahydrochinolin-6-yl)-methylum-tetrafluoroborat, Bis(4-pyrrolidin-1-yl-phenyl)-methylum-tetrafluoroborat, Bis-(2,3,6,7-tetrahydro-1*H*,5*H*-pyrido[3,2,1-*ij*]chinolin-9-yl)-methylum-tetrafluoroborat, Bis-(1,2,5,6-tetrahydro-4*H*-pyrrolo[3,2,1-*ij*]chinolin-8-yl)-methylum-tetrafluoroborat.

10.2 Synthese der Carbanionen-Salze

10.2.1 Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Kaliumsalze mit Kaliumethanolat als Base

Elementares Kalium wird unter einer Stickstoffatmosphäre in wasserfreiem Ethanol gelöst. Anschließend werden 1.1-1.2 Äquivalente der flüssigen CH-aciden bzw. 1.01-1.05 Äquivalente der festen CH-aciden Verbindung, gelöst in wasserfreiem Toluol oder wasserfreiem Ethanol, zutropft. Das Lösungsmittel wird i. Vak. bis zur Trockne abkondensiert und der Rückstand mit wasserfreiem Toluol aufgeschlämmt und anschließend unter Stickstoff abfiltriert. Der verbleibende Feststoff wird im Ölpumpenvakuum vorgetrocknet und dann mehrere Stunden am Öldiffusionspumpenvakuum getrocknet.

Kaliumsalz von Meldrums-Säure (24a-K⁺)

(RLU230)

Ansatz:

1.69 g (43.3 mmol) Kalium

50 ml wasserfreies Ethanol

6.37 g (44.2 mmol) Meldrums-Säure (**25a**), gelöst in 100 ml wasserfreiem Ethanol
20 ml Toluol

Ausbeute:

6.24 g (79 %) Kaliumsalz von Meldrumsäure (**24a-K⁺**) als farbloses Pulver.

¹H-NMR (300 MHz, DMSO-d₆): $\delta = 1.44$ (s, 6 H, C(CH₃)₂), 3.35 (br. s, 1 H, ⁻CH).

¹³C-NMR (75.5 MHz, DMSO-d₆): $\delta = 26.14$ (q, C(CH₃)₂), 62.40 (d, C⁻), 100.17 (s, C(CH₃)₂), 166.34 (s, COO).

*Kaliumsalz von Malonsäuredinitril (**24b-K⁺**)*

(RLU188)

Ansatz:

0.964 g (24.7 mmol) Kalium

20 ml wasserfreies Ethanol

1.71 g (26.0 mmol) Malonsäuredinitril (**25b**), gelöst in 25 ml wasserfreiem Ethanol

10 ml wasserfreies Toluol

Ausbeute: 1.67 g (65 %) Kaliumsalz von Malonsäuredinitril (**24b-K⁺**) als schwach gelb gefärbtes Pulver

¹H-NMR (300 MHz, DMSO-d₆): $\delta = 1.09$ (s, 1 H, ⁻CH).

¹³C-NMR (75.5 MHz, DMSO-d₆): $\delta = -1.627$ (d, C⁻), 130.59 (s, CN).

*Kaliumsalz von Dimedon (**24c-K⁺**)*

(RLU177)

Ansatz:

2.01 g (51.4 mmol) Kalium

80 ml wasserfreies Ethanol

7.28 g (51.9 mmol) Dimedon (**25c**), gelöst in 110 ml wasserfreiem Ethanol

30 ml wasserfreies Toluol

Ausbeute:

8.36 g (91 %) Kaliumsalz von Dimedon (**24c-K⁺**) als farbloses Pulver.

¹H-NMR (300 MHz, DMSO-d₆): δ = 0.90 (s, 6 H, C(CH₃)₂), 1.77 (s, COCH₂), 4.43 (s, ⁻CH).

¹³C-NMR (75.5 MHz, DMSO-d₆): δ = 29.34 (q, C(CH₃)₂), 32.10 (s, C(CH₃)₂), 50.94 (t, COCH₂), 99.95 (d, C⁻), 190.55 (s, CO).

Kaliumsalz von Cyanessigsäureethylester (**24d-K⁺**)

(MD009)

Ansatz:

1.16 g (29.7 mmol) Kalium

100 ml wasserfreies Ethanol

3.78 ml (33.4 mmol) Cyanessigsäureethylester (**25d**), gelöst in 10 ml wasserfreiem Toluol

Ausbeute:

3.99 g (89 %) Kaliumsalz von Cyanessigsäureethylester (**24d-K⁺**) als farbloses Pulver.

¹H-NMR (300 MHz, DMSO-d₆): δ = 1.00, 1.03 (2 t, *J* = 7.1 und 7.1 Hz, 3 H, OCH₂CH₃), 2.04, 2.37 (2 s im Verhältnis 36:64, 1 H, ⁻CH), 3.72, 3.75 (2 q, *J* = 7.1 und 7.1 Hz, 2 H, OCH₂CH₃).

¹³C-NMR (75.5 MHz, DMSO-d₆): δ = 15.55, 15.76 (2 q, OCH₂CH₃), 32.19, 32.62 (2 d, C⁻), 55.09, 56.12 (2 t, OCH₂CH₃), 129.71, 130.39 (2 s, CN), 171.27, 172.40 (2 s, COO).

Signalverdopplung aufgrund von E,Z-Isomerie.

Kaliumsalz von Acetylaceton (**24e-K⁺**)

(RLU140)

Ansatz:

1.62 g (41.5 mmol) Kalium

100 ml wasserfreies Ethanol

5.20 ml (49.8 mmol) Acetylaceton (**25e**), gelöst in 10 ml wasserfreiem Toluol

Ausbeute:

4.93 g (86 %) Kaliumsalz von Acetylaceton (**24e-K⁺**) als farbloses Pulver.

¹H-NMR (300 MHz, DMSO-d₆): δ = 1.59, 2.00 (2 br. s, 6 H, COCH₃), 4.54, 4.81 (2 br. s im Verhältnis 27:73, 1 H, ⁻CH).

¹³C-NMR (75.5 MHz, DMSO-d₆): δ = 28.32, 29.36, 30.22 (q, COCH₃), 96.65, 99.33 (d, C⁻), 185.7, 189.1 (s, CO).

Signalvervielfachung aufgrund von E,Z-Isomerie. Verhältnis kann wegen starker Signalverbreiterung im ¹H-NMR-Spektrum nur näherungsweise ermittelt werden.

*Kaliumsalz von Acetessigsäureethylester (**24f-K⁺**)*

(MD003)

Ansatz:

0.827 g (21.5 mmol) Kalium

50 ml wasserfreies Ethanol

2.74 ml (21.6 mmol) Acetessigsäureethylester (**25f**), gelöst in 5 ml wasserfreiem Toluol

Ausbeute:

2.68 g (75 %) Kaliumsalz von Acetessigsäureethylester (**24f-K⁺**) als farbloses Pulver.

¹H-NMR (300 MHz, DMSO-d₆): δ = 1.03, 1.04 (2 t, J = 7.1 und 7.1 Hz, 3 H, OCH₂CH₃), 1.56, 1.94 (2 s im Verhältnis 74:26, 3 H, COCH₃), 3.73, 3.76 (2 q, J = 7.1 und 7.1 Hz, 2 H, OCH₂CH₃), 3.95, 4.19 (2 s im Verhältnis 24:76, 1 H, ⁻CH).

^{13}C -NMR (75.5 MHz, DMSO- d_6): $\delta = 15.34, 15.55$ (2 q, OCH_2CH_3), 26.87, 29.24 (2 q, COCH_3), 55.32, 55.50 (2 t, OCH_2CH_3), 79.99, 82.61 (2 s, C^-), 168.17, 169.98 (2 s, COO), 184.82, 187.40 (2 s, CO).

Signalverdopplung aufgrund von E,Z-Isomerie.

Kaliumsalz von Malonsäurediethylester (24g-K⁺)

(MD010)

Ansatz:

2.48 g (62.1 mmol) Kalium

250 ml wasserfreies Ethanol

11.3 ml (79.5 mmol) Malonsäurediethylester (**25g**), gelöst in 15 ml wasserfreiem Toluol

Ausbeute:

11.9 g (84 %) Kaliumsalz von Malonsäurediethylester (**24g-K⁺**) als farbloses Pulver

^1H -NMR (300 MHz, DMSO- d_6): $\delta = 1.03$ (t, $J = 7.1$ Hz, 6 H, OCH_2CH_3), 3.53 (s, 1 H, ^-CH), 3.76 (q, $J = 7.1$ Hz, 4 H, OCH_2CH_3).

^{13}C -NMR (75.5 MHz, DMSO- d_6): $\delta = 15.55$ (q, OCH_2CH_3), 55.41 (t, OCH_2CH_3), 61.46 (d, C^-), 169.88 (s, CO).

Kaliumsalz von Nitroethan (24h-K⁺)

(MD012)

Ansatz:

0.790 g (20.2 mmol) Kalium

80 ml wasserfreies Ethanol

1.59 ml (22.2 mmol) Nitroethan (**25h**), gelöst in 10 ml wasserfreiem Toluol

Ausbeute:

1.50 g (65 %) Kaliumsalz von Nitroethan (**24h-K⁺**) als farbloses Pulver.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, DMSO- d_6): $\delta = 1.59$ (d, $J = 5.6$ Hz, 2 H, CH_3), 5.45 (q, $J = 5.6$ Hz, 1 H, ^-CH).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, DMSO- d_6): $\delta = 13.63$ (q, CH_3), 99.68 (d, C^-).

10.2.2 Darstellung von Kaliumsalzen mit Kalium-*tert*-butylat als Base

Kaliumsalz von Malonsäuredinitril (24b-K⁺)

(RLU107)

3.24 g (28.9 mmol) Kalium-*tert*-butylat werden unter einer Stickstoffatmosphäre in 8 ml wasserfreiem Ethanol gelöst. Anschließend werden 2.00 g (30.3 mmol) Malonsäuredinitril (**25b**) gelöst in 10 ml wasserfreiem Ethanol zugetropft. Die Reaktionsmischung wird 1 h bei Raumtemp. gerührt und anschließend der ausgefallene schwach gelb gefärbte Niederschlag unter Stickstoff abfiltriert. Nach Waschen mit wasserfreiem Ethanol wird der farblose Feststoff i. Vak. getrocknet. Man erhält 1.91 g (61 %) Kaliumsalz von Malonsäuredinitril (**24b-K⁺**) als farbloses Pulver.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, DMSO- d_6): $\delta = 1.10$ (s, 1 H, ^-CH).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, DMSO- d_6): $\delta = -1.621$ (d, C^-), 130.66 (s, CN).

Kaliumsalz von Malonsäurediethylester (24g-K⁺)

(RLU30)

Unter einer Stickstoffatmosphäre werden 4.04 g (36.0 mmol) Kalium-*tert*-butylat in 50 ml wasserfreiem Ethanol gelöst und anschließend 5.0 ml (33 mmol) Malonsäurediethylester (**25g**) innerhalb von 10 min zugetropft. Die Reaktionsmischung wird weitere 15 min bei Raumtemp. gerührt und anschließend der ausgefallene Feststoff unter Stickstoff filtriert und i. Vak. getrocknet. Man erhält 4.97 (76 %) Kaliumsalz von Malonsäurediethylester (**24g-K⁺**) als farblosen feinkristallinen Feststoff.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, DMSO- d_6): $\delta = 1.05$ (t, $J = 7.1$ Hz, 6 H, OCH_2CH_3), 3.56 (s, 1 H, ^-CH), 3.78 (q, $J = 7.1$ Hz, 4 H, OCH_2CH_3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, DMSO- d_6): $\delta = 15.28$ (q, OCH_2CH_3), 55.24 (t, OCH_2CH_3), 61.29 (d, C^-), 169.75 (s, CO).

$\text{C}_7\text{H}_{11}\text{KO}_4$ (198.03)	Ber. C 42.41 H 5.59
	Gef. C 42.16 H 5.39

10.2.3 Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Tetra-*n*-butylammoniumsalze^[54]

In einem 250 ml Dreihalskolben werden 20 ml (20 mmol) 1.0 M Tetra-*n*-butylammoniumhydroxid-Lösung in Methanol (**26**) unter einer Stickstoffatmosphäre vorgelegt. Enthält die zu deprotonierende Verbindung eine Ethylestergruppe, wird Methanol gegen Ethanol ausgetauscht. Dazu werden 6 mal 20 ml Ethanol zugesetzt, wobei jedes Mal das ursprüngliche Volumen durch Anlegen eines Vakuums von 10 mbar bei Raumtemp. erreicht wird. Nach Verdünnen mit 50 ml Toluol wird durch Zugabe von 6 mal 20 ml Toluol wie zuvor beschrieben der Alkohol ausgetauscht. Nach erneuter Zugabe von 50 ml Toluol wird 22-24 mmol der CH-aciden Verbindung, gelöst in 40 ml, Toluol über 2h zu der Tetra-*n*-butylammoniumhydroxid-Lösung in Toluol getropft. Während dieser Zeit wird kontinuierlich Lösungsmittel abkondensiert. Das Volumen der Lösung soll dabei 100 ml nicht unterschreiten. Nach beendeter Zugabe wird die Lösung zur Trockne eingengt und der verbleibende farblose Feststoff in einen 100 ml Schlenkkolben überführt und im Öldiffusionspumpenvakuum getrocknet.

*Tetra-*n*-butylammoniumsalz von Cyanessigsäureethylester (24d-NBu $_4^+$)*
(RLU65)

Ansatz:

20 ml (20 mol) 1.0 M Tetra-*n*-butylammoniumhydroxid-Lösung in Methanol (**26**)

2.489 g (22.00 mmol) Cyanessigsäureethylester (**25d**)

Ausbeute:

6.31 g (89 %) Tetra-*n*-butylammoniumsalz von Cyanessigsäureethylester (**24d-NBu₄⁺**) farbloser Feststoff

¹H-NMR (300 MHz, DMSO-d₆): δ = 0.94 (t, J = 7.2 Hz, 12 H, CH₃-Kation), 1.00, 1.05 (2 t: J = 7.1 Hz und J = 7.2 Hz, 3 H, OCH₂CH₃), 1.32 (sext, J = 7.3 Hz, 8 H, NCH₂CH₂CH₂), 1.54-1.64 (m, 8 H, NCH₂CH₂), 2.00, 2.33 (2 s im Verhältnis 38 : 62, 1 H, ⁻CH), 3.17-3.22 (m, 8 H, NCH₂), 3.68, 3.75 (2 q, J = 7.1 und J = 7.2 Hz, 2 H, OCH₂CH₃). Übereinstimmung mit Lit.^[54]

¹³C-NMR (75.5 MHz, DMSO-d₆): δ = 13.63 (q, CH₃-Kation), 15.55, 15.72 (2 q, OCH₂CH₃), 19.38 (t, NCH₂CH₂CH₂), 23.26 (t, NCH₂CH₂), 31.78, 32.24 (2 d, C⁻), 55.62 (t, OCH₂CH₃), 55.62, 57.71 (t, NCH₂), 129.62, 129.99 (2 s, CN), 170.86, 171.64 (2 s, COO).

Aufspaltung der Signalsätze, da E/Z-Isomere vorhanden sind.

Tetra-n-butylammoniumsalz von Malonsäurediethylester (24g-NBu₄⁺)

(RLU74)

Ansatz:

20 ml (20 mmol) 1.0 M Tetra-*n*-butylammoniumhydroxid-Lösung in Methanol (**26**)

3.524 g (22.00 mmol) Malonsäurediethylester (**24g**)

Ausbeute:

7.47 g (93 %) Tetra-*n*-butylammoniumsalz von Malonsäurediethylester (**24g-NBu₄⁺**) als farbloser Feststoff.

¹H-NMR (300 MHz, DMSO-d₆): δ = 0.94 (t, J = 7.2 Hz, 12 H, CH₃-Kation), 1.02 (t, J = 7.0 Hz, 6 H, OCH₂CH₃), 1.35 (sext, J = 7.2 Hz, 8 H, NCH₂CH₂CH₂), 1.56-1.67 (m, 8 H, NCH₂CH₂), 3.19-3.24 (m, 8 H, NCH₂), 3.32 (s, 1 H, ⁻CH), 3.73 (q, 4 H, OCH₂CH₃).

¹³C-NMR (75.5 MHz, DMSO-d₆): δ = 13.7 (q, CH₃-Kation), 15.7 (q, OCH₂CH₃), 19.4 (t, NCH₂CH₂CH₂), 23.3 (t, NCH₂CH₂), 54.6 (t, OCH₂CH₃), 57.7 (t, NCH₂), 60.2 (d, C⁻), 168.2 (s, CO).

Tetra-n-butylammoniumsalz von Nitroethan (24h-NBu₄⁺)

(RLU72)

Ansatz:

20 ml (20 mmol) 1.0 M Tetra-*n*-butylammoniumhydroxid-Lösung in Methanol (**26**)

1.802 g (24.00 mmol) Nitroethan (**25h**)

Ausbeute:

3.99 g (63 %) Tetra-*n*-butylammoniumsalz von Nitroethan (**24h-NBu₄⁺**) als farbloser Feststoff

¹H-NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 0.90 (t, J = 7.3 Hz, 12 H, CH₃-Kation), 1.28 (sext, J = 7.3 Hz, 8 H, NCH₂CH₂CH₂), 1.53-1.55 (m, 8 H, NCH₂CH₂), 1.54 (d, J = 5.5 Hz, 3 H, ⁻CHCH₃), 3.11-3.23 (m, 8 H, NCH₂), 5.29 (q, J = 5.5 Hz, 1 H, ⁻CH).

¹³C-NMR (75.5 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 13.64 (q, CH₃-Kation), 13.88 (q, ⁻CCH₃), 19.40 (t, NCH₂CH₂CH₂), 23.29 (t, NCH₂CH₂), 57.64 (t, NCH₂), 97.46 (d, C⁻).

10.3 Synthese der Elektrophile

10.3.1 Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Chinonmethide (analog Lit.^[33])

In einem Zweihalskolben mit Wasserabscheider und Rückflusskühler werden 2,6-Di-*tert*-butylphenol (**18**) und der entsprechende Aldehyd (**17**) in Toluol vorgelegt, zum Rückfluss erhitzt und innerhalb 1 h Piperidin zugetropft. Anschließend wird 3 h unter Wasserabscheidung zum Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen der Reaktionsmischung auf 110 °C wird Acetanhydrid zugegeben und 15 min bei 110 °C gerührt. Danach wird die Reaktionsmischung in 500 ml Eiswasser gegeben und viermal mit je 200 ml Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wird durch säulenchromatographische Reinigung an Kieselgel oder durch Umkristallisation gereinigt.

2,6-Di-*tert*-butyl-4-(4-methylbenzyliden)-cyclohexa-2,5-dienon (**20a**)

(RLU121)

Ansatz:

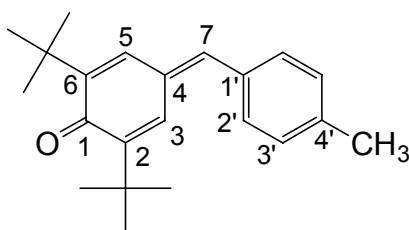
20.6 g (100 mmol) 2,6-Di-*tert*-butylphenol (**18**)12.0 g (100 mmol) 4-Methylbenzaldehyd (**17a**)

9.36 g (110 mmol) Piperidin

11.3 g (120 mmol) Acetanhydrid

10 ml Toluol

Aufarbeitung: Das Rohprodukt wird durch säulenchromatographische Reinigung an Kieselgel mit Dichlormethan/n-Hexan (1:1) aufgetrennt und anschließend aus n-Hexan umkristallisiert. Man erhält 18.2 g (59 %) **20a** gelbe Nadeln mit Schmp. 142-143 °C (Lit.^[117]: 143 °C).



¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 1.31 (s, 9 H, C(CH₃)₃), 1.34 (s, 9 H, C(CH₃)₃), 2.40 (s, 2 H, CH₃), 7.01 (d, *J* = 2.3 Hz, 1 H, 5-H), 7.15 (s, 1 H, 7-H), 7.25 (d, *J* = 8.1 Hz, 2 H, 3'-H), 7.37 (d, *J* = 8.1 Hz, 2 H, 2'-H), 7.55 (d, *J* = 2.3 Hz, 1 H, 3-H).

¹³C-NMR (75.5 MHz, CDCl₃): δ = 21.43 (q, CH₃), 29.52, 29.56 (q, C(CH₃)₃), 34.97, 35.42 (s, C(CH₃)₃), 127.88 (d, C-3), 129.57 (d, C-2'), 130.42 (d, C-3'), 131.38 (s), 133.17 (s), 135.25 (d, C-5), 139.53 (s), 142.81, (d, C-7), 147.49 (s), 149.11 (s), 186.53 (s, CO).

C₂₂H₂₈O (308.21)

Ber. C 85.66 H 9.15

Gef. C 85.80 H 9.14

2,6-Di-*tert*-butyl-4-(4-methoxybenzyliden)-cyclohexa-2,5-dienon (**20b**)

(RLU122)

Ansatz:

20.6 g (100 mmol) 2,6-Di-*tert*-butylphenol (**18**)

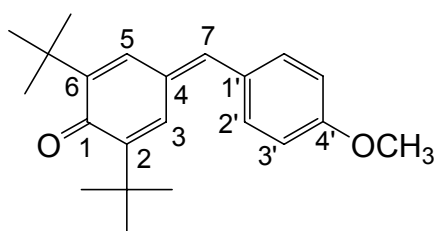
13.6 g (100 mmol) 4-Methoxybenzaldehyd (**17b**)

9.36 g (110 mmol) Piperidin

11.3 g (120 mmol) Acetanhydrid

10 ml Toluol

Aufarbeitung: Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch an Kieselgel mit Dichlormethan/*n*-Hexan (1:1) aufgetrennt und anschließend aus *n*-Hexan umkristallisiert. Man erhält 17.2 g (53 %) **20b** als gelben Feststoff, der bei 124-125 °C (Lit.^[31]: 125 °C) schmilzt.



¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 1.32 (s, 9 H, C(CH₃)₃), 1.34 (s, 9 H, C(CH₃)₃), 3.86 (s, 3 H, OCH₃), 6.98 (d, *J* = 9.0 Hz, 2 H, 3'-H), 7.00 (d, *J* = 2.4 Hz, 1 H, 5-H), 7.13 (s, 1 H, 7-H), 7.44 (d, *J* = 9.0 Hz, 2 H, 2'-H), 7.56 (d, *J* = 2.4 Hz, 1 H, 3-H).

¹³C-NMR (75.5 MHz, CDCl₃): δ = 29.34, 29.49 (q, C(CH₃)₃), 34.92, 35.39 (s, C(CH₃)₃), 55.35 (q, OCH₃), 114.39 (d, C-3'), 127.77 (d, C-3), 128.62 (s), 130.43 (s), 132.17 (d, C-2'), 135.34 (d, C-5), 142.63 (d, C-7), 147.15 (s), 148.95 (s), 160.56 (s), 186.44 (s, CO).

Die Zuordnung der Signale erfolgte durch (¹H, ¹³C)-korrelierte 2D-NMR-Experimente und durch NOE-Differenzspektroskopie.

2,6-Di-*tert*-butyl-4-(4-dimethylaminobenzyliden)-cyclohexa-2,5-dienon (**20c**)
(RLU116)

Ansatz:

20.6 g (100 mmol) 2,6-Di-*tert*-butylphenol (**18**)

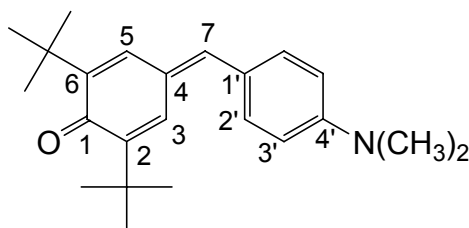
14.9 g (100 mmol) 4-Dimethylaminobenzaldehyd (**17c**)

9.36 g (110 mmol) Piperidin

11.3 g (120 mmol) Acetanhydrid

10 ml Toluol

Aufarbeitung: Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch an Kieselgel mit Dichlormethan aufgetrennt und anschließend aus Methanol umkristallisiert. Man erhält 15.2 g (45 %) **20c** als roten Feststoff mit Schmp. 174-175 °C (Lit.^[118]: 175 °C)



¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 1.34 (s, 18 H, C(CH₃)₃), 3.05 (s, 6 H, N(CH₃)₂), 6.71-6.76 (m, 2 H, 3'-H), 7.01 (br. s, 1 H, 5-H), 7.09 (s, 1 H, 7-H), 7.42-7.47 (m, 2 H, 2'-H), 7.68 (br. s, 1 H, 3-H).

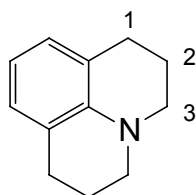
¹³C-NMR (75.5 MHz, CDCl₃): δ = 29.57 (q, C(CH₃)₃), 34.86, 35.37 (s, C(CH₃)₃), 40.07 (q, N(CH₃)₂), 111.99 (d, C-3'), 123.94 (s), 128.07 (d, C-3), 128.29 (s), 132.70 (d, C-2'), 135.80 (d, C-5), 144.83 (C-7), 146.10 (s), 148.07 (s), 150.95 (s), 186.18 (s).

Darstellung von 2,6-Di-tert-butyl-4-(2,3,6,7-tetrahydro-1H,5H-pyrido[3,2,1-ij]chinolin-9-ylmethyl)-cyclohexa-2,5-dienon (20d)

2,3,6,7-Tetrahydro-1H,5H-pyrido[3,2,1-ij]chinolin (Julolidin) (22)^[119]

Ein Mischung aus 33.3 g (0.250 mol) 1,2,3,4-Tetrahydrochinolin (**21**) und 200 g (1.25 mol) 1-Brom-3-chlorpropan wird 20 h bei 160 °C unter Rückfluss erhitzt. Nachdem die Reaktionsmischung auf Raumtemp. abgekühlt ist, wird mit einer Lösung von 25 ml konz. HCl in 250 ml Wasser angesäuert. Überschüssiges 1-Brom-3-chlorpropan wird durch Wasserdampfdestillation entfernt. Die Reaktionsmischung wird durch Zugabe von 40 ml konz. NaOH alkalisch gemacht und anschließend 2 mal mit je 150 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten Etherphasen werden mit Wasser gewaschen, über festem Natriumhydroxid getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das so erhaltene Rohprodukt wird durch Feststoffdestillation

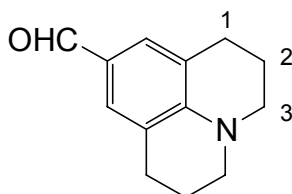
gereinigt. Man erhält 36.6 g (85 %) **22** als farblosen Feststoff mit Schmp. 39-40 °C (Lit.^[119]: 39-40 °C)



¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 1.95 (m, 4 H, 2-H), 2.73 (t, *J* = 6.6 Hz, 4 H, 1-H), 3.10 (t, *J* = 5.6 Hz, 4 H, 3-H), 6.47 (t, *J* = 7.4 Hz, 1 H, ArH), 6.76 (d, *J* = 7.4 Hz, 2 H, ArH).

2,3,6,7-Tetrahydro-1H,5H-pyrido[3,2,1-ij]chinolin-9-carbaldehyd (17d)^[35]

Zu einer Lösung von 20.0 g (115 mmol) 2,3,6,7-Tetrahydro-1H,5H-pyrido[3,2,1-ij]chinolin (**22**) in 50 ml abs. Dimethylformamid werden unter Eiskühlung und Argonatmosphäre langsam 11.0 ml (120 mmol) Phosphorylchlorid getropft. Anschließend lässt man die Reaktionslösung auf Raumtemp. erwärmen und erhitzt 2 h auf 80-100 °C. Das Reaktionsgemisch wird mit Eiswasser hydrolysiert und mit Natriumacetat neutralisiert. Man erhält 18.8 g (82 %) **17d** als schwach grüne Nadeln mit Schmp. 81 °C (Lit.^[35]: 81-82 °C), die ohne weitere Reinigung in der Synthese eingesetzt werden.



¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 1.95 (m, 4 H, 2-H), 2.75 (t, *J* = 6.3 Hz, 4 H, 1-H), 3.28 (t, *J* = 5.8 Hz, 4 H, 3-H), 7.28 (s, 1 H, ArH), 9.58 (s, 1 H, CHO).

2,6-Di-tert-butyl-4-(2,3,6,7-tetrahydro-1H,5H-pyrido[3,2,1-ij]chinolin-9-ylmethyl)-cyclohexa-2,5-dienon (20d)

(RM4)

Ansatz:

19.5 g (94.5 mmol) 2,6-Di-*tert*-butylphenol (**18**)

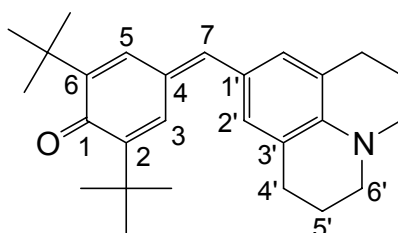
19.0 g (94.5 mmol) 2,3,6,7-tetrahydro-1*H*5*H*-pyrido[3,2,1-*ij*]chinolin-9-carbaldehyd (**20d**)

8.85 g (104 mmol) Piperidin

11.2 g (110 mmol) Acetanhydrid

10 ml Toluol

Aufarbeitung: Das Rohprodukt wird durch säulenchromatographische Reinigung an Kieselgel mit Dichlormethan/*n*-Pentan (2:1) gereinigt und man erhält 26.1 g (71%) **20d** als grün metallisch glänzende Plättchen mit Schmp. 195-196 °C.



$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.34$ (s, 9 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.35 (s, 9 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.94-2.02 (m, 4 H, 5'-H), 2.77 (t, $J = 6.3$ Hz, 4 H, 4'-H), 3.27 (t, $J = 5.6$ Hz, 4 H, 6'-H), 6.98 (d, $J = 2.4$ Hz, 1 H, 5-H), 6.99 (s, 1 H, 7-H), 7.04 (s, 2 H, 2'-H), 7.71 (d, $J = 2.4$ Hz, 1 H, 3-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, CDCl_3): $\delta = 21.51$ (t, C-5'), 27.74 (t, C-4'), 29.60 (q, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 34.87, 35.38 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 49.97 (t, C-6'), 121.17 (s), 123.06 (s), 127.47 (s), 128.32 (d, C-3), 130.70 (d, C-2'), 135.82 (d, C-5), 144.50 (s), 144.99 (d, C-7), 145.65 (s), 147.51 (s), 185.98 (s, CO).

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 453$ (m) cm^{-1} , 888 (m), 945 (m), 1022 (m), 1091 (m), 1171 (s), 1234 (m), 1313 (s), 1360 (m), 1433 (m), 1449 (m), 1466 (m), 1484 (w), 1511 (s), 1535 (s), 1556 (m), 1592 (s), 2859 (w), 2954 (m), 2998 (w).

MS (70 eV), m/z (%): 391 (60) $[\text{M}^+ + 2]$, 389 (100) $[\text{M}^+]$, 374 (75) $[\text{M}^+ - \text{CH}_3]$, 372 (24), 347 (16), 332 (21) $[\text{M}^+ - \text{C}(\text{CH}_3)_3]$, 305 (12), 291 (2), 216 (1), 186 (6), 166 (4), 149 (3).

$\text{C}_{27}\text{H}_{35}\text{NO}$ (389.27)

Ber. C 83.24 H 9.06 N 3.60

Gef. C 83.20 H 9.31 N 3.55

10.3.2 Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Benzylidenmalonsäurediethylester (analog Lit.^[37])

Malonsäurediethylester wird mit einer äquimolaren Menge des Aldehyds in Toluol nach Zugabe einer katalytischen Menge Piperidin am Wasserabscheider unter Rückfluss bis zum Ende der Wasserabscheidung erhitzt. Anschließend wird die Reaktionsmischung zweimal mit Wasser, einmal mit 1N HCl und einmal mit ges. NaHCO₃-Lösung gewaschen. Nach Trocknen der organischen Phase mit MgSO₄ wird das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Ein flüssiger Rückstand wird durch Destillation und ein fester Rückstand durch Umkristallisieren aus Ethanol gereinigt.

2-(3-Chlorbenzyliden)-malonsäurediethylester (**7b**) (Lit2)

Ansatz:

14.1 g (88.0 mmol) Malonsäurediethylester (**25g**)

12.4 g (88.0 mmol) 3-Chlorbenzaldehyd (**17e**)

0.7 ml Piperidin

Aufarbeitung: Nach Destillation erhält man 16.0 g (65 %) (**7b**) als farblose Flüssigkeit vom Sdp. 126-130 °C/1.8 × 10⁻².

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ = 1.30, 1.33 (2 t, *J* = 7.1 Hz, 6 H, OCH₂CH₃), 4.30, 4.35 (2 q, *J* = 7.1 Hz, 4 H, OCH₂CH₃), 7.30-7.44 (4 H, ArH), 7.66 (s, 1 H, HC=C). Übereinstimmung mit Lit.^[120]

¹³C-NMR (CDCl₃, 75.5 MHz): δ = 13.9, 14.1 (q, OCH₂CH₃), 61.8, 61.9 (t, OCH₂CH₃), 127.8 (s, HC=C), 127.5, 129.1, 130.1, 130.4 (d, Ar), 134.7, 134.8 (s, Ar), 140.3 (d, HC=C), 163.7, 166.1 (s, CO).

2-(4-Cyanobenzyliden)-malonsäurediethylester (**7c**) (Lit1)

Ansatz:

6.10 g (38.1 mmol) Malonsäurediethylester (**25g**)

5.00 g (38.1 mmol) 4-Cyanobenzaldehyd (**17f**)

0.4 ml Piperidin

Aufarbeitung: Nach Umkristallisation aus Ethanol erhält man 4.87 g (47 %) **7c** als farblosen Feststoff vom Schmp. 72-73 °C [Lit.^[121]: 73 °C]

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ = 1.27, 1.36 (2 t, J = 7.1 Hz, 6 H, OCH₂CH₃), 4.31, 4.36 (2 q, J = 7.1 Hz, 4 H, OCH₂CH₃), 7.54-7.70 (m, 4 H, ArH), 7.72 (s, 1 H, HC=C).

¹³C-NMR (CDCl₃, 75.5 MHz): δ = 13.9, 14.1 (q, OCH₂CH₃), 62.1 (t, OCH₂CH₃), 113.6 (s, CC≡N), 118.2 (s, C≡N), 129.5 (s, HC=C) 129.7 (d, C_{ortho}/C_{meta}), 132.5 (d, C_{ortho}/C_{meta}), 137.4 (s, C_{ipso}), 139.6 (d, HC=C), 163.4, 165.7 (s, CO).

2-(4-Methylbenzyliden)-malonsäurediethylester (7d)

(Lit3)

Ansatz:

8.02 g (50.1 mmol) Malonsäurediethylester (**25g**)

6.02 g (50.1 mmol) 4-Methylbenzaldehyd (**17a**)

0.5 ml Piperidin

Aufarbeitung: Durch Umkristallisation aus Ethanol erhält man 4.02 g (31 %) **7d** als farblose Kristalle vom Schmp. 49-50 °C [Lit.^[121]: 49 °C].

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ = 1.29, 1.34 (2 t, J = 7.1 Hz, 6 H, OCH₂CH₃), 2.36 (s, 3 H, CCH₃), 4.29, 4.34 (2 q, J = 7.1 Hz, 4 H, OCH₂CH₃), 7.16-7.37 (m, 4 H, ArH), 7.70 (s, 1 H, HC=C). In Übereinstimmung mit Lit.^[122]

¹³C-NMR (CDCl₃, 75.5 MHz): δ = 13.9, 14.2 (q, OCH₂CH₃), 21.5 (q, CCH₃), 61.5, 61.6 (t, OCH₂CH₃), 125.2 (s, HC=C), 129.6 (d, C_{ortho}/C_{meta}), 129.7 (d, C_{ortho}/C_{meta}), 130.1 (s, C_{ipso}), 141.2 (s, CCH₃), 142.1 (d, HC=C), 164.3, 166.9 (s, CO). In Übereinstimmung mit Lit.^[122]

2-(4-Methoxybenzyliden)-malonsäurediethylester (**7e**)

(Gat1)

Ansatz:

8.01 g (50.0 mmol) Malonsäurediethylester (**25g**)

6.81 g (50.0 mmol) 4-Methoxybenzaldehyd (**17b**)

0.5 ml Piperidin

Aufarbeitung: Nach Destillation erhält man 7.82 g (56 %) **7e** als farblose Flüssigkeit vom Sdp. 156-148 °C/1.7 × 10⁻² mbar.

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ = 1.32 (t, *J* = 7.1 Hz, 6 H, OCH₂CH₃), 3.82 (s, 3 H, OCH₃), 4.29, 4.36 (2 q, *J* = 7.1 Hz, 4 H, OCH₂CH₃), 6.87-6.90 (m, 2 H, ArH), 7.41-7.44 (m, 2 H Ar), 7.67 (s, 1 H, HC=C). Übereinstimmung mit Lit.^[122]

¹³C-NMR (CDCl₃, 75.5 MHz): δ = 14.0, 14.2 (q, OCH₂CH₃), 55.4 (s, OCH₃), 61.4, 61.6 (t, OCH₂CH₃), 114.3 (d, *C*_{meta}), 123.6 (s, HC=C), 125.4 (s, *C*_{ipso}), 131.6 (d, *C*_{ortho}), 141.8 (d, HC=C), 161.6 (s, C-OCH₃) 164.5, 167.2 (s, CO). Übereinstimmung mit Lit.^[122]

10.4 Reaktionen der Carbanionen mit Chinonmethiden

10.4.1 Präparative Umsetzungen

10.4.1.1 Allgemeine Vorschrift zur Umsetzung der Carbanionen mit Chinonmethiden

1.50-5.00 mmol des Kalium- bzw. Tetra-*n*-butylammoniumsalzes der CH-aciden Verbindung werden unter einer Stickstoffatmosphäre in 5-20 ml wasserfreiem DMSO gelöst und anschließend ggf. 1.50-2.00 mmol der zum Carbanion korrespondierenden Säure zugegeben. Nach Zutropfen einer Lösung von 1 mmol des Chinonmethids in 5-10 ml wasserfreiem Dichlormethan wird die Reaktionsmischung 1-18 h bei Raumtemp. gerührt. Der Reaktionsansatz wird mit 30 ml Wasser versetzt, mit 2N HCl neutralisiert und 4 mal mit je 50 ml Ether extrahiert. Die vereinigten Etherphasen werden 3 mal mit je 50 ml Wasser gewaschen und

nach Trocknen mit Magnesiumsulfat das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wird entweder durch Säulenchromatographie gereinigt oder in einem geeigneten Lösungsmittel bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ zur Kristallisation gebracht.

10.4.1.2 Umsetzungen des Carbanions von Meldrumsäure (24a)

5-[(3,5-Di-*tert*-butyl-4-hydroxyphenyl)-*p*-tolylmethyl]-2,2-dimethyl-[1,3]dioxan-4,6-dion
(28a)

(slie31gelb)

Ansatz:

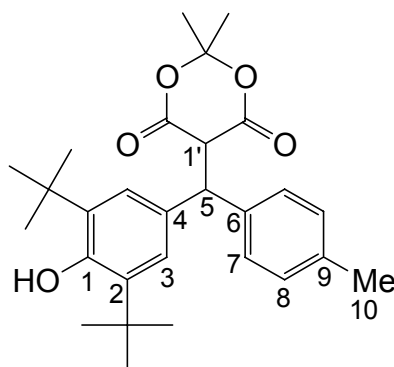
231 mg (0.75 mmol) 2,6-Di-*tert*-butyl-4-(4-methylbenzyliden)-cyclohexa-2,5-dienon (20a),
gelöst in 5 ml wasserfreiem Dichlormethan

273 mg (1.50 mmol) Kaliumsalz von Meldrumsäure (24a-K⁺), gelöst in 5 ml wasserfreiem
DMSO

216 mg (1.50 mmol) Meldrumsäure (25a)

Reaktionszeit: 18 h

Aufarbeitung: Das als Rohprodukt erhaltene farblose Öl wird in Pentan aufgenommen und
anschließend bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ zur Kristallisation gebracht wurde. Man erhielt 250 mg (55 %) (28a)
als farbloses Pulver mit einem Schmp. von 154-155 $^{\circ}\text{C}$.



¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 1.38 (s, 3 H, C(CH₃)₂), 1.39 (s, 18 H, C(CH₃)₃), 1.69 (s, 3 H, C(CH₃)₂), 2.32 (s, 3 H, 10-H), 4.21 (d, J = 2.7 Hz, 1 H, 1'-H), 5.15 (s, 1 H, OH), 5.24 (d, J = 2.4 Hz, 1 H, 5-H), 7.09-7.11 (m, 2 H, 8-H), 7.13 (s, 2 H, 3-H), 7.21-7.23 (m, 2 H, 7-H).

Die Signale bei 4.21 und 5.15 sind nach Zugabe von D₂O nicht mehr beobachtbar.

¹³C-NMR (75.5 MHz, CDCl₃): δ = 20.97 (q, C-10), 27.94, 28.23 (2q, C(CH₃)₂), 30.26 (q, C(CH₃)₃), 34.38 (s, C(CH₃)₃), 49.77 (d, C-1'), 51.79 (d, C-5), 105.01 (s, C(CH₃)₂), 126.19 (d, C-8), 128.73, 128.89, (2 d, Ar), 130.27, 135.72, 136.27, 137.69 (4 s, Ar), 152.83 (s, C-1), 165.00, 165.31 (2 s, COO).

C₂₈H₃₆O₅ (452.58) Ber. C 74.31 H 8.02

Gef. C 74.42 H 8.03

5-[(3,5-Di-*tert*-butyl-4-hydroxyphenyl)-(4-methoxyphenyl)-methyl]-2,2-dimethyl-[1,3]dioxan-4,6-dion (**28b**)

(slie32)

Ansatz:

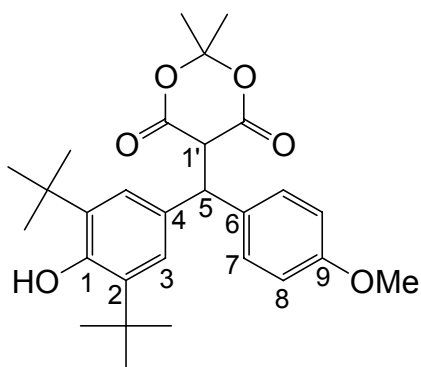
243 mg (0.75 mmol) 2,6-Di-*tert*-butyl-4-(4-methoxybenzyliden)-cyclohexa-2,5-dienon (**20b**),
gelöst in 5 ml wasserfreiem Dichlormethan

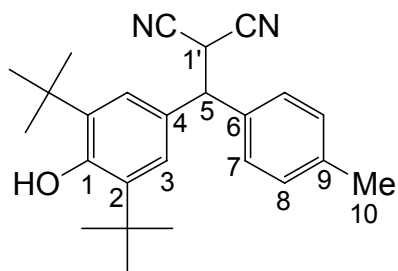
270 mg (1.50 mmol) Kaliumsalz von Meldrumsäure (**24a-K⁺**), gelöst in 5 ml wasserfreiem
DMSO

216 mg (1.50 mmol) Meldrumsäure (**25a**)

Reaktionszeit: 18 h

Aufarbeitung: Das als Rohprodukt erhaltene Öl wird durch Aufnehmen in Pentan bei -20 °C zur Kristallisation gebracht. Es wurden 200 mg (43 %) **28b** als schwach gelb gefärbte Kristalle mit einem Schmp. von 153-154 °C erhalten.





$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 1.41 (s, 18 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 2.34 (s, 3 H, 10-H), 4.30 (d, J = 7.7 Hz, 5-H/1'-H), 4.49 (d, J = 7.7 Hz, 1 H, 5-H/1'-H), 5.25 (s, 1 H, OH), 7.11 (s, 2 H, 3-H), 7.18-7.25 (m, 4 H, 7-H u. 8-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, CDCl_3): δ = 21.07 (q, C-10), 29.81 (d, C-1'), 30.15 (q, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 34.33 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 51.47 (d, C-5), 112.34 (s, CN), 124.58 (d, C-8), 127.66 (d, C-3), 127.87 (s, Ar), 129.79 (d, C-7), 134.69, 136.43, 138.15 (3 s, Ar), 153.80 (s, C-1).

$\text{C}_{25}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}$ (374.52) Ber. C 80.17 H 8.07 N 7.48

Gef. C 79.92 H 8.41 N 7.50

2-[(3,5-Di-*tert*-butyl-4-hydroxyphenyl)-(4-methoxyphenyl)-methyl]-malonsäuredinitril (**29b**) (RLU263)

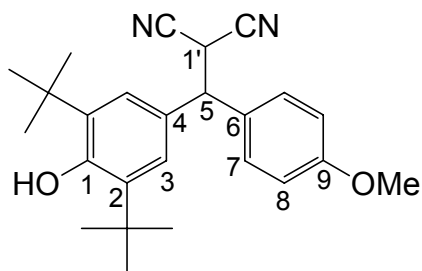
Ansatz:

0.324 g (1.00 mmol) 2,6-Di-*tert*-butyl-4-(4-methoxybenzyliden)-cyclohexa-2,5-dienon (**20b**),
gelöst in

0.260 g (2.50 mmol) Kaliumsalz von Malonsäuredinitril (**24b-K⁺**)

Reaktionszeit: 1 h

Aufarbeitung: Nach Umkristallisation aus Cyclohexan erhält man 250 mg (64 %) **29b** als schwach gelb gefärbten Feststoff mit einem Schmp. von 132-133 °C.



$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.41$ (s, 18 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 3.80 (s, 3 H, OCH_3), 4.29 (d, $J = 7.5$ Hz, 1 H, 5-H/ $1'$ -H), 4.49 (d, $J = 7.5$ Hz, 1 H, 5-H/ $1'$ -H), 5.26 (s, 1 H, OH), 6.90-6.93 (m, 2 H, 8-H), 7.11 (s, 2 H, 3-H), 7.26-7.29 (m, 2 H, 7-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, CDCl_3): $\delta = 29.93$ (d, C-1'), 30.14 (q, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 34.42 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 51.04 (d, C-5), 55.25 (q, OCH_3), 112.36 (s, CN), 114.44 (d, C-8), 124.51 (d, C-3), 127.96 (s, Ar), 129.03 (d, C-7), 129.71, 136.43 (2 s, Ar), 153.75 (s, C-1), 159.43 (s, C-9).

$\text{C}_{25}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}_2$ (390.52) Ber. C 76.89 H 7.74 N 7.17

Gef. C 76.78 H 7.91 N 7.21

2-[(3,5-Di-*tert*-butyl-4-hydroxyphenyl)-(4-dimethylaminophenyl)-methyl]-malonsäuredinitril
(**29c**)

(RLU264)

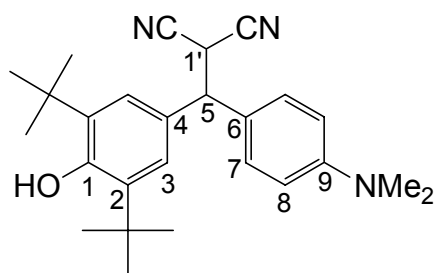
Ansatz:

0.338 g (1.00 mmol) 2,6-Di-*tert*-butyl-4-(4-dimethylaminobenzyliden)-cyclohexa-2,5-dienon
(**20c**), gelöst in 5 ml wasserfreiem Dichlormethan

0.260 g (2.50 mmol) Kaliumsalz von Malonsäuredinitril (**24b-K⁺**), gelöst in 20 ml wasserfreiem DMSO

Reaktionszeit: 1 h

Aufarbeitung: Man erhält nach Kristallisation aus Cyclohexan 200 mg (50 %) **29c** als gelben Feststoff mit einem Schmp. von 167-168 °C.



$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 1.42 (s, 18 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 2.95 (s, 6 H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 4.26 (d, J = 7.6 Hz, 1 H, 5-H/ $1'$ -H), 4.44 (d, J = 7.6 Hz, 1 H, 5-H/ $1'$ -H), 5.22 (s, 1 H, OH), 6.69-6.72 (m, 2 H, 8-H), 7.13 (s, 2 H, 3-H), 7.19-7.22 (m, 2 H, 7-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, CDCl_3): δ = 26.90 (C- $1'$), 30.18 (q, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 34.42 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 40.33 (q, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 51.23 (d, C-5), 112.57 (C-8 u. CN), 124.50 (d, Ar), 125.00, 128.44 (2 s, Ar), 128.60 (d, Ar), 136.30 (s, Ar), 150.21 (s, C-9), 153.61 (s, C-1).

Im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum fallen die Signale für C-8 und CN zusammen. Im DEPT135-Spektrum ist das Signal für C- $1'$ nicht zu erkennen.

$\text{C}_{23}\text{H}_{33}\text{N}_3\text{O}$ (403.56)	Ber. C 77.38 H 8.24 N 10.41
	Gef. C 77.25 H 8.16 N 10.16

2-[(3,5-Di-*tert*-butyl-4-hydroxyphenyl)-(2,3,6,7-tetrahydro-1*H*,5*H*-pyrido[3,2-*l*-*ij*]chinolin-9-yl)-methyl]-malonsäuredinitril (**29d**)
(RLU265)

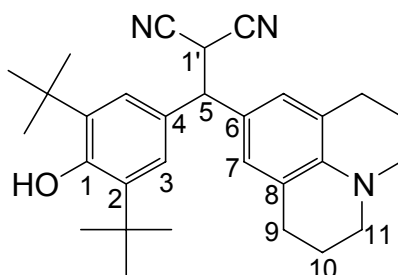
Ansatz:

0.390 g (1.00 mmol) 2,6-Di-*tert*-butyl-4-(4-dimethylaminobenzyliden)-cyclohexa-2,5-dienon (**20c**), gelöst in 5 ml wasserfreiem Dichlormethan

0.260 g (2.50 mmol) Kaliumsalz von Malonsäuredinitril (**24b-K⁺**), gelöst in 20 ml wasserfreiem DMSO

Reaktionszeit: 1 h

Aufarbeitung: Man erhält nach Kristallisation aus Cyclohexan 190 mg (43 %) **29d** als rot gefärbten Feststoff mit einem Schmp. von 155-156 °C.



$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 1.42 (s, 18 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.90-1.98 (m, 4 H, 10-H), 2.72 (t, J = 6.4 Hz, 4 H, 9-H), 3.12 (t, J = 5.6 Hz, 4 H, 11 H), 4.21 (d, J = 7.9 Hz, 1 H, 5-H/1'-H), 4.28 (d, J = 7.9 Hz, 1 H, 5-H/1'-H), 5.21 (s, 1 H, OH), 6.73 (s, 2 H, 7-H), 7.14 (s, 2 H, 3-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, CDCl_3): δ = 21.85 (t, C-10), 26.90 (C-1'), 27.73 (t, C-9), 30.19 (q, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 34.42 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 49.81 (t, C-11), 51.58 (d, C-5), 112.66, 112.70 (s, CN), 121.66, 124.16 (2 s, Ar), 124.50 (d, C-3), 126.17 (d, C-7), 128.66, 136.18, 142.73 (3 s, Ar), 153.57 (s, C-1).

Im DEPT135-Spektrum ist das Signal für C-1' nicht zu erkennen.

$\text{C}_{28}\text{H}_{39}\text{NO}_3$ (437.61)	Ber. C 76.85 H 8.98 N 3.20
	Gef. C 76.65 H 8.95 N 3.19

10.4.1.4 Umsetzungen des Carbanions von Dimedon (**24c**)

2-[(3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)-p-tolylmethyl]-3-hydroxy-5,5-dimethylcyclohex-2-enon (**30a**)

(RLU179)

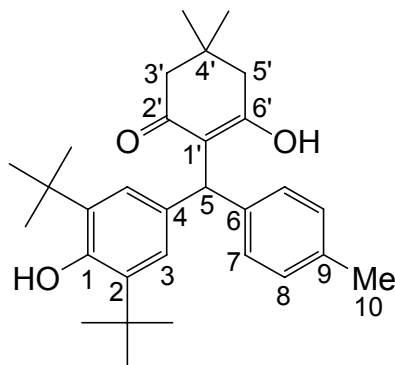
Ansatz:

308 mg (1.00 mmol) 2,6-Di-tert-butyl-4-(4-methylbenzyliden)-cyclohexa-2,5-dienon (**20a**), gelöst in 10 ml wasserfreiem Dichlormethan

891 mg (5.00 mmol) Kaliumsalz von Dimedon (**24c-K⁺**), gelöst in 20 ml wasserfreiem DMSO

Reaktionszeit: 18 h

Aufarbeitung: Das Rohprodukt wird durch Säulenchromatographie über neutralem Aluminiumoxid III mit Dichlormethan/n-Hexan (2:1) gereinigt. Man erhält 0.416 g (93 %) (**30a**) als farblosen Feststoff mit einem Schmp. von 223-224 °C.



$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 1.07, 1.09 (2 s, 6 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 1.36 (s, 18 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 2.25-2.39 (m, 7 H, 3'-H, 5'-H u. 10-H), 5.15 (s, 1 H, 5-H), 5.70, 6.21 (2 s, 2 H, OH), 6.95 (s, 2 H, 3-H), 7.02-7.05 (m, 2 H, 8-H), 7.09-7.11 (m, 2 H, 7-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, CDCl_3): δ = 20.98 (q, C-10), 27.86, 28.61 (2 q, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 30.23 (q, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 31.76 (s, C-4'), 34.35 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 43.16 (t, C-5'), 43.72 (d, C-5), 50.48 (t, C-3'), 117.77 (s, C-1'), 125.15 (d, C-3), 128.42 (s, Ar), 129.51, 131.44 (2 d, Ar), 136.17, 136.37, 139.38 (3 s, Ar), 152.62 (s, C-1), 170.33 (s, C-6'), 197.20 (s, CO).

$\text{C}_{30}\text{H}_{40}\text{O}_3$ (448.64) Ber. C 80.31 H 8.99

Gef. C 80.56 H 9.29

2-[(3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)-(4-methoxyphenyl)-methyl]-3-hydroxy-5,5-dimethyl-cyclohex-2-enon (**30b**)

(RLU235)

Ansatz:

0.324 g (1.00 mmol) 2,6-Di-tert-butyl-4-(4-methoxybenzyliden)-cyclohexa-2,5-dienon (**20b**), gelöst in 10 ml wasserfreiem Dichlormethan

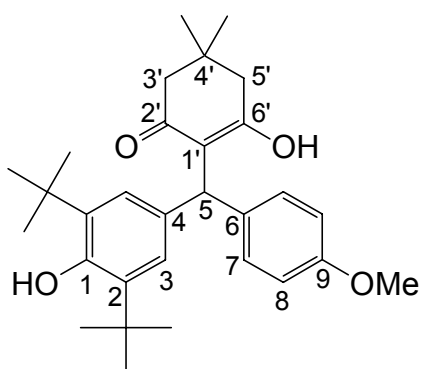
0.357 g (2.00 mmol) Kaliumsalz von Dimedon (**24c-K⁺**), gelöst in 20 ml wasserfreiem DMSO

0.140 g (1.00 mmol) Dimedon (**25c**)

Reaktionszeit: 18 h

Aufarbeitung

Das Rohprodukt wird durch Flash-Chromatographie über neutralem Aluminiumoxid III mit Dichlormethan/n-Hexan (2:1) gereinigt. Man erhält 0.407 g (88 %) (**30b**) gelben Schaum.



¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 1.07, 1.09 (2 s, 6 H, C(CH₃)₂), 1.36 (s, 18 H, C(CH₃)₃), 2.25-2.40 (m, 4 H, 3'-H u. 5'-H), 3.78 (s, 3 H, OCH₃), 5.16 (s, 1 H, 5-H), 5.67, 6.20 (2 s, 1 H, OH), 6.83-6.86 (m, 2 H, 8-H), 6.94 (s, 2 H, 3-H), 7.06-7.09 (m, 2 H, 7-H).

¹³C-NMR (75.5 MHz, CDCl₃): δ = 27.87, 28.59 (2 q, C(CH₃)₂), 30.23 (q, C(CH₃)₃), 31.77 (s, C4'), 34.25 (s, C(CH₃)₃), 43.17 (t, C-5'), 43.33 (d, C-5), 50.50 (t, C-3'), 55.18 (q, OCH₃), 114.20 (d, C-8), 117.80 (s, C-1'), 125.08, 129.60 (2 d, C-3/C-7), 131.71, 134.21, 136.47 (3 s, Ar), 152.66, (s, C-1), 158.29 (s, C-9), 170.31 (s, 6'), 197.23 (s, CO).

MS (70 eV), m/z (%): 464 (18) [M⁺], 408 (9) [M⁺-C₄H₈], 407 (34) [408-H], 326 (5) [324+H₂], 325 (25) [M⁺-C₈H₁₁O₂], 324 (45) [M⁺-C₈H₁₂O₂], 309 (100) [324-CH₃], 281 (43) [309-CO], 269 (8) [326-C(CH₃)₃], 267 (75) [324-C(CH₃)₃], 251 (5), 165 (5), 121 (6).

C₃₀H₄₀O₄ (464.64)

Ber. C 77.55 H 8.68

Gef. C 77.41 H 8.88

10.4.1.5 Umsetzungen des Carbanions von Cyanessigsäureethylester (24d)*2-Cyano-3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)-3-p-tolylpropansäureethylester (31a)*

(RLU148)

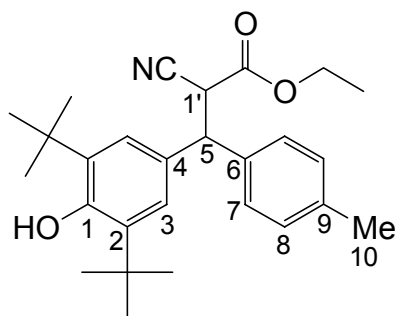
Ansatz:

308 mg (1.00 mmol) 2,6-Di-*tert*-butyl-4-(4-methylbenzyliden)-cyclohexa-2,5-dienon (**20a**),
gelöst in 10 ml wasserfreiem Dichlormethan

302 mg (2.00 mmol) Kaliumsalz von Cyanessigsäureethylester (**24d-K⁺**), gelöst in 20 ml
wasserfreiem DMSO

Reaktionszeit: 1h

Aufarbeitung: Das als Rohprodukt erhaltene schwach gelb gefärbte Öl kristallisiert nach Auf-
nehmen in Methanol. Man erhält 308 mg (73 %) **31a** als farblosen Feststoff mit einem Schmp.
von 92-93 °C.



¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): Diastereomerengemisch δ = 1.04 (t, J = 7.1 Hz, 3 H, OCH₂CH₃), 1.39 (s, 18 H, C(CH₃)₃), 2.31 (s, 3 H, 10-H), 4.05, 4.06 (2 q, J = 7.1 Hz, OCH₂CH₃), 4.14 (d, J = 8.5 Hz, 1 H, 5-H/1'-H), 4.58 (d, J = 8.5 Hz, 1 H, 5-H/1'-H), 7.08 (s, 2 H, 3-H), 7.12-7.15 (m, 2 H, 7-H/8-H), 7.26-7.28 (m, 2 H, 7-H/8-H).

¹³C-NMR (75.5 MHz, CDCl₃): δ = 13.65 (q, OCH₂CH₃), 20.99 (q, C-10), 30.17 (q, C(CH₃)₃), 34.33 (s, C(CH₃)₃), 44.32 (d, C-1'), 51.15 (d, C-5), 62.51 (t, OCH₂CH₃), 116.12 (s, CN),

124.39 (d, C-3), 127.83, 129.40 (d, Ar), 130.01, 136.00, 136.38, 137.14 (4 s, Ar), 153.03 (s, C-1), 165.33 (s, COO).

MS (70 eV), m/z (%): 421 (8) [M^+], 309 (100) [$M^+ - NCCHCOOCH_2CH_3$], 293 (5), 251 (1), 147 (1), 133 (3), 125 (1), 57 (1).

$C_{27}H_{35}NO_3$ (421.57) Ber. C 76.92 H 8.37 N 3.32

Gef. C 77.01 H 8.39 N 3.31

2-Cyano-3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)-3-(4-methoxyphenyl)-propansäureethylester

(31b)

(RLU169)

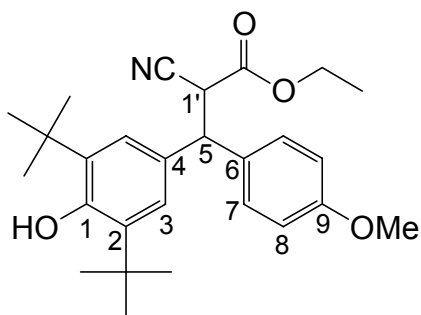
Ansatz:

0.324 g (1.00 mmol) 2,6-Di-*tert*-butyl-4-(4-methoxybenzyliden)-cyclohexa-2,5-dienon (**20b**), gelöst in 10 ml wasserfreiem Dichlormethan

0.756 g (5.00 mmol) Kaliumsalz von Cyanessigsäureethylester (**24d-K⁺**), gelöst in 20 ml wasserfreiem DMSO

Reaktionszeit 1 h

Aufarbeitung: Das als Rohprodukt verbleibende gelb gefärbte Öl wird durch Flashchromatographie über Kieselgel mit Dichlormethan/*n*-Hexan (2:1) gereinigt. Man erhält 0.426 g (93 %) **31b** als farbloses Öl.



1H -NMR (300 MHz, $CDCl_3$): Diastereomerenmischung (1:1) δ = 1.03-1.09 (m, 3 H, OCH_2CH_3), 1.40, 1.41 (2 s, 18 H, $C(CH_3)_3$), 3.77, 3.78 (2 s, 3 H, OCH_3), 4.03-4.11 (m, 2 H,

OCH₂CH₃), 4.12, 4.13 (2 d, $J = 8.3$ Hz, 1 H, 5-H/1'-H), 4.58, 4.59 (2 d, $J = 8.3$ Hz, 1 H, 5-H/1'-H), 5.16, 5.17 (2 s, 1 H, OH), 6.82-6.89 (m, 2 H, 8-H), 7.08, 7.14 (2 s, 2 H, 3-H), 7.21-7.24, 7.25-7.32 (2 m, 2 H, 7-H).

¹³C-NMR (75.5 MHz, CDCl₃): $\delta = 13.68$ (q, OCH₂CH₃), 30.16, 30.19 (2 q, C(CH₃)₃), 34.34 (s, C(CH₃)₃), 44.49, 44.59 (2 d, C-1'), 50.52, 50.65 (2 d, C-5), 55.14, 55.16 (2 q, OCH₃), 62.54 (t, OCH₂CH₃), 114.01, 114.06 (d, C-8), 116.10, 116.14 (s, CN), 124.34, 124.79 (d, C-3), 128.90, 129.20 (d, C-7), 129.31, 130.12, 131.45, 131.95, 135.93, 136.02 (6 s, Ar), 153.01, 153.15 (2 s, C-1), 158.75, 158.88 (2 s, C-9), 165.27, 165.33 (2 s, COO).

MS (70 eV), m/z (%): 437 (1) [M⁺], 325 (100) [M⁺-NCCHCOOCH₂CH₃], 309 (79), 281 (22), 267 (49), 251 (3), 209 (1).

HRMS: C₂₇H₃₅NO₄ berechnet: 437.2566
 gefunden: 437.2556

2-Cyano-3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)-3-(4-dimethylaminophenyl)-propansäureethylester (31c)
(RLU170)

Ansatz:

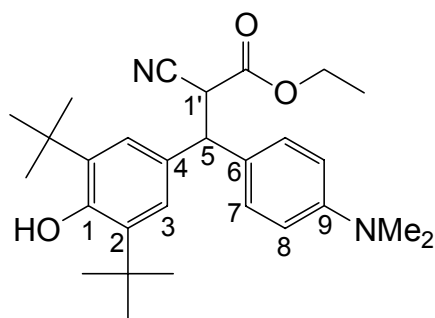
0.338 g (1.00 mmol) 2,6-Di-*tert*-butyl-4-(4-dimethylaminobenzyliden)-cyclohexa-2,5-dienon (**20c**), gelöst in 10 ml wasserfreiem Dichlormethan

0.756 g (5.00 mmol) Kaliumsalz von Cyanessigsäureethylester (**24d-K⁺**), glöst in 20 ml wasserfreiem DMSO

Reaktionszeit: 1h

Aufarbeitung:

Der überschüssige Cyanessigsäureethylester wird durch Kurzwegdestillation bei 80 °C (Badtemp.)/ 9×10^{-3} mbar entfernt und das verbleibende rot gefärbte Öl durch Flash-Chromatographie über Kieselgel mit Dichlormethan/n-Hexan (1:1) gereinigt. Man erhält 0.309 g (69 %) **31c** als rotes Öl.



Das Reaktionsprodukt enthält durch teilweise Zersetzung auf der Chromatographiesäule 8 % Cyanessigsäureethylester.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): Diastereomerengemisch (1:1) $\delta = 1.04, 1.06$ (2 t, $J = 7.1$ Hz, 3 H, OCH_2CH_3), 1.40, 1.41 (2 s, 18 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 2.90, 2.91 (2 s, 6 H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 4.01-4.12 (m, 3 H, 5-H/1'-H u. OCH_2CH_3), 4.52, 4.53 (2 d, $J = 8.3$ u. 8.5 Hz, 1 H, 5-H/1'-H), 5.12, 5.14 (2 s, 1 H, OH), 6.65-6.70 (m, 2 H, 8-H), 7.10, 7.16 (2 s, 2 H, 3-H), 7.14-7.17, 7.22-7.25 (2 m, 2 H, 7-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, CDCl_3): $\delta = 13.64, 13.68$ (2 q, OCH_2CH_3), 30.15, 30.19 (2 q, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 34.28, 34.29 (2 s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 40.39 (q, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 44.65, 44.72 (2 d, C-1'), 50.64, 50.82 (2 d, C-5), 62.37, 62.86 (2 t, OCH_2CH_3), 112.50, 112.55 (2 d, C-8), 116.29, 116.32 (2 s, CN), 124.30, 124.73 (2 s, C-3), 127.01, 127.45 (2 s, Ar), 128.44, 128.69 (2 d, C-7), 129.71, 130.51, 135.77, 135.85 (4 s, Ar), 149.66, 149.78 (2 s, C-9), 152.83, 152.98 (2 s, C-1), 165.39, 165.48 (2 s, COO).

MS (70 eV), m/z (%): 450 (1) [M^+], 338 (100) [$\text{M}^+ - \text{NCCHCOOCH}_2\text{CH}_3$], 322 (20), 320 (4), 280 (7), 266 (2), 148 (1).

HRMS: $\text{C}_{28}\text{H}_{38}\text{N}_2\text{O}_3$ berechnet: 450.2882
 gefunden: 450.2892

10.4.1.6 Umsetzungen des Carbanions von Acetylaceton (24e)

3-[(3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)-p-tolylmethyl]-pentan-2,4-dion (32a) unter Zugabe von 18-Krone-6

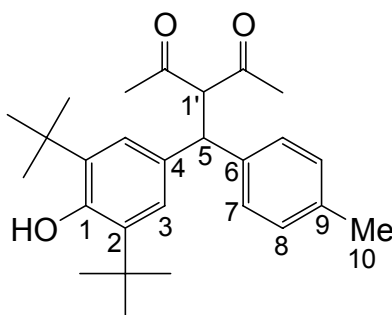
(MD017)

Ansatz:

308 mg (1.00 mmol) 2,6-Di-*tert*-butyl-4-(4-methylbenzyliden)-cyclohexa-2,5-dienon (**20a**) in einer Mischung aus 100 ml wasserfreiem Dichlormethan und 100 ml wasserfreiem DMSO
1.39 g (10.1 mmol) Kaliumsalz von Acetylaceton (**24e-K⁺**) in 100 ml wasserfreiem DMSO
3.44 g (13.2 mmol) 18-Krone-6

Reaktionszeit: 1h

Aufarbeitung: Das nach der Kurzwegdestillation verbleibende Öl wird bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ zur Kristallisation gebracht und man erhält 315 mg (77 %) **32a** als farblosen Feststoff mit einem Schmp. von 123-124 $^{\circ}\text{C}$.



$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.38$ (s, 18 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.94, 1.99 (2 s, 6 H, COCH_3), 2.26 (s, 3 H, 10-H), 4.62-4.70 (AB-System, 2 H, 5-H u. 1'-H), 5.06 (s, 1 H, OH), 7.02 (s, 2 H, 3-H), 7.05-7.08 (m, 2 H, 8-H), 7.14-7.17 (m, 2 H, 7-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, CDCl_3): $\delta = 20.91$ (q, C-10), 29.60, 29.84 (q, COCH_3), 30.25 (q, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 34.32 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 51.26 (d, C-5), 75.09 (d, C-1'), 124.13 (d, C-3), 127.47 (d, C-8), 129.48 (d, C-7), 131.88, 136.08, 136.28, 138.93 (4 s, Ar), 152.51 (s, C-1), 203.42, 203.50 (s, CO).

MS (70 eV), m/z (%): 408 (14) [M^+], 393 (1) [$\text{M}^+ - \text{CH}_3$], 365 (54) [$\text{M}^+ - \text{CH}_3\text{CO}$], 347 (9), 309 (100) [$\text{M}^+ - \text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3$], 293 (6), 279 (2), 253 (5), 235 (1), 175 (3), 105 (2).

C₂₇H₃₆O₃ (408.27) Ber. C 79.37 H 8.88
 Gef. C 79.33 H 8.84

3-[(3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)-p-tolylmethyl]-pentan-2,4-dion (32a) ohne Zugabe von 18-Krone-6
(MD016)

Ansatz:

308 mg (1.00 mmol) 2,6-Di-tert-butyl-4-(4-methylbenzyliden)-cyclohexa-2,5-dienon (**20a**) in einer Mischung aus 100 ml wasserfreiem Dichlormethan und 100 ml wasserfreiem DMSO
1.39 g (10.1 mmol) Kaliumsalz von Acetylaceton (**24e-K⁺**) in 100 ml wasserfreiem DMSO

Reaktionszeit: 1h

Aufarbeitung: Das nach der Kurzwegdestillation verbleibende Öl wird bei -30 °C zur Kristallisation gebracht und man erhält 291 mg (71 %) **32a** als farblosen Feststoff mit einem Schmp. von 123-124 °C.

¹H-NMR-Spektrum entspricht MD017.

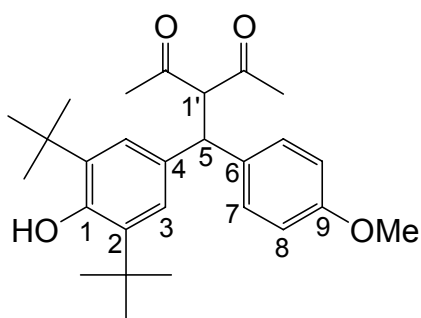
3-[(3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)-(4-methoxyphenyl)-methyl]-pentan-2,4-dion (32b)
(RLU 218)

Ansatz:

0.324 g (1.00 mmol) 2,6-Di-tert-butyl-4-(4-methoxybenzyliden)-cyclohexa-2,5-dienon (**20b**),
gelöst in 5 ml wasserfreiem Dichlormethan
0.276 g (2.00 mmol) Kaliumsalz von Acetylaceton (**24e-K⁺**), gelöst in 20 ml wasserfreiem
DMSO
0.501 g (5.00 mmol) Acetylaceton (**25e**)

Reaktionszeit: 1 h

Aufarbeitung: Das überschüssige Acetylaceton wird durch Kurzwegdestillation bei 100 °C (Badtemp.)/9 × 10⁻³ mbar entfernt. Man erhält 0.390 g (92 %) **32b** als farblosen Feststoff.



$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 1.38 (s, 18 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.94, 1.99 (2 s, 6 H, COCH_3), 3.74 (s, 3 H, OCH_3), 4.60-4.68 (AB-System, 2 H, 5-H u. 1'-H), 5.07 (s, 1 H, OH), 6.79-6.82 (m, 2 H, 8-H), 7.01 (s, 2 H, 3-H), 7.16-7.19 (m, 2 H, 7-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, CDCl_3): δ = 29.65, 29.81 (2 q, COCH_3), 30.25 (q, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 34.32 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 50.83 (d, C-5), 55.11 (q, OCH_3), 75.23 (d, C-1'), 114.16 (d, C-8), 124.09, 128.64 (2 d, C-3 u. C-7), 131.99, 134.05, 136.09 (3 s, Ar), 152.48 (s, C-1), 158.27 (s, C-9), 203.42, 203.56 (2s, CO).

MS (70 eV), m/z (%): 424 (2) [M^+], 381 (15) [$\text{M}^+ - \text{CH}_3\text{CO}$], 326 (12) [$324 + \text{H}_2$], 325 (56) [$\text{M}^+ - \text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3$], 324 (45) [$\text{M}^+ - \text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCH}_3$], 309 (100) [$324 - \text{CH}_3$], 281 (35) [$309 - \text{CO}$], 269 (8) [$326 - \text{C}(\text{CH}_3)_3$], 267 (67) [$324 - \text{C}(\text{CH}_3)_3$], 43 (15) [CH_3CO^+].

3-[(3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)-(4-dimethylaminophenyl)-methyl]-pentan-2,4-dion
(**32c**)

(slie28)

Ansatz:

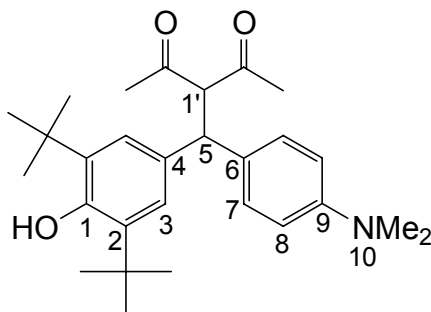
338 mg (1.00 mmol) 2,6-Di-tert-butyl-4-(4-dimethylaminobenzyliden)-cyclohexa-2,5-dienon
(**20c**), gelöst in 5 ml wasserfreiem Dichlormethan

276 mg (2.00 mmol) Kaliumsalz von Acetylaceton (**24e-K⁺**), gelöst in 20 ml wasserfreiem
DMSO

200 mg (2.00 mmol) Acetylaceton (**25e**)

Reaktionszeit: 1 h

Aufarbeitung: Das als Rohprodukt erhaltene Öl wird in einer Mischung aus Diethylether und Pentan aufgenommen und anschließend bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ zur Kristallisation gebracht. Es wurden 300 mg (69 %) **32c** als farbloses Pulver erhalten.



$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.38$ (s, 18 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.93, 1.99 (2 s, 6 H, COCH_3), 2.88 (s, 6 H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 4.58 (d, $J = 12.3$ Hz, 1 H, 5-H/1'-H), 4.64 (d, $J = 12.3$ Hz, 1 H, 5-H/1'-H), 5.03 (s, 1 H, OH), 6.61-6.64 (m, 2 H, 8-H), 7.02 (s, 2 H, 3-H), 7.11-7.13 (m, 2 H, 7-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, CDCl_3): $\delta = 29.64$, 29.90 (2 q, COCH_3), 30.27 (q, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 34.30 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 40.47 (q, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 50.97 (d, C-5), 75.32 (d, C-1'), 112.83 (d, C-8), 124.04, 128.26 (2 d, Ar), 129.69, 132.45, 135.95 (3 s, Ar), 149.29 (s, C-9), 152.35 (s, C-1), 203.79, 203.95 (2 s, CO).

3-[(3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)-(2,3,6,7-tetrahydro-1H,5H-pyrido[3,2,1-ij]chinolin-9-yl)-methyl]-pentan-2,4-dion (32d)

(RLU220)

Ansatz:

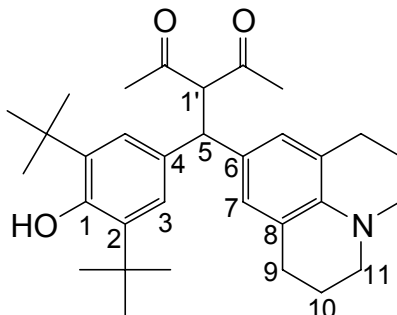
0.390 g (1.00 mmol) 2,6-Di-tert-butyl-4-(2,3,6,7-tetrahydro-1H,5H-pyrido[3,2,1-ij]chinolin-9-ylmethyl)-cyclohexa-2,5-dienon (**20d**), gelöst in 10 ml wasserfreiem Dichlormethan

0.276 g (2.00 mmol) Kaliumsalz von Acetylaceton (**24e-K⁺**), glöst in 20 ml wasserfreiem DMSO

0.501 g (5.00 mmol) Acetylaceton (**25e**)

Reaktionszeit: 1h

Aufarbeitung: Das überschüssige Acetylaceton wird durch Kurzwegdestillation bei 100 °C (Badtemp.)/ 9×10^{-3} mbar entfernt. Man erhält nach Umkristallisation aus Isopropanol 0.112 g (22 %) **32d** als farblosen Feststoff.



$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 1.39 (s, 18 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.87-1.95 (m, 4 H, 10-H), 1.89, 2.04 (2 s, 6 H, COCH_3), 2.68 (t, J = 6.5 Hz, 4 H, 9-H), 3.05 (t, J = 5.5 Hz, 4 H, 11-H), 4.43 (d, J = 12.3 Hz, 1 H, 5-H/1'-H), 4.61 (d, J = 12.3 Hz, 1 H, 5-H/1'-H), 5.02 (s, 1 H, OH), 6.66 (s, 2 H, 7-H), 7.02 (s, 2 H, 3-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, CDCl_3): δ = 22.04 (t, C-10), 27.62 (t, C-9), 29.57, 30.01 (2 q, COCH_3), 30.27 (q, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 34.29 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 49.90 (t, C-11), 51.21 (d, C-5), 75.33 (C-1'), 121.67 (s, Ar), 124.06, 125.99 (2 d, Ar), 128.82, 132.70, 135.84, 141.65 (4 s, Ar), 152.29 (s, C-1), 203.86, 204.02 (2 s, CO).

MS (70 eV), m/z (%): 489 (9) [M^+], 446 (1) [$\text{M}^+ - \text{CH}_3\text{CO}$], 390 (86) [$\text{M}^+ - \text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3$], 389 (96), 374 (100), 358 (16), 346 (14), 332 (24), 305 (13), 186 (3).

$\text{C}_{32}\text{H}_{43}\text{NO}_3$ (489.69)	Ber. C 78.49 H 8.85 N 2.55
	Gef. C 78.17 H 9.07 N 2.85

10.4.1.7 Umsetzungen des Carbanions von Acetessigsäureethylester (24f)

2-[(3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)-p-tolylmethyl]-3-oxo-butansäureethylester (**33a**)
(RLU210)

Ansatz:

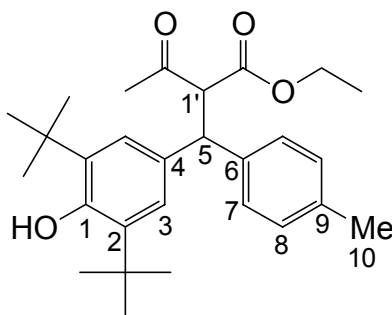
308 mg (1.00 mmol) 2,6-Di-*tert*-butyl-4-(4-methylbenzyliden)-cyclohexa-2,5-dienon (**20a**),
gelöst in 10 ml wasserfreiem Dichlormethan

336 mg (2.00 mmol) Kaliumsalz von Acetessigester (**24f-K⁺**), gelöst in 20 ml wasserfreiem
DMSO

260 mg (2.00 mmol) Acetessigester (**25f**)

Reaktionszeit: 1 h

Aufarbeitung: Das Rohprodukt wird durch Säulenchromatographie an Kieselgel mit Dichlor-
methan gereinigt und man erhält nach Trocknen bei 60 ° C i. Vak. 410 mg (94 %) **33a** als
schwach gelb gefärbtes Öl.



¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): Diastereomerengemisch (15:10) δ = 0.93, 1.01 (t, *J* = 7.1 Hz, 3 H, OCH₂CH₃), 1.38 (s, 18 H, C(CH₃)₃), 2.02, 2.08 (s, 1 H, COCH₃), 2.26 (s, 1 H, 10-H), 3.90-4.00 (m, 2 H, OCH₂CH₃), 4.43, 4.45 (d, *J* = 12.2 Hz, 1 H, 5-H/1'-H), 4.61 (d, *J* = 12.2 Hz, 1 H, 5-H/1'-H), 5.02, 5.05 (s, 1 H, OH), 7.03-7.07 (m, 4 H, 3-H u. 8-H), 7.16-7.20 (m, 2 H, 7-H).

¹³C-NMR (75.5 MHz, CDCl₃): δ = 13.70, 13.75 (q, OCH₂CH₃), 20.91 (q, C-10), 29.64, 29.98 (q, CH₃CO), 30.24 (q, C(CH₃)₃), 34.26, 34.30 (s, C(CH₃)₃), 50.91 (d, C-5), 61.13, 61.24 (t, OCH₂CH₃), 65.75, 66.17 (d, C-1'), 124.17, 124.26 (d, C-3), 127.42, 127.53 (d, C-8), 129.14, 129.40 (d, C-7), 131.74, 132.11 (s, Ar), 135.65, 135.97, 136.01, 136.20 (s, Ar), 138.86, 139.21 (s, Ar), 152.41, 152.49 (s, C-1), 167.87, 167.94 (s, COO), 202.27 (s, CO).

MS (70 eV), m/z (%): 438 (3) [M^+], 310 (9) [308+ H_2], 309 (31) [M^+ - $CH_3COCHCOOC_2H_5$], 308 (34) [M^+ - $CH_3COCH_2COOC_2H_5$], 293 (100) [308- CH_3], 265 (37) [293-CO], 253 (10) [310-C(CH_3) $_3$], 43 (26) [CH_3CO^+].

2-[(3,5-Di-*tert*-butyl-4-hydroxyphenyl)-(4-methoxyphenyl)-methyl]-3-oxo-butansäureethyl-
ester (**33b**)

(RLU209)

Ansatz:

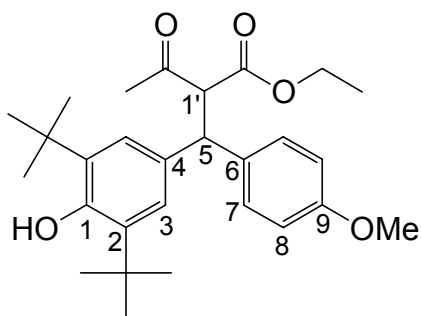
324 mg (1.00 mmol) 2,6-Di-*tert*-butyl-4-(4-methoxybenzyliden)-cyclohexa-2,5-dienon (**20b**),
gelöst in 10 ml wasserfreiem Dichlormethan

336 mg (2.00 mmol) Kaliumsalz von Acetessigester (**24f-K⁺**), gelöst in 20 ml wasserfreiem
DMSO

260 mg (2.00 mmol) Acetessigester (**25f**)

Reaktionszeit: 1 h

Aufarbeitung: Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch an Kieselgel mit Dichlor-
methan gereinigt und man erhält nach Trocknen bei 60 °C i. Vak. 370 mg (81 %) **33b** als
schwach gelb gefärbtes Öl.



1H -NMR (300 MHz, $CDCl_3$): Diastereomeregemisch (10:8) δ = 0.94, 1.02 (t, J = 7.1 Hz, 3
H, OCH_2CH_3), 1.39 (s, 18 H, $C(CH_3)_3$), 2.03, 2.08 (s, 3 H, $COCH_3$), 3.73, 3.74 (s, 3 H,
 OCH_3), 3.90-4.01 (m, 2 H, OCH_2CH_3), 4.40, 4.41 (d, J = 12.6 Hz, 1 H, 5-H/1'-H), 4.60, 4.61
(d, J = 12.2 Hz, 1 H, 5-H/1'-H), 5.03, 5.06 (s, 1 H, OH), 6.77-6.82 (m, 2 H, 8-H), 7.02, 7.04
(s, 1 H, 3-H), 7.18-7.25 (m, 2 H, 7-H).

^{13}C -NMR (75.5 MHz, CDCl_3): $\delta = 13.70, 13.80$ (q, OCH_2CH_3), 29.69, 29.95 (q, CH_3CO), 30.24 (q, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 34.27, 34.30 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 50.48 (q, C-5), 55.12 (d, OCH_3), 61.14, 61.25 (t, OCH_2CH_3), 65.95, 66.29 (d, C-1'), 113.84, 114.09 (d, C-8), 124.11, 124.21 (d, C-3/C-7), 128.84, 128.72 (d, C-3/C-7), 131.84, 132.22 (s, Ar), 133.97, 134.39 (s, Ar), 135.67, 135.97 (s, Ar), 152.38, 152.46 (s, C-1), 158.19, 158.24 (s, C-9), 167.88, 167.92 (s, COO), 202.26, 202.37 (s, CO).

MS (70 eV), m/z (%): 454 (3) $[\text{M}^+]$, 326 (10) $[\text{M}^+ - \text{H}_2]$, 325 (41) $[\text{M}^+ - \text{CH}_3\text{COCHCOOC}_2\text{H}_5]$, 326 (10) $[\text{M}^+ - \text{H}_2]$, 324 (32) $[\text{M}^+ - \text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5]$, 309 (100) $[\text{M}^+ - \text{CH}_3]$, 281 (31) $[\text{M}^+ - \text{CO}]$, 269 (7) $[\text{M}^+ - \text{C}(\text{CH}_3)_3]$, 267 (56) $[\text{M}^+ - \text{C}(\text{CH}_3)_3]$, 43 (25) $[\text{CH}_3\text{CO}^+]$.

2-[(3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)-(4-dimethylaminophenyl)-methyl]-3-oxo-butansäure-ethylester (33c)

(RLU211)

Ansatz:

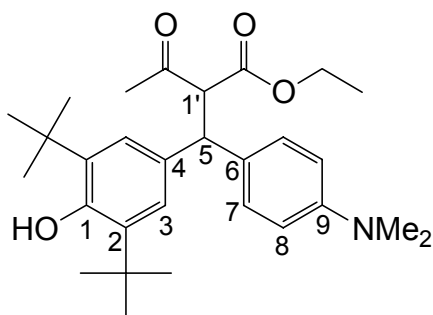
338 mg (1.00 mmol) 2,6-Di-*tert*-butyl-4-(4-dimethylaminobenzyliden)-cyclohexa-2,5-dienon (**20c**), gelöst in 10 ml wasserfreiem Dichlormethan

336 mg (2.00 mmol) Kaliumsalz von Acetessigester (**24f-K⁺**), gelöst in 20 ml wasserfreiem DMSO

260 mg (2.00 mmol) Acetessigester (**25f**)

Reaktionszeit: 1h

Aufarbeitung: Das Rohprodukt wird mit Hilfe von Säulenchromatographie an Kieselgel mit Dichlormethan gereinigt und man erhält nach Trocknen bei 60 °C i. Vak. 400 mg (86 %) **33c** als rot gefärbtes Öl.



¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): Diastereomeregemisch (11:9) δ = 0.92, 1.03 (t, J = 7.1 Hz, 3 H, OCH₂CH₃), 1.38 (s, 18 H, C(CH₃)₃), 2.03, 2.08 (s, 3 H, COCH₃), 2.87 (s, 6 H, N(CH₃)₂), 3.89-4.01 (m, 2 H, OCH₂CH₃), 4.39, 4.41 (d, J = 12.2 Hz, 1 H, 5-H/1'-H), 4.55, 4.56 (d, J = 12.2 Hz, 1 H, 5-H/1'-H), 5.00, 5.02 (s, 1 H, OH), 6.62-6.65 (m, 2 H, 8-H), 7.04, 7.06 (s, 2 H, 3-H), 7.12-7.17 (m, 2 H, 7-H).

¹³C-NMR (75.5 MHz, CDCl₃): δ = 13.69, 13.83 (q, OCH₂CH₃), 29.61, 29.81 (q, CH₃CO), 30.25 (q, C(CH₃)₃), 34.23, 34.27 (s, C(CH₃)₃), 40.47, 40.58 (q, N(CH₃)₂), 50.57, 50.66 (d, C-5), 61.00, 61.15 (t, OCH₂CH₃), 66.18, 66.39 (t, C-1'), 112.72, 112.81 (d, C-8), 124.06, 124.18 (d, Ar), 128.20, 128.32 (d, Ar), 129.58, 130.21 (s, Ar), 132.23, 132.65 (s, Ar), 135.52, 135.65 (s, Ar), 149.27, 149.30 (s, C-9), 152.24, 152.32 (s, C-1), 168.02, 168.11 (s, COO), 202.56 (s, CO).

HRMS: C₂₉H₄₁NO₄ berechnet: 467.3036
 gefunden: 467.3030

MS (70 eV), m/z (%): 467 (5) [M⁺], 339 (17) [337+H₂], 338 (46) [M⁺-CH₃COCHCOOC₂H₅], 337 (56) [M⁺CH₃COCH₂COOC₂H₅], 322 (100) [337-CH₃], 320 (21), 306 (15), 294 (13) [322-CO], 280 (33) [337-C(CH₃)₃], 43 (29) [CH₃CO⁺].

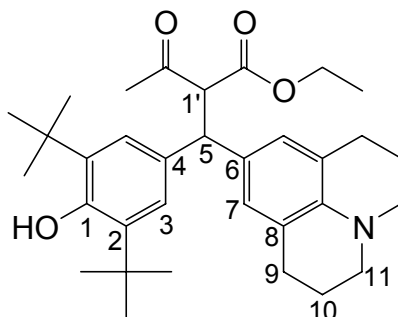
2-[(3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)-(2,3,6,7-tetrahydro-1H,5H-pyrido[3,2,1-ij]chinolin-9-yl)-methyl]-3-oxo-butansäureethylester (33d)
(RLU212)

Ansatz:

390 mg (1.00 mmol) 2,6-Di-tert-butyl-4-(2,3,6,7-tetrahydro-1H,5H-pyrido[3,2,1-ij]chinolin-9-ylmethyl)-cyclohexa-2,5-dienon (**20d**), gelöst in 10 ml wasserfreiem Dichlormethan
336 mg (2.00 mmol) Kaliumsalz von Acetessigester (**24f-K⁺**), gelöst in 20 ml wasserfreiem DMSO
260 mg (2.00 mmol) Acetessigester (**25f**)

Reaktionszeit: 1 h

Aufarbeitung: Das Rohprodukt wird durch Säulenchromatographie an Kieselgel mit Dichlormethan gereinigt und man erhält nach Trocknen bei 60 ° C i. Vak. 440 mg (85 %) **33c** als rot gefärbtes Öl.



$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): Diastereomerengemisch (3:2) $\delta = 0.89, 1.06$ (t, $J = 7.1$ Hz, 3 H, OCH_2CH_3), 1.38, 1.39 (s, 18 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.87-1.94 (m, 4 H, 10-H), 1.98, 2.12 (s, 3 H, COCH_3), 2.68 (t, $J = 6.5$ Hz, 4 H, 9-H), 3.04 (t, $J = 5.5$ Hz, 4 H, 11-H), 3.85-3.92, 3.9-4.04 (2 m, 2 H, OCH_2CH_3), 4.32-4.43 (m, 2 H, 5-H u. 1'-H), 4.98, 5.01 (s, 1 H, OH), 6.68, 6.69 (s, 2 H, 7-H), 7.04, 7.06 (s, 2 H, 3-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, CDCl_3): $\delta = 13.66, 13.83$ (q, OCH_2CH_3), 22.04, 22.13 (t, C-10), 27.61 (t, C-9), 29.57, 29.75 (q, CH_3CO), 30.24 (q, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 49.90, 49.97 (t, C-11), 50.85, 50.94 (d, C-5), 60.89, 61.05 (t, OCH_2CH_3), 66.05, 66.27 (d, C-1'), 121.38, 121.59 (s, Ar), 124.13, 124.25 (d, Ar), 126.03, 126.07 (d, Ar), 128.70, 129.24 (s, Ar), 132.37, 132.85 (s, Ar), 135.37, 135.72 (s, Ar), 141.56, 141.65 (s, C-9), 152.20, 152.29 (s, C-1), 168.08, 168.19 (s, COO), 202.6, 202.8 (s, CO).

MS (70 eV), m/z (%): 519 (7) $[\text{M}^+]$, 391 (44) $[\text{389}+\text{H}_2]$, 390 (67) $[\text{M}^+-\text{CH}_3\text{COCHCOOC}_2\text{H}_5]$, 389 (83) $[\text{M}^+-\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5]$, 374 (100) $[\text{389}-\text{CH}_3]$, 372 (24), 346 (13) $[\text{374}-\text{CO}]$, 332 (20) $[\text{389}-\text{C}(\text{CH}_3)_3]$, 305 (12), 43 (40) $[\text{CH}_3\text{CO}^+]$.

10.4.1.8 Umsetzungen des Carbanions von Malonsäurediethylester (24g)

2-[(3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)-p-tolylmethyl]-malonsäurediethylester (**34a**)

(RLU131)

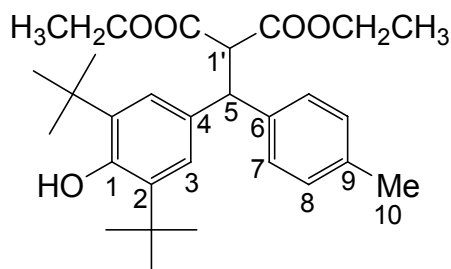
Ansatz:

308 mg (1.00 mmol) 2,6-Di-tert-butyl-4-(4-methylbenzyliden)-cyclohexa-2,5-dienon (**20a**),
gelöst in 10 ml wasserfreiem Dichlormethan

397 mg (2.00 mmol) Kaliumsalz von Malonsäurediethylester (**24g-K⁺**), gelöst in 50 ml wasserfreiem DMSO

Reaktionszeit 1 h

Aufarbeitung: Das Rohprodukt wird durch Säulenchromatographie an Kieselgel mit Dichlormethan aufgetrennt. Es werden 278 mg (59%) **34a** als farbloser Feststoff mit einem Schmp. von 86-87 °C erhalten.



¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 0.94, 1.03 (2 t, J = 7.1 Hz, 6 H, OCH₂CH₃), 1.38 (s, 18 H, C(CH₃)₃), 2.26 (s, 3 H, 10-H), 3.91-4.03 (m, 4 H, OCH₂CH₃), 4.25 (d, J = 12.2 Hz, 1 H, 5-H/1'-H), 4.60 (d, J = 12.2 Hz, 1H, 5-H/1'H), 5.02 (s, OH), 7.04-7.07 (m, 2 H, 8-H), 7.19 (s, 2 H, 3-H), 7.19-7.21 (m, 2 H, 7-H).

¹³C-NMR (75.5 MHz, CDCl₃): δ = 13.68, 13.74 (2 q, OCH₂CH₃), 20.91 (q, C-10), 30.22 (q, C(CH₃)₃), 34.24 (s, C(CH₃)₃), 51.08 (d, C-5), 58.17 (d, C-1'), 61.13, 61.26 (2 t, OCH₂CH₃), 124.30 (d, C-3), 127.48 (d, C-8), 129.11 (d, C-7), 131.84, 135.58, 136.01, 139.00 (4 s, Ar), 152.43 (s, C-1), 167.83, 167.89 (2 s, COO).

MS (70 eV), m/z (%): 468 (21) [M⁺], 423 (1), 411 (3), 309 (100) [M⁺-CH₃CH₂COOCHCOOCH₂CH₃], 293 (6), 251 (1), 167 (1), 145 (1), 57 (1).

C₂₉H₄₀O₅ (468.62)

Ber. C 74.33 H 8.60

Gef. C 74.61 H 8.60

2-[(3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)-4-(4-methoxyphenyl)-methyl]-malonsäurediethylester
(**34b**)

(RLU125)

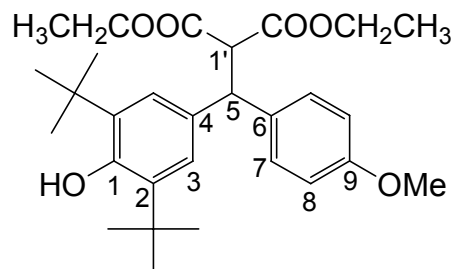
Ansatz:

308 mg (0.950 mmol) 2,6-Di-tert-butyl-4-(4-methoxybenzyliden)-cyclohexa-2,5-dienon
(**20b**), gelöst in 10 ml wasserfreiem Dichlormethan

402 mg (1.00 mmol) Tetra-n-butylammoniumdiethylmalonat (**24g-NBu₄⁺**), gelöst in 50 ml wasserfreiem DMSO

Reaktionszeit: 1h

Aufarbeitung: Das als Rohprodukt erhaltene schwach gelb gefärbte Öl wird durch Säulen-
chromatographie an Kieselgel mit Dichlormethan aufgetrennt. Es werden 396 mg (86 %) **34b**
als farbloses Öl erhalten.



¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 0.94, 1.03 (2 t, J = 7.1 Hz, 6 H, OCH₂CH₃), 1.38 (s, 18 H, C(CH₃)₃), 3.73 (s, 3 H, OCH₃), 3.92-4.03 (m, 4 H, OCH₂CH₃), 4.22 (d, J = 12.2 Hz, 5-H/1'-H), 4.60 (d, J = 12.2 Hz, 1 H, 5-H/1'-H), 5.03 (s, 1H, OH), 6.78-6.80 (m, 2 H, 8-H), 7.06 (s, 2 H, 3-H), 7.21-7.24 (m, 2 H, 7-H).

¹³C-NMR (75.5 MHz, CDCl₃): δ = 13.67, 13.77 (2 q, OCH₂CH₃), 29.61, 30.20 (2 q, C(CH₃)₃), 34.23 (s, C(CH₃)₃), 50.63 (d, C-5), 55.08 (q, OCH₃), 58.33 (d, C-1'), 61.13, 61.26 (2 t, OCH₂CH₃), 113.79 (d, C-8), 124.23 (d, C-3), 128.66 (d, C-7), 131.93, 134.14, 135.58 (3 s, Ar), 152.38 (s, C-1), 158.18 (s, C-9), 167.82 (COO).

2-[(3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)-4-(4-dimethylaminophenyl)-methyl]-malonsäure-diethylester (**34c**)

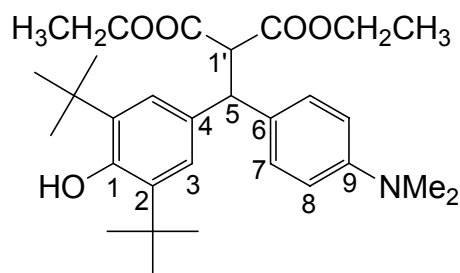
(slie26)

Ansatz:

338 mg (1.00 mmol) 2,6-Di-tert-butyl-4-(4-dimethylaminobenzyliden)-cyclohexa-2,5-dienon (**20c**), gelöst in 5 ml wasserfreiem Dichlormethan595 mg (3.00 mmol) Kaliumsalz von Malonsäurediethylester (**24g-K⁺**), gelöst in 5 ml wasserfreiem DMSO

Reaktionszeit: 1 h

Aufarbeitung: Das als Rohprodukt erhaltene farblose Öl wird in Pentan aufgenommen und bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ zur Kristallisation gebracht. Es werden 300 mg (60 %) **34c** als farblose Kristalle mit einem Schmp. von $93\text{-}94\text{ }^{\circ}\text{C}$ erhalten.



$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.93$, 1.04 (2 t, $J = 7.1$ Hz, 6 H, OCH_2CH_3), 1.38 (s, 18 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 2.87 (s, 6 H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), $3.89\text{-}4.05$ (m, 4 H, OCH_2CH_3), 4.22 (d, $J = 12.2$ Hz, 5-H/ $1'$ -H), 4.54 (d, $J = 12.2$ Hz, 1 H, 5-H/ $1'$ -H), 4.99 (s, 1 H, OH), $6.62\text{-}6.65$ (m, 2 H, 8-H), 7.07 (s, 2 H, 3-H), $7.16\text{-}7.19$ (m, 2 H, 7-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, CDCl_3): $\delta = 13.70$, 13.84 (2 q, OCH_2CH_3), 30.25 (q, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 34.24 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 40.61 (q, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 50.72 (d, C-5), 58.50 (d, C-1'), 61.06 , 61.21 (t, OCH_2CH_3), 112.74 (d, C-8), 125.25 (d, C-3), 128.30 (d, C-7), 130.04 , 132.37 , 135.45 , 149.34 (4 s, Ar), 152.28 (s, C-1), 167.99 , 168.03 (2 s, COO).

 $\text{C}_{30}\text{H}_{43}\text{NO}_5$ (497.67)

Ber. C 72.40 H 8.71 N 2.81

Gef. C 72.31 H 8.71 N 2.80

2-[(3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)-(2,3,6,7-tetrahydro-1H,5H-pyrido[3,2,1-ij]chinolin-9-yl)-methyl]-malonsäurediethylester (**34d**)

(RLU172)

Ansatz:

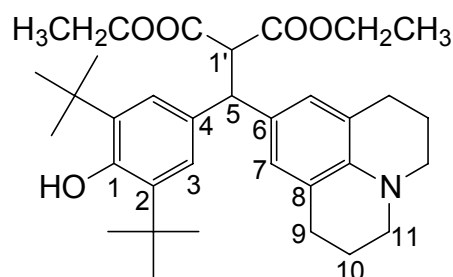
0.390 g (1.0 mmol) 2,6-Di-tert-butyl-4-(4-dimethylaminobenzyliden)-cyclohexa-2,5-dienon (**20c**), gelöst in 10 ml wasserfreiem Dichlormethan

0.991 g (5.0 mmol) Kaliumsalz von Malonsäurediethylester (**24g-K⁺**), gelöst in 10 ml wasserfreiem DMSO

Reaktionszeit: 2 h

Aufarbeitung:

Der überschüssige Malonsäurediethylester wird durch Kurzwegdestillation bei 80 °C (Badtemp.)/ 9×10^{-3} mbar entfernt und das verbleibende rot gefärbte Öl durch Flash-Chromatographie über Kieselgel mit Dichlormethan/n-Hexan (2:1) gereinigt. Man erhält 0.472 g (86 %) **34d** als rotes Öl.



¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 0.90, 1.07 (2 t, J = 6.7 Hz, 6 H, OCH₂CH₃), 1.39 (s, 18 H, C(CH₃)₃), 1.87-1.95 (m, 4 H, 10-H), 2.69 (t, J = 6.5 Hz, 4 H, 9-H), 3.04 (t, J = 5.5 Hz, 4 H, 11-H), 3.87-3.94, 4.00-4.07 (2 m, 4 H, OCH₂CH₃), 4.17 (d, J = 12.1 Hz, 1 H, 5-H/1'-H), 4.40 (d, J = 12.1 Hz, 1 H, 5-H/1'-H), 4.99 (s, 1 H, OH), 6.71 (s, 2 H, 7-H), 7.07 (s, 2 H, 3-H).

¹³C-NMR (75.5 MHz, CDCl₃): δ = 13.63, 13.80 (2 q, OCH₂CH₃), 22.12 (t, C-10), 27.60 (t, C-9), 30.22 (q, C(CH₃)₃), 34.21 (q, C(CH₃)₃), 49.95 (t, C-11), 50.92 (d, C-5), 58.54 (d, C-1'),

60.91, 61.06 (2 t, OCH₂CH₃), 121.33 (s, Ar), 124.30, 126.10 (2 d, Ar), 129.06, 132.50, 135.30 (3 s, Ar), 141.56 (s, C-9), 152.21 (s, C-1), 166.52, 167.99 (2 s, COO).

MS (70 eV), m/z (%): 549 (14) [M⁺], 492 (2), 403 (2), 390 (100) [M⁺-H₃CH₂OOCCHCOOCH₂CH₃], 374 (47), 332 (10), 305 (6), 291 (1), 200 (2), 186 (3), 133 (5), 115 (8), 88 (2).

C₃₄H₄₇NO₅ (549.74) Ber. C 74.28 H 8.62 N 2.55
 Gef. C 74.26 H 8.59 N 2.55

10.4.1.9 Umsetzungen des Carbanions von Nitroethan (24h)

2,6-Di-tert-butyl-4-(2-nitro-1-p-tolylpropyl)-phenol (35a)
(slie30)

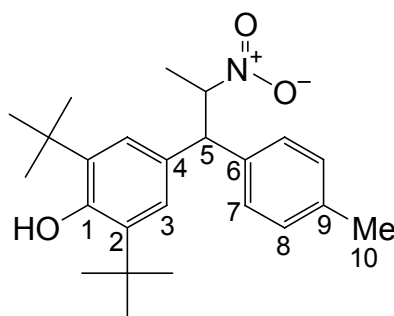
Ansatz:

308 mg (1.00 mmol) 2,6-Di-tert-butyl-4-(4-methylbenzyliden)-cyclohexa-2,5-dienon (**20a**),
gelöst in 10 ml wasserfreiem Dichlormethan

475 mg (1.50 mmol) Tetra-n-butylammoniumsalz von Nitroethan (**24h-NBu₄⁺**), gelöst in 5 ml
wasserfreiem DMSO

Reaktionszeit: 0.5 h

Aufarbeitung: Das als Rohprodukt erhaltene Öl wird in Pentan gelöst und anschließend bei
-20 °C zur Kristallisation gebracht. Es werden 80 mg (19 %) **35a** als schwach orange gefärbte
Kristalle erhalten.



$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): Diastereomerengemisch $\delta = 1.38, 1.40$ (s, 18 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.48 (d, $J = 6.5$ Hz, 3 H, CH_3CHNO_2), 2.27, 2.30 (2 s, 3 H, 10-H), 4.24, 4.27 (2 d, $J = 11.4$ u. 11.3 Hz, 1 H, 5-H), 5.05, 5.11 (2 s, 1 H, OH), 5.25-5.35 (m, 1 H, CH_3CHNO_2), 7.03, 7.07 (2 s, 2 H, 3-H), 7.07-7.14 (m, 2 H, 7-H), 7.19-7.23 (m, 2 H, 8-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, CDCl_3): $\delta = 19.32$ (q, CH_3CHNO_2), 20.97 (q, C-10), 30.24 (q, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 34.34 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 56.14 (d, C-5), 87.42 (d, CH_3CHNO_2), 123.84, 124.45 (2 d, C-3), 127.18, 127.91 (2 d, C-7), 129.67, 129.44 (2 d, C-8), 129.93, 130.41 (2 s, Ar), 135.82, 136.34 (2 s, Ar), 136.76 (s, Ar), 137.42 (s, Ar), 152.95 (s, C-1).

$\text{C}_{24}\text{H}_{33}\text{NO}_3$ (383.52)	Ber. C 75.16 H 8.67 N 3.65
	Gef. C 75.06 H 8.60 N 3.60

2,6-Di-tert-butyl-4-[1-(4-methoxyphenyl)-2-nitropropyl]-phenol (35b)
(RLU138)

Ansatz:

324 mg (1.00 mmol) 2,6-Di-tert-butyl-4-(4-methoxybenzyliden)-cyclohexa-2,5-dienon (**20b**),
gelöst in 15 ml wasserfreiem Dichlormethan

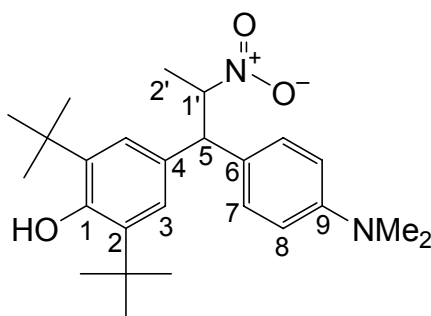
475 mg (1.50 mmol) Tetra-n-butylammoniumsalz von Nitroethan (**24h-NBu₄⁺**), gelöst in 30
ml wasserfreiem DMSO

Reaktionszeit: 0.5 h

Aufarbeitung: Das Rohprodukt wird aus Methanol umkristallisiert. Man erhält 220 mg (55 %) **35b** als farblose Kristalle mit einem Schmp. von 163-164 °C.

Aufarbeitung:

Das Rohprodukt wird aus Isopropanol umkristallisiert. Man erhält 0.179 g (43 %) **35c** als schwach rot gefärbter Feststoff.



$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): Diastereomergemisch (6:4) $\delta = 1.38, 1.40$ (2 s, 18 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.46 (d, $J = 6.5$ Hz, 3 H, 2'-H), 2.87, 2.90 (2 s, 6 H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 4.18, 4.20 (2 d, $J = 11.3$ Hz, 1 H, 5-H), 5.02, 5.08, (2 s, 1 H, OH), 5.22-5.34 (m, 1 H, 1'-H), 6.60-6.64, 6.64-6.68 (2 m 1 H, 8-H), 7.03, 7.07 (2 s, 2 H, 3-H), 7.10-7.14, 7.15-7.19 (2 m, 2 H, 7-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, CDCl_3): $\delta = 19.30, 19.33$ (2 q, CH_3CHNO_2), 30.25 (q, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 34.26, 34.20 (2 s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 40.42 (q, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 55.73 (d, C-5), 87.75 (d, CH_3CHNO_2), 112.70, 112.82 (2 d, C-8), 123.79, 124.38 (2 d, Ar), 127.74, 128.14 (2 s, Ar), 127.99, 128.69 (2 d, Ar), 130.52, 130.93 (2 s, Ar), 149.59 (s, C-9), 152.64, 152.74 (2 s, C-1).

10.4.2 Kinetische Messungen

10.4.2.1 Allgemeines

Die kinetischen Messungen wurden in einem thermostatisierten Reaktionsgefäß unter Stickstoff durchgeführt. Von den Chinonmethiden, den Salzen der Carbanionen ggf. unter Zusatz von 18-Krone-6 oder Kryptofix 222 und den korrespondierenden Säuren zu den Carbanionen wurden vor den kinetischen Messungen jeweils frische Maßlösungen in 5-50 ml Maßkolben durch Lösen in wasserfreiem Dimethylsulfoxid hergestellt. Das Volumen des Lösungsmittels in dem Reaktionsgefäß wurde vor jeder Messung durch Einwiegen bestimmt und anschließend mit einer Mikroliterspritze ein definiertes Volumen der Chinonmethid-Lösung sowie ggf. der korrespondierenden Säure zugegeben. Die Aufzeichnung der zeitlichen Änderung der

Absorption erfolgte unmittelbar nach Zugabe eines definierten Volumens der Carbanionen-Salz-Lösung. Die Geschwindigkeitskonstanten wurden durch Mittelwertbildung aus drei bis fünf Messungen mit unterschiedlichen Carbanionen-Konzentrationen bestimmt.

10.4.2.2 Reaktionen des Carbanions von Meldrumsäure (24a)

Tabelle 10.1. Kinetische Messungen der Reaktion von 2,6-Di-*tert*-butyl-4-(4-methylbenzyliden)-cyclohexa-2,5-dienon (**20a**) mit dem Kaliumsalz von Meldrums-Säure (**24a-K⁺**) mittels einer UV-spektroskopischen Messmethode bei 371 nm in DMSO bei 20 °C.

Nr.	[E] ₀ / mol L ⁻¹	[Nu] ₀ / mol L ⁻¹	[18-Krone-6]/ mol L ⁻¹	[CH-acide]/ mol L ⁻¹	Umsatz/ %	k ₂ / L mol ⁻¹ s ⁻¹
231-3	3.32 × 10 ⁻⁵	6.52 × 10 ⁻⁴	7.15 × 10 ⁻⁴	5.02 × 10 ⁻⁴	79	2.07 × 10 ⁻²
231-2	3.83 × 10 ⁻⁵	1.53 × 10 ⁻³	1.69 × 10 ⁻³	1.63 × 10 ⁻⁴	79	2.06 × 10 ⁻²
231-1	4.59 × 10 ⁻⁵	2.29 × 10 ⁻³	2.56 × 10 ⁻³	3.20 × 10 ⁻⁴	82	2.06 × 10 ⁻²
231-5	4.63 × 10 ⁻⁵	2.80 × 10 ⁻³	3.08 × 10 ⁻³	3.49 × 10 ⁻⁴	88	2.05 × 10 ⁻²

$$k_2 (20 \text{ °C}) = (2.06 \pm 0.01) \times 10^{-2} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Tabelle 10.2. Kinetische Messungen der Reaktion von 2,6-Di-*tert*-butyl-4-(4-methoxybenzyliden)-cyclohexa-2,5-dienon (**20b**) mit dem Kaliumsalz von Meldrums-Säure (**24a-K⁺**) mittels einer UV-spektroskopischen Messmethode bei 393 nm in DMSO bei 20 °C.

Nr.	[E] ₀ / mol L ⁻¹	[Nu] ₀ / mol L ⁻¹	[18-Krone-6]/ mol L ⁻¹	[CH-acide]/ mol L ⁻¹	Umsatz/ %	k ₂ / L mol ⁻¹ s ⁻¹
233-3	3.25 × 10 ⁻⁵	6.51 × 10 ⁻⁴	7.04 × 10 ⁻⁴	3.27 × 10 ⁻⁴	61	1.40 × 10 ⁻²
233-4	3.23 × 10 ⁻⁵	1.33 × 10 ⁻³	1.47 × 10 ⁻³	2.51 × 10 ⁻⁴	66	1.38 × 10 ⁻²
233-2	3.84 × 10 ⁻⁵	2.31 × 10 ⁻³	2.46 × 10 ⁻³	6.36 × 10 ⁻⁴	87	1.38 × 10 ⁻²
233-1	3.83 × 10 ⁻⁵	3.06 × 10 ⁻³	3.33 × 10 ⁻³	3.21 × 10 ⁻⁴	87	1.37 × 10 ⁻²

$$k_2 (20 \text{ °C}) = (1.38 \pm 0.01) \times 10^{-2} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

10.4.2.3 Reaktionen des Carbanions von Malonsäuredinitril (**24b**)

Tabelle 10.3. Kinetische Messungen der Reaktion von 2,6-Di-tert-butyl-4-(4-methylbenzyliden)-cyclohexa-2,5-dienon (**20a**) mit dem Kaliumsalz von Malonsäuredinitril (**24b-K⁺**) mittels einer UV-spektroskopischen Messmethode bei 371 nm in DMSO bei 20 °C.

Nr.	[E] ₀ / mol L ⁻¹	[Nu] ₀ / mol L ⁻¹	[18-Krone-6]/ mol L ⁻¹	[CH-acide]/ mol L ⁻¹	Umsatz/ %	k ₂ / L mol ⁻¹ s ⁻¹
128-1	4.93 × 10 ⁻⁵	4.96 × 10 ⁻⁴	7.53 × 10 ⁻⁴	-	97	2.16 × 10 ²
128-2	3.56 × 10 ⁻⁵	5.56 × 10 ⁻⁴	8.45 × 10 ⁻⁴	-	97	2.17 × 10 ²
128-3	4.27 × 10 ⁻⁵	8.19 × 10 ⁻⁴	1.24 × 10 ⁻³	-	94	2.17 × 10 ²
128-4	4.26 × 10 ⁻⁵	1.06 × 10 ⁻³	1.61 × 10 ⁻³	-	94	2.15 × 10 ²
128-5	5.48 × 10 ⁻⁵	1.63 × 10 ⁻³	2.48 × 10 ⁻³	-	93	2.15 × 10 ²

$$k_2 (20 \text{ °C}) = (2.16 \pm 0.01) \times 10^2 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Tabelle 10.4. Kinetische Messungen der Reaktion von 2,6-Di-tert-butyl-4-(4-methoxybenzyliden)-cyclohexa-2,5-dienon (**20b**) mit dem Kaliumsalz von Malonsäuredinitril (**24b-K⁺**) mittels einer UV-spektroskopischen Messmethode bei 393 nm in DMSO bei 20 °C.

Nr.	[E] ₀ / mol L ⁻¹	[Nu] ₀ / mol L ⁻¹	[18-Krone-6]/ mol L ⁻¹	[CH-acide]/ mol L ⁻¹	Umsatz/ %	k ₂ / L mol ⁻¹ s ⁻¹
124-1	4.96 × 10 ⁻⁵	4.84 × 10 ⁻⁴	7.12 × 10 ⁻⁴	-	89	1.40 × 10 ²
124-2	4.86 × 10 ⁻⁵	7.12 × 10 ⁻⁴	1.05 × 10 ⁻³	-	92	1.38 × 10 ²
124-3	5.52 × 10 ⁻⁵	9.17 × 10 ⁻⁴	1.35 × 10 ⁻³	-	95	1.39 × 10 ²
124-4	5.46 × 10 ⁻⁵	1.34 × 10 ⁻³	1.97 × 10 ⁻³	-	96	1.40 × 10 ²
124-5	6.08 × 10 ⁻⁵	1.74 × 10 ⁻³	2.56 × 10 ⁻³	-	93	1.40 × 10 ²

$$k_2 (20 \text{ °C}) = (1.39 \pm 0.01) \times 10^2 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Tabelle 10.5. Kinetische Messungen der Reaktion von 2,6-Di-tert-butyl-4-(4-dimethylamino-benzyliden)-cyclohexa-2,5-dienon (**20c**) mit dem Kaliumsalz von Malonsäuredinitril (**24b-K⁺**) mittels einer UV-spektroskopischen Messmethode bei 486 nm in DMSO bei 20 °C.

Nr.	[E] ₀ / mol L ⁻¹	[Nu] ₀ / mol L ⁻¹	[18-Krone-6]/ mol L ⁻¹	[CH-acide]/ mol L ⁻¹	Umsatz/ %	k ₂ / L mol ⁻¹ s ⁻¹
123-1	3.71 × 10 ⁻⁵	4.07 × 10 ⁻⁴	6.24 × 10 ⁻⁴	-	85	2.47 × 10 ¹
123-2	3.73 × 10 ⁻⁵	7.36 × 10 ⁻⁴	1.13 × 10 ⁻³	-	92	2.56 × 10 ¹
123-3	4.10 × 10 ⁻⁵	1.21 × 10 ⁻³	1.86 × 10 ⁻³	-	91	2.53 × 10 ¹
123-4	4.13 × 10 ⁻⁵	1.63 × 10 ⁻³	2.50 × 10 ⁻³	-	94	2.59 × 10 ¹
123-5	4.52 × 10 ⁻⁵	2.27 × 10 ⁻³	3.48 × 10 ⁻³	-	92	2.59 × 10 ¹

$$k_2 (20 \text{ °C}) = (2.55 \pm 0.05) \times 10^1 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Tabelle 10.6. Kinetische Messungen der Reaktion von 2,6-Di-tert-butyl-4-(2,3,6,7-tetrahydro-1H,5H-pyrido[3,2,1-ij]chinolin-9-ylmethyl)-cyclohexa-2,5-dienon (**20d**) mit dem Kaliumsalz von Malonsäuredinitril (**24b-K⁺**) mittels einer UV-spektroskopischen Messmethode bei 521 nm in DMSO bei 20 °C.

Nr.	[E] ₀ / mol L ⁻¹	[Nu] ₀ / mol L ⁻¹	[18-Krone-6]/ mol L ⁻¹	[CH-acide]/ mol L ⁻¹	Umsatz/ %	k ₂ / L mol ⁻¹ s ⁻¹
153-1	3.07 × 10 ⁻⁵	3.07 × 10 ⁻⁴	3.40 × 10 ⁻⁴	-	43	9.98
153-2	3.09 × 10 ⁻⁵	6.19 × 10 ⁻⁴	6.84 × 10 ⁻⁴	-	82	9.84
153-3	3.48 × 10 ⁻⁵	1.04 × 10 ⁻³	1.15 × 10 ⁻³	-	83	9.87
153-4	3.50 × 10 ⁻⁵	1.48 × 10 ⁻³	1.64 × 10 ⁻³	-	86	9.89
153-5	3.84 × 10 ⁻⁵	1.82 × 10 ⁻³	2.01 × 10 ⁻³	-	91	9.91

$$k_2 (20 \text{ °C}) = (9.90 \pm 0.05) \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

10.4.2.4 Reaktionen des Carbanions von Dimedon (24c)

Tabelle 10.7. Kinetische Messungen der Reaktion von 2,6-Di-tert-butyl-4-(4-methylbenzyliden)-cyclohexa-2,5-dienon (**20a**) mit dem Kaliumsalz von Dimedon (**24c-K⁺**) mittels einer UV-spektroskopischen Messmethode bei 371 nm in DMSO bei 20 °C.

Nr.	[E] ₀ / mol L ⁻¹	[Nu] ₀ / mol L ⁻¹	[18-Krone-6]/ mol L ⁻¹	[CH-acide]/ mol L ⁻¹	Umsatz/ %	k ₂ / L mol ⁻¹ s ⁻¹
225-1	3.09 × 10 ⁻⁵	3.23 × 10 ⁻⁴	3.42 × 10 ⁻⁴	3.29 × 10 ⁻⁴	92	1.95
225-2	3.14 × 10 ⁻⁵	3.28 × 10 ⁻⁴	3.48 × 10 ⁻⁴	3.34 × 10 ⁻⁴	92	1.97
225-6	3.10 × 10 ⁻⁵	6.08 × 10 ⁻⁴	6.44 × 10 ⁻⁴	1.65 × 10 ⁻⁴	92	1.96
225-5	3.73 × 10 ⁻⁵	1.10 × 10 ⁻³	1.16 × 10 ⁻³	1.65 × 10 ⁻⁴	93	1.95
225-4	3.66 × 10 ⁻⁵	1.44 × 10 ⁻³	1.52 × 10 ⁻³	3.25 × 10 ⁻⁴	94	2.00
225-3	4.16 × 10 ⁻⁵	2.04 × 10 ⁻³	2.16 × 10 ⁻³	4.15 × 10 ⁻⁴	92	1.92

$$k_2 (20 \text{ °C}) = (1.96 \pm 0.03) \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Tabelle 10.8. Kinetische Messungen der Reaktion von 2,6-Di-tert-butyl-4-(4-methoxybenzyliden)-cyclohexa-2,5-dienon (**20b**) mit dem Kaliumsalz von Dimedon (**24c-K⁺**) mittels einer UV-spektroskopischen Messmethode bei 393 nm in DMSO bei 20 °C.

Nr.	[E] ₀ / mol L ⁻¹	[Nu] ₀ / mol L ⁻¹	[18-Krone-6]/ mol L ⁻¹	[CH-acide]/ mol L ⁻¹	Umsatz/ %	k ₂ / L mol ⁻¹ s ⁻¹
226-5	3.15 × 10 ⁻⁵	3.33 × 10 ⁻⁴	3.53 × 10 ⁻⁴	1.67 × 10 ⁻⁴	76	1.25
226-4	3.14 × 10 ⁻⁵	6.16 × 10 ⁻⁴	6.59 × 10 ⁻⁴	1.66 × 10 ⁻⁴	91	1.26
226-3	3.77 × 10 ⁻⁵	1.11 × 10 ⁻³	1.19 × 10 ⁻³	3.33 × 10 ⁻⁴	92	1.27
226-2	3.72 × 10 ⁻⁵	1.46 × 10 ⁻³	1.56 × 10 ⁻³	1.64 × 10 ⁻⁴	92	1.27
226-1	4.15 × 10 ⁻⁵	2.04 × 10 ⁻³	2.18 × 10 ⁻³	3.30 × 10 ⁻⁴	91	1.25

$$k_2 (20 \text{ °C}) = (1.26 \pm 0.01) \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Tabelle 10.9. Kinetische Messungen der Reaktion von 2,6-Di-tert-butyl-4-(4-dimethylamino-benzyliden)-cyclohexa-2,5-dienon (**20c**) mit dem Kaliumsalz von Dimedon (**24c-K⁺**) mittels einer UV-spektroskopischen Messmethode bei 486 nm in DMSO bei 20 °C.

Nr.	[E] ₀ / mol L ⁻¹	[Nu] ₀ / mol L ⁻¹	[18-Krone-6]/ mol L ⁻¹	[CH-acide]/ mol L ⁻¹	Umsatz/ %	k ₂ / L mol ⁻¹ s ⁻¹
227-5	3.10 × 10 ⁻⁵	3.23 × 10 ⁻⁴	3.89 × 10 ⁻⁴	1.65 × 10 ⁻⁴	80	1.79 × 10 ⁻¹
227-4	3.11 × 10 ⁻⁵	6.10 × 10 ⁻⁴	6.81 × 10 ⁻⁴	3.31 × 10 ⁻⁴	92	1.94 × 10 ⁻¹
227-3	3.59 × 10 ⁻⁵	1.05 × 10 ⁻³	1.18 × 10 ⁻³	1.65 × 10 ⁻⁴	91	1.83 × 10 ⁻¹
227-2	3.61 × 10 ⁻⁵	1.47 × 10 ⁻³	1.64 × 10 ⁻³	1.66 × 10 ⁻⁴	93	1.81 × 10 ⁻¹
227-1	4.08 × 10 ⁻⁵	2.03 × 10 ⁻³	2.26 × 10 ⁻³	3.30 × 10 ⁻⁴	94	1.97 × 10 ⁻¹

$$k_2 (20 \text{ °C}) = (1.87 \pm 0.08) \times 10^{-1} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Tabelle 10.10. Kinetische Messungen der Reaktion von 2,6-Di-tert-butyl-4-(2,3,6,7-tetrahydro-1H,5H-pyrido[3,2,1-ij]chinolin-9-ylmethyl)-cyclohexa-2,5-dienon (**20d**) mit dem Kaliumsalz von Dimedon (**24c-K⁺**) mittels einer UV-spektroskopischen Messmethode bei 521 nm in DMSO bei 20 °C.

Nr.	[E] ₀ / mol L ⁻¹	[Nu] ₀ / mol L ⁻¹	[18-Krone-6]/ mol L ⁻¹	[CH-acide]/ mol L ⁻¹	Umsatz/ %	k ₂ / L mol ⁻¹ s ⁻¹
229-6	2.65 × 10 ⁻⁵	4.84 × 10 ⁻⁴	5.30 × 10 ⁻⁴	8.03 × 10 ⁻⁴	75	8.14 × 10 ⁻²
229-5	2.66 × 10 ⁻⁵	9.10 × 10 ⁻⁴	9.88 × 10 ⁻⁴	4.08 × 10 ⁻⁴	75	8.30 × 10 ⁻²
229-3	2.88 × 10 ⁻⁵	1.35 × 10 ⁻³	1.49 × 10 ⁻³	4.10 × 10 ⁻⁴	76	7.91 × 10 ⁻²
229-1	3.17 × 10 ⁻⁵	2.16 × 10 ⁻³	2.47 × 10 ⁻³	8.28 × 10 ⁻⁴	80	8.25 × 10 ⁻²

$$k_2 (20 \text{ °C}) = (8.15 \pm 0.17) \times 10^{-2} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

10.4.2.5 Reaktionen des Carbanions von Cyanessigsäureethylester (24d)

Tabelle 10.11. Kinetische Messungen der Reaktion von 2,6-Di-tert-butyl-4-(4-methylbenzyliden)-cyclohexa-2,5-dienon (**20a**) mit dem Kaliumsalz von Cyanessigsäureethylester (**24d-K⁺**) mittels einer UV-spektroskopischen Messmethode bei 370 nm in DMSO bei 20 °C (ohne Zusatz von 18-Krone-6).

Nr.	[E] ₀ / mol L ⁻¹	[Nu] ₀ / mol L ⁻¹	[18-Krone-6]/ mol L ⁻¹	[CH-acide]/ mol L ⁻¹	Umsatz/ %	k ₂ / L mol ⁻¹ s ⁻¹
145-1	2.98 × 10 ⁻⁵	2.85 × 10 ⁻⁴	-	-	87	3.42 × 10 ²
145-3	3.57 × 10 ⁻⁵	5.69 × 10 ⁻⁴	-	-	86	3.24 × 10 ²
145-4	3.56 × 10 ⁻⁵	7.28 × 10 ⁻⁴	-	-	87	3.34 × 10 ²
145-5	4.17 × 10 ⁻⁵	1.06 × 10 ⁻³	-	-	88	3.41 × 10 ²

$$k_2 (20 \text{ °C}) = (3.35 \pm 0.08) \times 10^2 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Tabelle 10.12. Kinetische Messungen der Reaktion von 2,6-Di-tert-butyl-4-(4-methylbenzyliden)-cyclohexa-2,5-dienon (**20a**) mit dem Kaliumsalz von Cyanessigsäureethylester (**24d-K⁺**) mittels einer UV-spektroskopischen Messmethode bei 370 nm in DMSO bei 20 °C (mit Zusatz von 1.1 Äquivalenten 18-Krone-6).

Nr.	[E] ₀ / mol L ⁻¹	[Nu] ₀ / mol L ⁻¹	[18-Krone-6]/ mol L ⁻¹	[CH-acide]/ mol L ⁻¹	Umsatz/ %	k ₂ / L mol ⁻¹ s ⁻¹
146-2	2.86 × 10 ⁻⁵	3.16 × 10 ⁻⁴	3.62 × 10 ⁻⁴	-	85	3.14 × 10 ²
146-3	3.55 × 10 ⁻⁵	5.73 × 10 ⁻⁴	6.57 × 10 ⁻⁵	-	90	3.21 × 10 ²
146-4	3.54 × 10 ⁻⁵	7.34 × 10 ⁻⁴	8.41 × 10 ⁻⁴	-	86	3.30 × 10 ²
146-5	4.13 × 10 ⁻⁵	1.06 × 10 ⁻³	1.22 × 10 ⁻³	-	90	3.34 × 10 ²

$$k_2 (20 \text{ °C}) = (3.25 \pm 0.09) \times 10^2 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Tabelle 10.13. Kinetische Messungen der Reaktion von 2,6-Di-tert-butyl-4-(4-methylbenzyliden)-cyclohexa-2,5-dienon (**20a**) mit dem Kaliumsalz von Cyanessigsäureethylester (**24d-K⁺**) mittels einer UV-spektroskopischen Messmethode bei 370 nm in DMSO bei 20 °C (mit Zusatz von 1.1 Äquivalenten Kryptofix 222).

Nr.	[E] ₀ / mol L ⁻¹	[Nu] ₀ / mol L ⁻¹	[Kryptofix222]/ mol L ⁻¹	[CH-acide]/ mol L ⁻¹	Umsatz/ %	k ₂ / L mol ⁻¹ s ⁻¹
147-6	2.87 × 10 ⁻⁵	3.12 × 10 ⁻⁴	3.44 × 10 ⁻⁴	-	81	3.22 × 10 ²
147-7	3.55 × 10 ⁻⁵	5.63 × 10 ⁻⁴	6.22 × 10 ⁻⁴	-	89	3.23 × 10 ²
147-4	3.58 × 10 ⁻⁵	7.29 × 10 ⁻⁴	8.06 × 10 ⁻⁴	-	84	3.36 × 10 ²
147-5	4.29 × 10 ⁻⁵	1.08 × 10 ⁻³	1.20 × 10 ⁻³	-	86	3.34 × 10 ²

$$k_2 (20 \text{ °C}) = (3.29 \pm 0.07) \times 10^2 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Tabelle 10.14. Kinetische Messungen der Reaktion von 2,6-Di-tert-butyl-4-(4-methylbenzyliden)-cyclohexa-2,5-dienon (**20a**) mit dem Tetra-n-butylammoniumsalz (**24d-NBu₄⁺**) von Malonsäurediethylester mittels einer UV-spektroskopischen Messmethode bei 371 nm in DMSO bei 20 °C.

Nr.	[E] ₀ / mol L ⁻¹	[Nu] ₀ / mol L ⁻¹	[18-Krone-6]/ mol L ⁻¹	[CH-acide]/ mol L ⁻¹	Umsatz/ %	k ₂ / L mol ⁻¹ s ⁻¹
129-1	3.65 × 10 ⁻⁵	2.03 × 10 ⁻⁴	-	-	91	3.40 × 10 ²
129-2	3.64 × 10 ⁻⁵	3.65 × 10 ⁻⁴	-	-	96	3.50 × 10 ²
129-3	4.21 × 10 ⁻⁵	6.43 × 10 ⁻⁴	-	-	97	3.52 × 10 ²
129-4	4.24 × 10 ⁻⁵	8.10 × 10 ⁻⁴	-	-	92	3.52 × 10 ²
129-5	4.79 × 10 ⁻⁵	1.20 × 10 ⁻³	-	-	87	3.54 × 10 ²

$$k_2 (20 \text{ °C}) = (3.49 \pm 0.05) \times 10^2 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Tabelle 10.15. Kinetische Messungen der Reaktion von 2,6-Di-tert-butyl-4-(4-methoxybenzyliden)-cyclohexa-2,5-dienon (**20b**) mit dem Tetra-n-butylammoniumsalz von Cyansigsäureethylester (**24d-NBu₄⁺**) mittels einer UV-spektroskopischen Messmethode bei 393 nm in DMSO bei 20 °C.

Nr.	[E] ₀ / mol L ⁻¹	[Nu] ₀ / mol L ⁻¹	[18-Krone-6]/ mol L ⁻¹	[CH-acide]/ mol L ⁻¹	Umsatz/ %	k ₂ / L mol ⁻¹ s ⁻¹
104-2	5.18 × 10 ⁻⁵	2.95 × 10 ⁻⁴	-	-	81	2.19 × 10 ²
104-1	6.17 × 10 ⁻⁵	3.34 × 10 ⁻⁴	-	-	82	2.08 × 10 ²
104-3	5.20 × 10 ⁻⁵	4.22 × 10 ⁻⁴	-	-	89	2.13 × 10 ²
104-4	6.27 × 10 ⁻⁵	6.36 × 10 ⁻⁴	-	-	90	2.11 × 10 ²
104-5	6.15 × 10 ⁻⁵	9.13 × 10 ⁻⁴	-	-	90	2.14 × 10 ²
104-6	6.76 × 10 ⁻⁵	1.34 × 10 ⁻³	-	-	89	2.13 × 10 ²

$$k_2 (20 \text{ °C}) = (2.13 \pm 0.04) \times 10^2 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Tabelle 10.16. Kinetische Messungen der Reaktion von 2,6-Di-tert-butyl-4-(4-dimethylamino-benzyliden)-cyclohexa-2,5-dienon (**20c**) mit dem Tetra-n-butylammoniumsalz von Cyansigsäureethylester (**24d-NBu₄⁺**) mittels einer UV-spektroskopischen Messmethode bei 486 nm in DMSO bei 20 °C.

Nr.	[E] ₀ / mol L ⁻¹	[Nu] ₀ / mol L ⁻¹	[18-Krone-6]/ mol L ⁻¹	[CH-acide]/ mol L ⁻¹	Umsatz/ %	k ₂ / L mol ⁻¹ s ⁻¹
120-1	3.59 × 10 ⁻⁵	3.71 × 10 ⁻⁴	-	-	90	3.32 × 10 ¹
120-2	3.58 × 10 ⁻⁵	5.75 × 10 ⁻⁴	-	-	89	3.43 × 10 ¹
120-3	4.01 × 10 ⁻⁵	8.28 × 10 ⁻⁴	-	-	93	3.37 × 10 ¹
120-4	4.39 × 10 ⁻⁵	1.16 × 10 ⁻³	-	-	92	3.41 × 10 ¹
120-5	4.74 × 10 ⁻⁵	1.43 × 10 ⁻³	-	-	90	3.40 × 10 ¹

$$k_2 (20 \text{ °C}) = (3.39 \pm 0.04) \times 10^1 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Tabelle 10.17. Kinetische Messungen der Reaktion von 2,6-Di-tert-butyl-4-(2,3,6,7-tetrahydro-1H,5H-pyrido[3,2,1-ij]chinolin-9-ylmethyl)-cyclohexa-2,5-dienon (**20d**) mit dem Tetra-n-butylammoniumsalz von Cyanessigsäureethylester (**24d-NBu₄⁺**) mittels einer UV-spektroskopischen Messmethode bei 520 nm in DMSO bei 20 °C.

Nr.	[E] ₀ / mol L ⁻¹	[Nu] ₀ / mol L ⁻¹	[18-Krone-6]/ mol L ⁻¹	[CH-acide]/ mol L ⁻¹	Umsatz/ %	k ₂ / L mol ⁻¹ s ⁻¹
134-1	3.21 × 10 ⁻⁵	3.03 × 10 ⁻⁴	-	-	62	1.44 × 10 ¹
134-3	5.01 × 10 ⁻⁵	7.58 × 10 ⁻⁴	-	-	70	1.39 × 10 ¹
134-2	6.98 × 10 ⁻⁵	1.51 × 10 ⁻³	-	-	84	1.43 × 10 ¹
134-4	7.90 × 10 ⁻⁵	2.11 × 10 ⁻³	-	-	90	1.42 × 10 ¹
134-5	8.93 × 10 ⁻⁵	2.81 × 10 ⁻³	-	-	90	1.45 × 10 ¹

$$k_2 (20 \text{ °C}) = (1.43 \pm 0.02) \times 10^1 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

10.4.2.6 Reaktionen des Carbanions von Acetylaceton (**24e**)

Tabelle 10.18. Kinetische Messungen der Reaktion von 2,6-Di-tert-butyl-4-(4-methylbenzyliden)-cyclohexa-2,5-dienon (**20a**) mit dem Kaliumsalz von Acetylaceton (**24e-K⁺**) mittels einer UV-spektroskopischen Messmethode bei 372 nm in DMSO bei 20 °C.

Nr.	[E] ₀ / mol L ⁻¹	[Nu] ₀ / mol L ⁻¹	[18-Krone-6]/ mol L ⁻¹	[CH-acide]/ mol L ⁻¹	Umsatz/ %	k ₂ / L mol ⁻¹ s ⁻¹
213-1	3.01 × 10 ⁻⁵	2.35 × 10 ⁻⁴	2.62 × 10 ⁻⁴	1.65 × 10 ⁻⁴	94	2.23 × 10 ¹
213-2	3.09 × 10 ⁻⁵	4.83 × 10 ⁻⁴	5.38 × 10 ⁻⁴	1.67 × 10 ⁻⁴	95	2.14 × 10 ¹
213-3	3.76 × 10 ⁻⁵	7.34 × 10 ⁻⁴	8.19 × 10 ⁻⁴	1.71 × 10 ⁻⁴	94	2.12 × 10 ¹
213-4	3.75 × 10 ⁻⁵	9.34 × 10 ⁻⁴	1.04 × 10 ⁻³	4.55 × 10 ⁻⁴	91	2.17 × 10 ¹
213-5	4.13 × 10 ⁻⁵	1.21 × 10 ⁻³	1.35 × 10 ⁻³	7.90 × 10 ⁻⁴	94	2.08 × 10 ¹

$$k_2 (20 \text{ °C}) = (2.15 \pm 0.06) \times 10^1 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Tabelle 10.19. Kinetische Messungen der Reaktion von 2,6-Di-tert-butyl-4-(4-methoxybenzyliden)-cyclohexa-2,5-dienon (**20b**) mit dem Kaliumsalz von Acetylaceton (**24e-K⁺**) mittels einer UV-spektroskopischen Messmethode bei 393 nm in DMSO bei 20 °C.

Nr.	[E] ₀ / mol L ⁻¹	[Nu] ₀ / mol L ⁻¹	[18-Krone-6]/ mol L ⁻¹	[CH-acide]/ mol L ⁻¹	Umsatz/ %	k ₂ / L mol ⁻¹ s ⁻¹
216-1	3.31 × 10 ⁻⁵	3.25 × 10 ⁻⁴	3.64 × 10 ⁻⁴	1.69 × 10 ⁻⁴	92	1.30 × 10 ¹
216-2	3.30 × 10 ⁻⁵	6.47 × 10 ⁻⁴	7.25 × 10 ⁻⁴	1.68 × 10 ⁻⁴	93	1.34 × 10 ¹
216-3	3.72 × 10 ⁻⁵	8.92 × 10 ⁻⁴	1.00 × 10 ⁻³	1.67 × 10 ⁻⁴	93	1.31 × 10 ¹
216-4	4.11 × 10 ⁻⁵	1.21 × 10 ⁻³	1.36 × 10 ⁻³	1.68 × 10 ⁻⁴	92	1.29 × 10 ¹
216-5	5.17 × 10 ⁻⁵	2.03 × 10 ⁻³	2.27 × 10 ⁻³	1.97 × 10 ⁻⁴	94	1.31 × 10 ¹

$$k_2 (20 \text{ °C}) = (1.31 \pm 0.02) \times 10^1 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Tabelle 10.20. Kinetische Messungen der Reaktion von 2,6-Di-tert-butyl-4-(4-dimethylaminobenzyliden)-cyclohexa-2,5-dienon (**20c**) mit dem Kaliumsalz von Acetylaceton (**24e-K⁺**) mittels einer UV-spektroskopischen Messmethode bei 486 nm in DMSO bei 20 °C.

Nr.	[E] ₀ / mol L ⁻¹	[Nu] ₀ / mol L ⁻¹	[18-Krone-6]/ mol L ⁻¹	[CH-acide]/ mol L ⁻¹	Umsatz/ %	k ₂ / L mol ⁻¹ s ⁻¹
214-1	3.18 × 10 ⁻⁵	3.27 × 10 ⁻⁴	3.61 × 10 ⁻⁴	8.52 × 10 ⁻⁴	92	1.98
214-2	3.15 × 10 ⁻⁵	6.47 × 10 ⁻⁴	7.15 × 10 ⁻⁴	1.26 × 10 ⁻³	92	2.01
214-3	3.54 × 10 ⁻⁵	1.09 × 10 ⁻³	1.21 × 10 ⁻³	8.42 × 10 ⁻⁴	92	1.95
214-4	3.56 × 10 ⁻⁵	1.46 × 10 ⁻³	1.62 × 10 ⁻³	8.47 × 10 ⁻³	92	1.97
214-5	3.90 × 10 ⁻⁵	2.00 × 10 ⁻³	2.22 × 10 ⁻³	4.18 × 10 ⁻⁴	88	1.95

$$k_2 (20 \text{ °C}) = (1.97 \pm 0.02) \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Tabelle 10.21. Kinetische Messungen der Reaktion von 2,6-Di-tert-butyl-4-(2,3,6,7-tetrahydro-1H,5H-pyrido[3,2,1-ij]chinolin-9-ylmethyl)-cyclohexa-2,5-dienon (**20d**) mit dem Kaliumsalz von Acetylaceton (**24e-K⁺**) mittels einer UV-spektroskopischen Messmethode bei 518 nm in DMSO bei 20 °C.

Nr.	[E] ₀ / mol L ⁻¹	[Nu] ₀ / mol L ⁻¹	[18-Krone-6]/ mol L ⁻¹	[CH-acide]/ mol L ⁻¹	Umsatz/ %	k ₂ / L mol ⁻¹ s ⁻¹
215-1	2.97 × 10 ⁻⁵	3.28 × 10 ⁻⁴	3.63 × 10 ⁻⁴	1.23 × 10 ⁻³	80	5.59 × 10 ⁻¹
215-3	3.22 × 10 ⁻⁵	9.70 × 10 ⁻⁴	1.07 × 10 ⁻³	1.21 × 10 ⁻³	80	5.61 × 10 ⁻¹
215-4	3.24 × 10 ⁻⁵	1.34 × 10 ⁻³	1.49 × 10 ⁻³	1.23 × 10 ⁻³	81	5.56 × 10 ⁻¹
215-5	3.26 × 10 ⁻⁵	1.72 × 10 ⁻³	1.90 × 10 ⁻³	8.23 × 10 ⁻⁴	78	5.53 × 10 ⁻¹

$$k_2 (20 \text{ °C}) = (5.57 \pm 0.04) \times 10^{-1} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

10.4.2.7 Reaktionen des Carbanions von Acetessigsäureethylester (**24f**)

Tabelle 10.22. Kinetische Messungen der Reaktion von 2,6-Di-tert-butyl-4-(4-methylbenzyliden)-cyclohexa-2,5-dienon (**20a**) mit dem Kaliumsalz von Acetessigester (**24f-K⁺**) mittels einer UV-spektroskopischen Messmethode bei 371 nm in DMSO bei 20 °C.

Nr.	[E] ₀ / mol L ⁻¹	[Nu] ₀ / mol L ⁻¹	[18-Krone-6]/ mol L ⁻¹	[CH-acide]/ mol L ⁻¹	Umsatz/ %	k ₂ / L mol ⁻¹ s ⁻¹
207-1	3.07 × 10 ⁻⁵	2.40 × 10 ⁻⁴	2.63 × 10 ⁻⁴	1.74 × 10 ⁻⁴	96	1.28 × 10 ²
207-2	3.07 × 10 ⁻⁵	4.81 × 10 ⁻⁴	5.27 × 10 ⁻⁴	1.74 × 10 ⁻⁴	93	1.28 × 10 ²
207-3	3.08 × 10 ⁻⁵	4.82 × 10 ⁻⁴	5.29 × 10 ⁻⁴	1.75 × 10 ⁻⁴	94	1.32 × 10 ²
207-4	3.88 × 10 ⁻⁵	7.19 × 10 ⁻⁴	7.88 × 10 ⁻⁴	1.74 × 10 ⁻⁴	95	1.29 × 10 ²
207-5	3.69 × 10 ⁻⁵	9.22 × 10 ⁻⁴	1.01 × 10 ⁻³	1.74 × 10 ⁻³	90	1.25 × 10 ²
207-6	4.09 × 10 ⁻⁵	1.20 × 10 ⁻³	1.31 × 10 ⁻³	1.74 × 10 ⁻⁴	91	1.24 × 10 ²

$$k_2 (20 \text{ °C}) = (1.28 \pm 0.03) \times 10^2 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Tabelle 10.23. Kinetische Messungen der Reaktion von 2,6-Di-tert-butyl-4-(4-methoxybenzyliden)-cyclohexa-2,5-dienon (**20b**) mit dem Kaliumsalz von Acetessigester (**24f-K⁺**) mittels einer UV-spektroskopischen Messmethode bei 393 nm in DMSO bei 20 °C.

Nr.	[E] ₀ / mol L ⁻¹	[Nu] ₀ / mol L ⁻¹	[18-Krone-6]/ mol L ⁻¹	[CH-acide]/ mol L ⁻¹	Umsatz/ %	k ₂ / L mol ⁻¹ s ⁻¹
208-1	3.24 × 10 ⁻⁵	2.44 × 10 ⁻⁴	2.81 × 10 ⁻⁴	4.94 × 10 ⁻⁴	93	8.17 × 10 ¹
208-2	3.50 × 10 ⁻⁵	4.95 × 10 ⁻⁴	5.68 × 10 ⁻⁴	5.00 × 10 ⁻⁴	94	8.18 × 10 ¹
208-3	4.35 × 10 ⁻⁵	8.19 × 10 ⁻⁴	9.41 × 10 ⁻⁴	4.97 × 10 ⁻⁴	93	7.97 × 10 ¹
208-4	4.33 × 10 ⁻⁵	9.79 × 10 ⁻⁴	1.13 × 10 ⁻³	4.95 × 10 ⁻⁴	93	7.91 × 10 ¹
208-5	5.36 × 10 ⁻⁵	1.53 × 10 ⁻³	1.76 × 10 ⁻³	6.53 × 10 ⁻⁴	92	7.66 × 10 ¹

$$k_2 (20 \text{ °C}) = (7.98 \pm 0.21) \times 10^1 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Tabelle 10.24. Kinetische Messungen der Reaktion von 2,6-Di-tert-butyl-4-(4-dimethylamino-benzyliden)-cyclohexa-2,5-dienon (**20c**) mit dem Kaliumsalz von Acetessigester (**24f-K⁺**) mittels einer UV-spektroskopischen Messmethode bei 486 nm in DMSO bei 20 °C.

Nr.	[E] ₀ / mol L ⁻¹	[Nu] ₀ / mol L ⁻¹	[18-Krone-6]/ mol L ⁻¹	[CH-acide]/ mol L ⁻¹	Umsatz/ %	k ₂ / L mol ⁻¹ s ⁻¹
204-1	4.20 × 10 ⁻⁵	4.16 × 10 ⁻⁴	4.47 × 10 ⁻⁴	8.50 × 10 ⁻⁴	86	9.65
204-2	4.23 × 10 ⁻⁵	8.38 × 10 ⁻⁴	8.99 × 10 ⁻⁴	1.71 × 10 ⁻³	94	11.0
204-3	3.81 × 10 ⁻⁵	1.26 × 10 ⁻³	1.35 × 10 ⁻³	2.57 × 10 ⁻³	93	11.1
204-4	3.76 × 10 ⁻⁵	1.66 × 10 ⁻³	1.77 × 10 ⁻³	3.38 × 10 ⁻³	93	10.8
204-5	3.80 × 10 ⁻⁵	1.67 × 10 ⁻³	1.79 × 10 ⁻³	3.42 × 10 ⁻³	93	10.8
204-6	3.99 × 10 ⁻⁵	2.08 × 10 ⁻³	2.23 × 10 ⁻³	4.25 × 10 ⁻³	93	11.0

$$k_2 (20 \text{ °C}) = (1.07 \pm 0.05) \times 10^1 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Tabelle 10.25. Kinetische Messungen der Reaktion von 2,6-Di-tert-butyl-4-(2,3,6,7-tetrahydro-1H,5H-pyrido[3,2,1-ij]chinolin-9-ylmethyl)-cyclohexa-2,5-dienon (**20d**) mit dem Kaliumsalz von Acetessigester (**24f-K⁺**) mittels einer UV-spektroskopischen Messmethode bei 518 nm in DMSO bei 20 °C.

Nr.	[E] ₀ / mol L ⁻¹	[Nu] ₀ / mol L ⁻¹	[18-Krone-6]/ mol L ⁻¹	[CH-acide]/ mol L ⁻¹	Umsatz/ %	k ₂ / L mol ⁻¹ s ⁻¹
205-1	1.89 × 10 ⁻⁵	2.41 × 10 ⁻⁴	2.75 × 10 ⁻⁴	5.02 × 10 ⁻⁴	84	3.48
205-2	1.88 × 10 ⁻⁵	4.79 × 10 ⁻⁴	5.48 × 10 ⁻⁴	9.99 × 10 ⁻⁴	95	3.53
205-3	2.01 × 10 ⁻⁵	7.21 × 10 ⁻⁴	8.23 × 10 ⁻⁴	1.00 × 10 ⁻³	94	3.45
205-4	2.00 × 10 ⁻⁵	8.98 × 10 ⁻⁴	1.03 × 10 ⁻³	9.98 × 10 ⁻⁴	91	3.55
205-5	2.12 × 10 ⁻⁵	1.19 × 10 ⁻³	1.34 × 10 ⁻³	1.12 × 10 ⁻³	92	3.59

$$k_2 (20 \text{ °C}) = (3.52 \pm 0.06) \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

10.4.2.8 Reaktionen des Carbanions von Malonsäurediethylester (**24g**)

Tabelle 10.26. Kinetische Messungen der Reaktion von 2,6-Di-tert-butyl-4-(4-methylbenzyliden)-cyclohexa-2,5-dienon (**20a**) mit dem Tetra-n-butylammoniumsalz von Malonsäurediethylester (**24g-NBu₄⁺**) mittels einer UV-spektroskopischen Messmethode bei 371 nm in DMSO bei 20 °C.

Nr.	[E] ₀ / mol L ⁻¹	[Nu] ₀ / mol L ⁻¹	[18-Krone-6]/ mol L ⁻¹	[CH-acide]/ mol L ⁻¹	Umsatz/ %	k ₂ / L mol ⁻¹ s ⁻¹
130-1	3.94 × 10 ⁻⁵	2.03 × 10 ⁻⁴	-	-	87	8.66 × 10 ²
130-2	3.99 × 10 ⁻⁵	3.69 × 10 ⁻⁴	-	-	92	8.58 × 10 ²
130-3	4.60 × 10 ⁻⁵	6.48 × 10 ⁻⁴	-	-	91	8.61 × 10 ²
130-4	4.61 × 10 ⁻⁵	8.13 × 10 ⁻⁴	-	-	87	8.76 × 10 ²
130-5	5.30 × 10 ⁻⁵	1.22 × 10 ⁻³	-	-	88	8.65 × 10 ²

$$k_2 (20 \text{ °C}) = (8.65 \pm 0.07) \times 10^2 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Tabelle 10.27. Kinetische Messungen der Reaktion von 2,6-Di-tert-butyl-4-(4-methoxybenzyliden)-cyclohexa-2,5-dienon (**20b**) mit dem Tetra-n-butylammoniumsalz von Malonsäurediethylester (**24g-NBu₄⁺**) mittels einer UV-spektroskopischen Messmethode bei 393 nm in DMSO bei 20 °C.

Nr.	[E] ₀ / mol L ⁻¹	[Nu] ₀ / mol L ⁻¹	[18-Krone-6]/ mol L ⁻¹	[CH-acide]/ mol L ⁻¹	Umsatz/ %	k ₂ / L mol ⁻¹ s ⁻¹
101-4	2.46 × 10 ⁻⁵	1.22 × 10 ⁻⁴	-	-	82	5.14 × 10 ²
101-1	4.11 × 10 ⁻⁵	2.04 × 10 ⁻⁴	-	-	69	5.27 × 10 ²
101-3	4.12 × 10 ⁻⁵	2.87 × 10 ⁻⁴	-	-	80	5.11 × 10 ²
101-5	3.27 × 10 ⁻⁵	3.25 × 10 ⁻⁴	-	-	88	5.17 × 10 ²

$$k_2 (20\text{ °C}) = (5.17 \pm 0.07) \times 10^2 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Tabelle 10.28. Kinetische Messungen der Reaktion von 2,6-Di-tert-butyl-4-(4-dimethylamino-benzyliden)-cyclohexa-2,5-dienon (**20c**) mit dem Tetra-n-butylammoniumsalz von Malonsäurediethylester (**24g-NBu₄⁺**) mittels einer UV-spektroskopischen Messmethode bei 486 nm in DMSO bei 20 °C.

Nr.	[E] ₀ / mol L ⁻¹	[Nu] ₀ / mol L ⁻¹	[18-Krone-6]/ mol L ⁻¹	[CH-acide]/ mol L ⁻¹	Umsatz/ %	k ₂ / L mol ⁻¹ s ⁻¹
118-1	4.98 × 10 ⁻⁵	4.99 × 10 ⁻⁴	-	-	76	6.89 × 10 ¹
118-2	3.71 × 10 ⁻⁵	5.79 × 10 ⁻⁴	-	-	80	6.89 × 10 ¹
118-3	4.17 × 10 ⁻⁵	8.36 × 10 ⁻⁴	-	-	90	6.90 × 10 ¹
118-4	4.14 × 10 ⁻⁵	1.08 × 10 ⁻³	-	-	86	7.08 × 10 ¹
118-5	5.02 × 10 ⁻⁵	1.51 × 10 ⁻³	-	-	82	7.18 × 10 ¹

$$k_2 (20\text{ °C}) = (6.99 \pm 0.13) \times 10^1 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Tabelle 10.29. Kinetische Messungen der Reaktion von 2,6-Di-tert-butyl-4-(2,3,6,7-tetrahydro-1H,5H-pyrido[3,2,1-ij]chinolin-9-ylmethyl)-cyclohexa-2,5-dienon (**20d**) mit dem Tetra-n-butylammoniumsalz von Malonsäurediethylester (**24g-NBu₄⁺**) mittels einer UV-spektroskopischen Messmethode bei 520 nm in DMSO bei 20 °C.

Nr.	[E] ₀ / mol L ⁻¹	[Nu] ₀ / mol L ⁻¹	[18-Krone-6]/ mol L ⁻¹	[CH-acide]/ mol L ⁻¹	Umsatz/ %	k ₂ / L mol ⁻¹ s ⁻¹
135-5	6.27 × 10 ⁻⁵	1.22 × 10 ⁻⁴	-	-	83	2.91 × 10 ¹
135-4	5.38 × 10 ⁻⁵	1.46 × 10 ⁻⁴	-	-	89	2.90 × 10 ¹
135-1	2.72 × 10 ⁻⁵	2.46 × 10 ⁻⁴	-	-	47	2.87 × 10 ¹
135-2	3.61 × 10 ⁻⁵	4.91 × 10 ⁻⁴	-	-	60	2.87 × 10 ¹
135-3	4.51 × 10 ⁻⁵	8.16 × 10 ⁻⁴	-	-	73	2.87 × 10 ¹

$$k_2 (20 \text{ °C}) = (2.89 \pm 0.02) \times 10^1 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

10.4.2.9 Reaktionen des Carbanions von Nitroethan (**24h**)

Tabelle 10.30. Kinetische Messungen der Reaktion von 2,6-Di-tert-butyl-4-(4-methoxybenzylidene)-cyclohexa-2,5-dienon (**20b**) mit dem Tetra-n-butylammoniumsalz von Nitroethan (**24h-NBu₄⁺**) mittels einer UV-spektroskopischen Messmethode bei 393 nm in DMSO bei 20 °C.

Nr.	[E] ₀ / mol L ⁻¹	[Nu] ₀ / mol L ⁻¹	[18-Krone-6]/ mol L ⁻¹	[CH-acide]/ mol L ⁻¹	Umsatz/ %	k ₂ / L mol ⁻¹ s ⁻¹
102-3	1.86 × 10 ⁻⁵	1.06 × 10 ⁻⁴	-	-	80	2.09 × 10 ³
102-2	2.48 × 10 ⁻⁵	1.22 × 10 ⁻⁴	-	-	84	2.04 × 10 ³
102-5	1.86 × 10 ⁻⁵	1.31 × 10 ⁻⁴	-	-	86	2.03 × 10 ³
102-1	3.74 × 10 ⁻⁵	1.65 × 10 ⁻⁴	-	-	85	2.13 × 10 ³
102-4	1.86 × 10 ⁻⁵	1.80 × 10 ⁻⁴	-	-	91	2.00 × 10 ³

$$k_2 (20 \text{ °C}) = (2.06 \pm 0.05) \times 10^3 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Tabelle 10.31. Kinetische Messungen der Reaktion von 2,6-Di-tert-butyl-4-(4-dimethylamino-benzyliden)-cyclohexa-2,5-dienon (**20c**) mit dem Tetra-n-butylammoniumsalz von Nitroethan (**24h-NBu₄⁺**) mittels einer UV-spektroskopischen Messmethode bei 486 nm in DMSO bei 20 °C.

Nr.	[E] ₀ / mol L ⁻¹	[Nu] ₀ / mol L ⁻¹	[18-Krone-6]/ mol L ⁻¹	[CH-acide]/ mol L ⁻¹	Umsatz/ %	k ₂ / L mol ⁻¹ s ⁻¹
119-2	1.80 × 10 ⁻⁵	2.06 × 10 ⁻⁴	-	-	80	4.06 × 10 ²
119-6	1.80 × 10 ⁻⁵	2.06 × 10 ⁻⁴	-	-	79	3.99 × 10 ²
119-3	1.99 × 10 ⁻⁵	3.29 × 10 ⁻⁴	-	-	88	4.16 × 10 ²
119-1	3.61 × 10 ⁻⁵	3.72 × 10 ⁻⁴	-	-	70	4.27 × 10 ²
119-4	2.01 × 10 ⁻⁵	4.14 × 10 ⁻⁴	-	-	86	4.11 × 10 ²

$$k_2 (20 \text{ °C}) = (4.12 \pm 0.10) \times 10^2 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Tabelle 10.32. Kinetische Messungen der Reaktion von 2,6-Di-tert-butyl-4-(2,3,6,7-tetrahydro-1H,5H-pyrido[3,2,1-ij]chinolin-9-ylmethylen)-cyclohexa-2,5-dienon (**20d**) mit dem Tetra-n-butylammoniumsalz von Nitroethan (**24h-NBu₄⁺**) mittels einer UV-spektroskopischen Messmethode bei 520 nm in DMSO bei 20 °C.

Nr.	[E] ₀ / mol L ⁻¹	[Nu] ₀ / mol L ⁻¹	[18-Krone-6]/ mol L ⁻¹	[CH-acide]/ mol L ⁻¹	Umsatz/ %	k ₂ / L mol ⁻¹ s ⁻¹
136-1	4.52 × 10 ⁻⁵	4.07 × 10 ⁻⁴	-	-	88	1.95 × 10 ²
136-2	4.52 × 10 ⁻⁵	5.08 × 10 ⁻⁴	-	-	90	2.06 × 10 ²
136-3	5.41 × 10 ⁻⁵	9.12 × 10 ⁻⁴	-	-	91	2.05 × 10 ²
136-4	5.40 × 10 ⁻⁵	1.21 × 10 ⁻³	-	-	88	2.00 × 10 ²
136-5	4.50 × 10 ⁻⁵	1.52 × 10 ⁻³	-	-	87	1.94 × 10 ²

$$k_2 (20 \text{ °C}) = (2.00 \pm 0.05) \times 10^2 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

10.5 Reaktionen des Carbanions von Malonsäurediethylester mit Benzylidenmalonsäurediethylestern

10.5.1 Präparative Umsetzungen

10.5.1.1 Allgemeine Vorschrift zur Umsetzung des Kaliumsalzes von Malonsäurediethylester mit Benzylidenmalonsäurediethylestern

4.00-7.50 mmol Kaliumsalz von Malonsäurediethylester (**24g-K⁺**) werden in 20 ml wasserfreiem DMSO gelöst und anschließend 2.00-2.50 mmol des Benzylidenmalonsäurediethylesters **7a-e** gelöst in 10 ml wasserfreiem DMSO unter Stickstoff zugetropft. Die Reaktionsmischung wird 5 h bei Raumtemp. gerührt und danach mit 25 ml Diethylether verdünnt. Unter Eiskühlung wird die Reaktionsmischung mit 50 ml Wasser versetzt und mit Essigsäure schwach angesäuert. Danach wird die Mischung 3 mal mit je 20 ml Diethylether extrahiert, die vereinigten organischen Phasen werden 3 mal mit je 20 ml Wasser gewaschen. und anschließend mit Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittel i. Vak. wird der Rückstand durch Kurzwegdestillation gereinigt.

10.5.1.2 Umsetzungen des Carbanions von Malonsäurediethylester (**24g**)

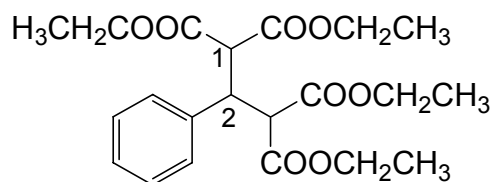
2,4-Bis-ethoxycarbonyl-3-phenylpentandisäurediethylester (**37a**)
(RLU29)

Ansatz:

0.62 g (2.5 mmol) Benzylidenmalonsäurediethylester (**7a**)

1.49 g (7.5 mmol) Kaliumsalz von Malonsäurediethylester (**24g-K⁺**)

Aufarbeitung: Man erhält 0.85 g (83 %) **37a** als farbloses Öl vom Sdp. 175-180 °C (Badtemp.)/ 9×10^{-3} mbar.



$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.99, 1.21$ (2 t, $J = 7.1$ Hz, 12 H, OCH_2CH_3), 3.91 (q, $J = 7.1$ Hz, 4 H, OCH_2CH_3), 4.07-4.21 (m, 7 H, 1-H, 2-H, OCH_2CH_3), 7.15-7.34 (m, 5 H, Ph).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, CDCl_3): $\delta = 13.7, 13.9$ (2 q, OCH_2CH_3), 44.0 (d, C-2), 55.3 (d, C-1), 61.3, 61.6 (2 t, OCH_2CH_3), 127.6, 128.0, 129.6 (3 d, Ar), 137.5 (s, C_{ipso}), 167.5, 168.0 (s, CO).

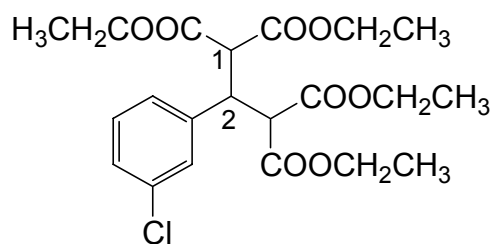
3-(3-Chlorphenyl)-2,4-bis-ethoxycarbonylpentandisäurediethylester (**37b**)
(slie24)

Ansatz:

0.250 g (1.50 mmol) 2-(3-Chlorbenzyliden)-malonsäurediethylester (**7b**)

0.600 g (3.00 mmol) Kaliumsalz von Malonsäurediethylester (**24g-K⁺**)

Aufarbeitung: Man erhält 0.310 g (47 %) **37b** als farbloses Öl vom Sdp. 250 °C (Badtemp.)/4 $\times 10^{-2}$ mbar.



$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.05, 1.23$ (2 t, $J = 7.1$ Hz, 12 H, OCH_2CH_3), 3.98 (q, $J = 7.1$ Hz, 4 H, OCH_2CH_3), 4.06-4.22 (m, 7 H, 1-H, 2-H, OCH_2CH_3), 7.18-7.35 (m, 4 H, ArH).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, CDCl_3): $\delta = 13.67, 13.85$ (2 q, OCH_2CH_3), 43.44 (d, C-2), 54.82 (d, C-1), 61.42, 61.74 (2 t, OCH_2CH_3), 127.74, 127.82, 129.23, 129.74 (4 d, Ar), 133.69, 139.33 (2 s, Ar), 167.28, 167.71 (2 s, CO).

^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum zeigen einen geringen Anteil (ca. 5 %) an Zersetzungsprodukten.

2,4-Bis-ethoxycarbonyl-3-p-tolylpentandisäurediethylester (**37d**)

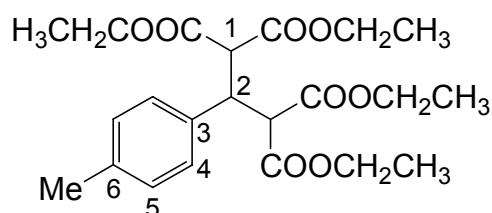
(slie23)

Ansatz:

0.220 g (1.50 mmol) 2-(4-Methylbenzyliden)-malonsäurediethylester (**7d**)

0.600 g (3.00 mmol) Kaliumsalz von Malonsäurediethylester (**24g-K⁺**)

Aufarbeitung: Es wurden 0.300 g (47 %) 2,4-Bisethoxycarbonyl-3-(4-methylphenyl)-pentandisäureethylester als farbloses Öl vom Sdp. 250 °C (Badtemp.)/ 4×10^{-2} mbar erhalten.



^1H -NMR (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.03, 1.23$ (2 t, $J = 7.1$ Hz, 12 H, OCH_2CH_3), 2.26 (s, 3 H, ArCH_3), 3.94 (q, $J = 7.1$ Hz, OCH_2CH_3), 4.05-4.22 (m, 7 H, 1-H, 2-H u. OCH_2CH_3), 7.02-7.05 (m, 2 H, 5-H), 7.17-7.19 (m, 2 H, 4-H).

^{13}C -NMR (75.5 MHz, CDCl_3): $\delta = 13.67, 13.87$ (2 q, OCH_2CH_3), 20.98 (q, CCH_3), 43.46 (d, C-2), 55.29 (d, C-1), 61.20, 61.55 (2 t, OCH_2CH_3), 128.65, 129.24 (2 d, Ar), 134.18, 137.10 (2 s, Ar), 167.52, 168.05 (2 s, CO).

^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum zeigen einen geringen Anteil (ca. 5 %) an Zersetzungsprodukten.

2,4-Bis-ethoxycarbonyl-3-(4-methoxyphenyl)-pentandisäurediethylester (**37e**)

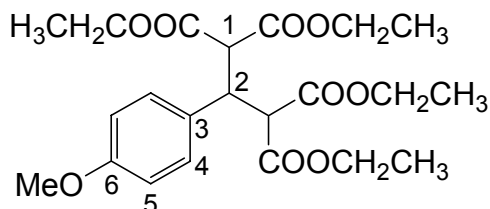
(RLU47)

Ansatz:

0.557 g (2.00 mmol) 2-(4-Methoxybenzyliden)-malonsäurediethylester (**7e**)

0.793 g (4.00 mmol) Kaliumsalz von Malonsäurediethylester (**24g-K⁺**)

Aufarbeitung: Es wurden 0.68 g (78 %) 2,4-Bisethoxycarbonyl-3-(4-methoxyphenyl)-pentandisäureethylester als farbloses Öl vom Sdp. 210-220 °C (Badtemp.)/ 1.3×10^{-2} mbar erhalten.



¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 1.04, 1.23 (2 t, J = 7.1 Hz, 12 H, OCH₂CH₃), 3.75 (s, 1 H, OCH₃), 3.95 (q, J = 7.1 Hz, 4 H, OCH₂CH₃), 4.04-4.18 (m, 7 H, 1-H, 2-H, OCH₂CH₃), 6.76-6.79 (m, 2 H, 5-H), 7.24-7.27 (m, 2 H, 4-H).

¹³C-NMR (75.5 MHz, CDCl₃): δ = 13.8, 13.9 (q, OCH₂CH₃), 43.2 (d, C-2), 55.1 (C-1/OCH₃), 55.3 (C-1/OCH₃), 61.3, 61.6 (t, OCH₂CH₃), 113.3 (d, C-5), 129.2 (s, C-3), 130.6 (d, C-4), 158.9 (s, C-6), 167.6, 168.1 (s, CO).

10.5.2 Kinetische Messungen

10.5.3 Allgemeines

Die Messungen wurden analog den Messungen für die Reaktionen der Carbanionen mit den Chinonmethiden in Kapitel 10.4.2 durchgeführt.

10.5.4 Reaktionen des Carbanions von Malonsäurediethylester (24g)

Tabelle 10.33. Kinetische Messungen der Reaktion des Kaliumsalzes von Malonsäurediethylester (**24g-K⁺**) mit Benzylidenmalonsäurediethylester (**7a**) unter Zusatz von 18-Krone-6 mittels einer UV-spektroskopischen Messmethode bei 303 nm in DMSO bei 20 °C.

Nr.	[E] ₀ / mol L ⁻¹	[Nu] ₀ / mol L ⁻¹	[18-Krone-6]/ mol L ⁻¹	Umsatz/ %	k ₂ / L mol ⁻¹ s ⁻¹
41-1	2.04 × 10 ⁻⁴	2.18 × 10 ⁻³	5.94 × 10 ⁻³	92	6.00 × 10 ⁻¹
40-3	1.97 × 10 ⁻⁴	5.15 × 10 ⁻³	8.15 × 10 ⁻³	91	5.90 × 10 ⁻¹
40-2	3.00 × 10 ⁻⁴	5.24 × 10 ⁻³	8.26 × 10 ⁻³	91	5.83 × 10 ⁻¹
40-4	1.98 × 10 ⁻⁴	6.83 × 10 ⁻³	1.10 × 10 ⁻²	94	5.79 × 10 ⁻¹

$$k_2 (20 \text{ °C}) = (5.88 \pm 0.09) \times 10^{-1} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Tabelle 10.34. Kinetische Messungen der Reaktion des Kaliumsalzes von Malonsäurediethylester (**24g-K⁺**) mit Benzylidenmalonsäurediethylester (**7a**) ohne Zusatz von 18-Krone-6 mittels einer UV-spektroskopischen Messmethode bei 303 nm in DMSO bei 20 °C zur Untersuchung des Einflusses von Ionenpaarung auf die Geschwindigkeitskonstante.

Nr.	[E] ₀ / mol L ⁻¹	[Nu] ₀ / mol L ⁻¹	[18-Krone-6]/ mol L ⁻¹	Umsatz/ %	k ₂ / L mol ⁻¹ s ⁻¹
32-10	3.11 × 10 ⁻⁴	3.16 × 10 ⁻³	-	94	4.47 × 10 ⁻¹
35-30	2.03 × 10 ⁻⁴	6.18 × 10 ⁻³	-	96	4.27 × 10 ⁻¹
32-20	3.08 × 10 ⁻⁴	6.27 × 10 ⁻³	-	96	4.18 × 10 ⁻¹
32-50	3.04 × 10 ⁻⁴	1.53 × 10 ⁻²	-	99	3.44 × 10 ⁻¹
35-60	4.00 × 10 ⁻⁴	2.44 × 10 ⁻²	-	95	3.09 × 10 ⁻¹
32-100	3.03 × 10 ⁻⁴	3.05 × 10 ⁻²	-	91	2.72 × 10 ⁻¹

Tabelle 10.35. Kinetische Messungen der Reaktion des Kaliumsalzes von Malonsäurediethylester (**24g-K⁺**) mit 2-(3-Chlorbenzyliden)-malonsäurediethylester (**7b**) unter Zusatz von 18-Krone-6 mittels einer UV-spektroskopischen Messmethode bei 303 nm in DMSO bei 20 °C.

Nr.	[E] ₀ / mol L ⁻¹	[Nu] ₀ / mol L ⁻¹	[18-Krone-6]/ mol L ⁻¹	Umsatz/ %	k ₂ / L mol ⁻¹ s ⁻¹
56-1	2.26 × 10 ⁻⁴	1.47 × 10 ⁻³	2.39 × 10 ⁻³	92	6.95
56-2	2.26 × 10 ⁻⁴	1.95 × 10 ⁻³	3.01 × 10 ⁻³	90	6.64
56-3	2.40 × 10 ⁻⁴	3.06 × 10 ⁻³	4.78 × 10 ⁻³	93	7.00
56-5	2.53 × 10 ⁻⁴	5.60 × 10 ⁻³	8.44 × 10 ⁻³	95	6.81

$$k_2 (20 \text{ °C}) = (6.72 \pm 0.31) \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Tabelle 10.36. Kinetische Messungen der Reaktion des Kaliumsalzes von Malonsäurediethylester (**24g-K⁺**) mit 2-(4-Cyanobenzyliden)-malonsäurediethylester (**7c**) unter Zusatz von 18-Krone-6 mittels einer UV-spektroskopischen Messmethode bei 300 nm in DMSO bei 20 °C.

Nr.	[E] ₀ / mol L ⁻¹	[Nu] ₀ / mol L ⁻¹	[18-Krone-6]/ mol L ⁻¹	Umsatz/ %	k ₂ / L mol ⁻¹ s ⁻¹
40-5	6.01 × 10 ⁻⁵	2.44 × 10 ⁻⁴	4.79 × 10 ⁻⁴	88	2.87 × 10 ¹
40-4	6.00 × 10 ⁻⁵	4.25 × 10 ⁻⁴	7.97 × 10 ⁻⁴	96	2.93 × 10 ¹
49-3	5.98 × 10 ⁻⁵	5.43 × 10 ⁻⁴	9.53 × 10 ⁻⁴	94	2.85 × 10 ¹
49-2	6.02 × 10 ⁻⁵	9.00 × 10 ⁻⁴	1.44 × 10 ⁻³	90	2.82 × 10 ¹
49-1	6.04 × 10 ⁻⁵	1.13 × 10 ⁻³	1.93 × 10 ⁻³	95	2.89 × 10 ¹

$$k_2 (20 \text{ °C}) = (2.87 \pm 0.04) \times 10^1 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Tabelle 10.37. Kinetische Messungen der Reaktion des Kaliumsalzes von Malonsäurediethylester (**24g-K⁺**) mit 2-(4-Methylbenzyliden)-malonsäurediethylester (**7d**) unter Zusatz von 18-Krone-6 mittels einer UV-spektroskopischen Messmethode bei 310 nm in DMSO bei 20 °C.

Nr.	[E] ₀ / mol L ⁻¹	[Nu] ₀ / mol L ⁻¹	[18-Krone-6]/ mol L ⁻¹	τ/ s
50-1	1.01 × 10 ⁻⁴	1.79 × 10 ⁻³	3.12 × 10 ⁻³	1245
50-2	9.90 × 10 ⁻⁴	2.52 × 10 ⁻³	4.83 × 10 ⁻³	1010
50-3	1.09 × 10 ⁻⁴	4.13 × 10 ⁻³	6.75 × 10 ⁻³	724
50-4	1.09 × 10 ⁻⁴	4.72 × 10 ⁻³	8.41 × 10 ⁻³	656
50-5	1.17 × 10 ⁻⁴	6.61 × 10 ⁻³	1.08 × 10 ⁻²	513

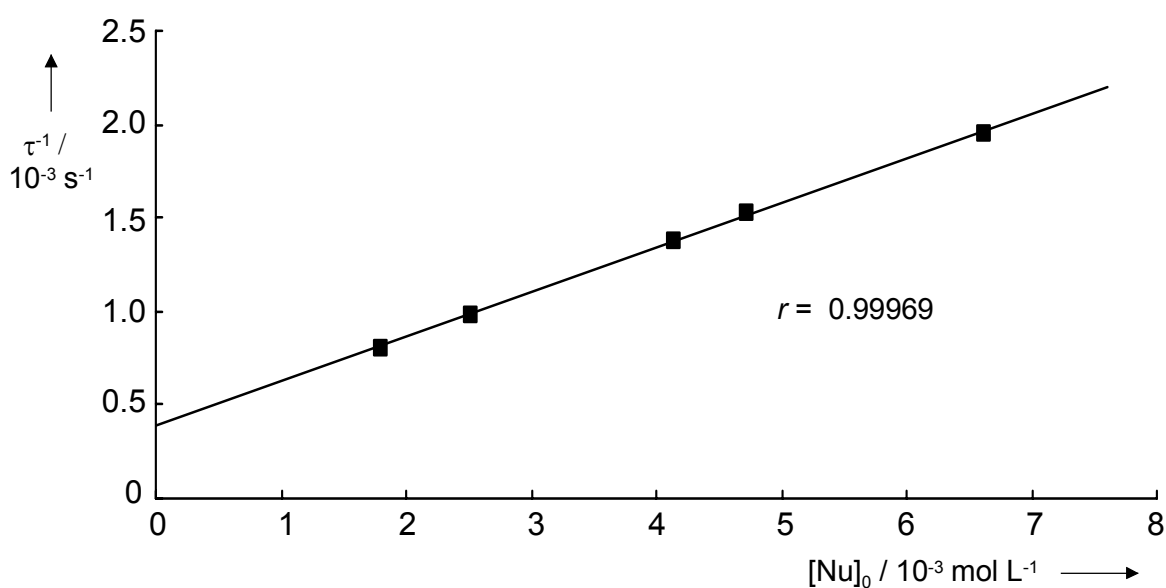


Abbildung 10.1. Auftragung der reziproken Relaxationszeit gegen die Konzentration von **24g-K⁺** für die Reaktion mit 2-(4-Methylbenzyliden)-malonsäurediethylester (**7d**)

$$\bar{k} (20 \text{ °C}) = 2.38 \times 10^{-1} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$\bar{k} (20 \text{ °C}) = 4 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$$

$$K (20 \text{ °C}) \approx 600 \text{ L mol}^{-1}$$

Tabelle 10.38. Kinetische Messungen der Reaktion des Kaliumsalzes von Malonsäurediethylester (**24g-K⁺**) 2-(4-Methoxybenzyliden)-malonsäurediethylester (**7e**) unter Zusatz von 18-Krone-6 mittels einer UV-spektroskopischen Messmethode bei 316 nm in DMSO bei 20 °C.

Nr.	[E] ₀ / mol L ⁻¹	[Nu] ₀ / mol L ⁻¹	[18-Krone-6]/ mol L ⁻¹	τ/ s
45-1	8.03 × 10 ⁻⁵	1.53 × 10 ⁻³	2.42 × 10 ⁻³	1377
45-2	9.88 × 10 ⁻⁵	3.98 × 10 ⁻³	6.03 × 10 ⁻³	924
45-3	9.86 × 10 ⁻⁵	5.51 × 10 ⁻³	8.87 × 10 ⁻³	759
45-4	9.63 × 10 ⁻⁵	7.42 × 10 ⁻³	1.18 × 10 ⁻²	634
45-5	9.56 × 10 ⁻⁵	9.24 × 10 ⁻³	1.46 × 10 ⁻²	552

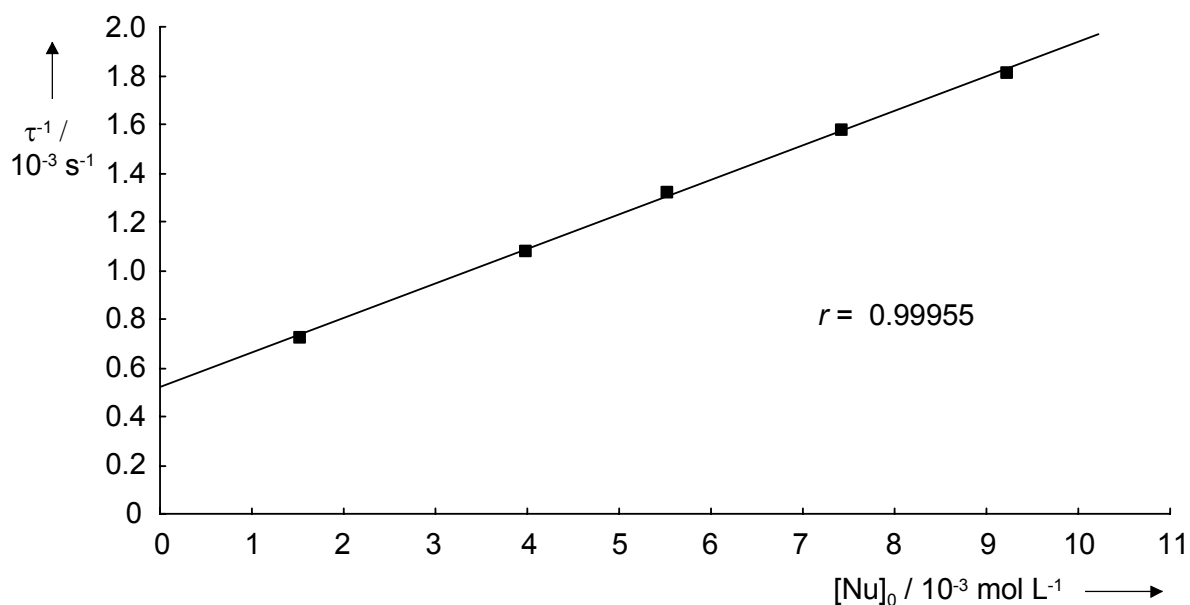


Abbildung 10.2. Auftragung der reziproken Relaxationszeit gegen die Konzentration von **24g-K⁺** für die Reaktion mit 2-(4-Methoxybenzyliden)-malonsäurediethylester (**7e**).

$$\bar{k} (20 \text{ °C}) = 1.42 \times 10^{-1} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$\bar{k} (20 \text{ °C}) = 5 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$$

$$K (20 \text{ °C}) \approx 300 \text{ L mol}^{-1}$$

10.6 Reaktionen der Carbanionen mit Benzhydrylkationen

10.6.1 Präparative Umsetzungen

10.6.1.1 Allgemeine Vorschrift zur Umsetzung der Carbanionen mit Benzhydrylkationen

Zu einer Lösung von 1.1-1.5 mmol des Kaliumsalzes der CH-aciden Verbindung in 5 ml wasserfreiem DMSO tropft man bei Raumtemp. eine Lösung von 1 mmol des Benzhydrylium-tetrafluoroborats gelöst in 3 ml wasserfreiem DMSO. Die Reaktionsmischung wird 10 min bei Raumtemp. gerührt und anschließend mit 30-50 ml Wasser versetzt. Der dabei entstehende fast farblose Niederschlag wird abfiltriert und ggf. zur Reinigung umkristallisiert.

10.6.1.2 Umsetzungen des Carbanions von Meldrumsäure (24a)

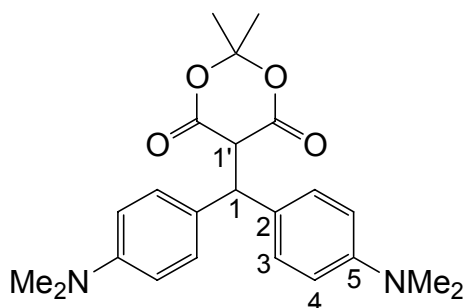
5-[Bis-(4-dimethylaminophenyl)-methyl]-2,2-dimethyl-[1,3]dioxan-4,6-dion (**38a**)
(slie21ii)

Ansatz:

186 mg (1.10 mmol) Kaliumsalz von Meldrumsäure (**24a-K⁺**)

341 mg (1.00 mmol) Bis(4-dimethylaminophenyl)-methylium-tetrafluoroborat (**2-BF₄⁻**)

Aufarbeitung: Nach Umkristallisation aus Cyclohexan werden 170 mg (43 %) **38a** als farblose Kristalle mit einem Schmelzbereich von 134-138 °C (Zers.) erhalten.



2.7 Hz, 1 H, 1'-H), 5.08 (d, $J = 2.5$ Hz, 1 H, 1-H), 6.50 (d, $^3J = 8.5$ Hz, 2 H, 4-H), 6.89 (d, $^4J = 1.7$ Hz, 2 H, 11-H), 7.02 (dd, $^3J = 8.4$ Hz, $^4J = 2.0$ Hz, 2 H, 3-H).

^{13}C -NMR (75.5 MHz, CDCl_3): $\delta = 22.19, 22.42$ (2 t, C-8), 27.78 (t, C-9), 27.95, 28.22 (2 q, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 39.03 (q, NCH_3), 48.69 (d, C-1'), 51.19 (t, C-7), 51.64 (d, C-1), 104.87 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 110.58 (d, C-4), 122.49 (s, C-2/C-10), 127.66 (d, C-3), 128.04 (s, C-2/C-10), 129.58 (d, C-11), 145.48 (s, C-5), 165.24 (s, COO).

$\text{C}_{27}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}_4$ (448.55) Ber. C 72.30 H 7.19 N 6.25

Gef. C 72.38 H 7.24 N 6.22

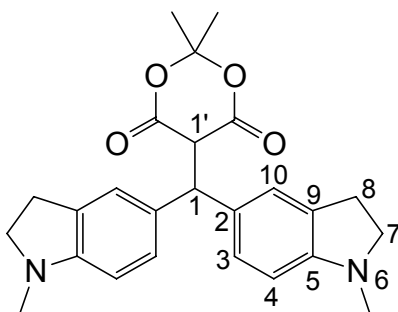
5-[Bis-(1-methyl-2,3-dihydro-1H-indol-5-yl)-methyl]-2,2-dimethyl-[1,3]dioxan-4,6-dion (**38c**)
(slie38)

Ansatz:

225 mg (1.20 mmol) Kaliumsalz von Meldrumsäure (**24a-K⁺**)

364 mg (1.00 mmol) Bis-(1-methyl-2,3-dihydro-1H-indol-5-yl)-methylum-tetrafluoroborat (**9-BF₄⁻**)

Aufarbeitung: Nach dem Filtrieren werden 340 mg (81 %) **38c** als grünlich gefärbtes feinkristallines Pulver mit einem Schmelzbereich von 142-145 °C (Zers.) erhalten.



^1H -NMR (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.45, 1.70$ (2 s, 6 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 2.73 (s, 6 H, NCH_3), 2.88 (t, $J = 8.1$ Hz, 4 H, 8-H), 3.27 (t, $J = 8.1$ Hz, 4 H, 7-H), 4.21 (d, $J = 2.7$ Hz, 1 H, 1'-H), 5.16 (d, $J = 1.8$ Hz, 1 H, 1-H), 6.38 (d, $J = 8.7$ Hz, 2 H, 4-H), 7.03-7.05 (m, 4 H, 3-H u. 10-H).

^{13}C -NMR (75.5 MHz, CDCl_3): $\delta = 27.94, 28.24$ (q, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 28.68 (t, C-8), 36.22 (q, NCH_3), 49.27 (d, C-1'), 51.75 (d, C-1), 56.19 (t, C-7), 104.93 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 106.57 (d, C-4), 125.25 (d, C-10), 128.06 (d, C-3), $130.02, 130.39$ (2 s, C-2 u. C-9), 152.23 (s, C-5), 165.25 (s, COO).

10.6.1.3 Umsetzungen des Carbanions von Dimedon (24c)

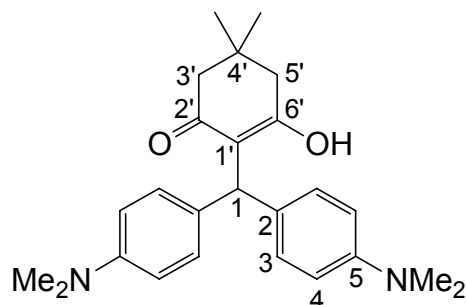
2-[Bis-(4-dimethylaminophenyl)-methyl]-3-hydroxy-5,5-dimethylcyclohex-2-enon (39a)
(slie22)

Ansatz:

98 mg (0.55 mmol) Kaliumsalz von Dimedon (**24c-K⁺**)

170 mg (0.50 mmol) Bis(4-dimethylaminophenyl)-methylum-tetrafluoroborat (**2-BF₄⁻**)

Aufarbeitung: Nach Umkristallisation werden 130 mg (66 %) **39a** als schwach violett gefärbte Nadeln mit einem Schmp. von 182-183 °C erhalten.



^1H -NMR (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.08$ (s, 6 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), $2.28, 2.32$ (2 s, 4 H, 3'-H u. 5'-H), 2.92 (s, 12 H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 5.62 (s, 1 H, 1-H), 6.24 (s, 1 H, OH), 6.68 - 6.70 (m, 2 H, 4-H), 7.09 - 7.12 (m, 4 H, 3-H).

^{13}C -NMR (75.5 MHz, CDCl_3): $\delta = 28.36$ (q, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 31.76 (s, C-4'), 40.63 (q, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 42.55 (d, C-1), 43.14 (t, C-5'), 50.60 (t, C-3'), 113.16 (d, C-4), 117.80 (s, C-1'), 129.29 (C-2 u. C-3), 149.42 (s, C-5), 170.07 (s, C-6'), 197.20 (s, CO).

Im ^{13}C -NMR-Spektrum fallen die Signale für C-2 und C-3 zusammen.

$\text{C}_{25}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}_4$ (516.67)

Ber. C 76.49 H 8.22 N 7.14

Gef. C 76.76 H 8.01 N 7.19

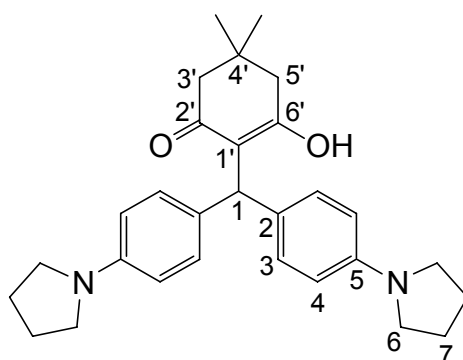
2-[Bis-(4-pyrrolidin-1-yl-phenyl)-methyl]-3-hydroxy-5,5-dimethylcyclohex-2-enon (39b)
(slie20)

Ansatz:

98 mg (0.55 mmol) Kaliumsalz von Dimedon (**24c-K⁺**)

196 mg (0.50 mmol) Bis(4-pyrrolidin-1-yl-phenyl)-methylum-tetrafluoroborat (**3-BF₄⁻**)

Aufarbeitung: Nach Umkristallisieren aus Cyclohexan werden 150 mg (67 %) **39b** als schwach violett gefärbten Feststoff mit einem Schmelzbereich von 130-135 °C (Zers.) erhalten.



¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 1.08 (s, 6 H, C(CH₃)₂), 1.95-2.00 (m, 8 H, 7-H), 2.30, 2.31 (2 s, 4 H, 3'-H u. 5'-H), 3.23-3.27 (m, 8 H, 6-H), 5.59 (s, 1 H, 1-H), 6.33 (br. s, 1 H, OH), 6.49-6.52 (m, 4 H, 4-H), 7.00-7.03 (m, 4 H, 3-H).

¹³C-NMR (75.5 MHz, CDCl₃): δ = 25.44 (t, C-7), 28.37 (q, C(CH₃)₂), 31.75 (s, C-4'), 42.63 (d, C-1), 43.12 (t, C-5'), 47.46 (2 t, C-6), 50.61 (t, C-3'), 112.05 (d, C-4), 118.00 (s, C-1'), 128.32 (s, C-2), 129.37 (d, C-3), 146.77 (s, C-5), 169.96 (s, C-6'), 197.14 (s, CO).

C₂₉H₃₆N₂O₂ (444.61)

Ber. C 78.34 H 8.16 N 6.30

Gef. C 78.31 H 8.32 N 6.18

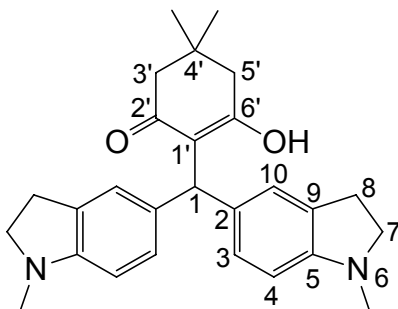
2-[Bis-(1-methyl-2,3-dihydro-1H-indol-5-yl)-methyl]-3-hydroxy-5,5-dimethylcyclohex-2-enon (39c)
(slie39)

Ansatz:

178 mg (1.20 mmol) Kaliumsalz von Dimedon (**24c-K⁺**)

364 mg (1.00 mmol) Bis-(1-methyl-2,3-dihydro-1H-indol-5-yl)-methylum-tetrafluoroborat (**9-BF₄⁻**)

Aufarbeitung: Nach dem Filtrieren werden 360 mg (86 %) **39c** als schwach blau gefärbter Feststoff mit einem Schmp. von 80-81 °C erhalten.



¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 1.08 (s, 6 H, C(CH₃)₂), 2.27, 2.32 (2 s, 4 H, 3'-H u. 5'-H), 2.73 (s, 6 H, NCH₃), 2.89 (t, J = 8.0 Hz, 4 H, 8-H), 3.28 (t, J = 8.0 Hz, 4 H, 7-H), 5.56 (s, 1 H, 1-H), 6.36 (s, 1 H, OH), 6.39 (d, ³J = 8.0 Hz, 2 H, 4-H), 6.83 (dd, ³J = 8.0 Hz, ⁴J = 1.8 Hz, 2 H, 3-H), 6.88 (s, 2 H, 10-H).

¹³C-NMR (75.5 MHz, CDCl₃): δ = 28.36 (q, C(CH₃)₂), 28.70 (t, C-8), 31.78 (s, C-4'), 36.24 (q, NCH₃), 43.15 (t, C-5'), 43.46 (d, C-1), 50.59 (t, C-3'), 56.18 (t, C-7), 107.18 (d, C-4), 118.03 (s, C-1'), 124.87 (d, C-10), 127.35 (d, C-3), 131.25, 131.34 (2 s, C-2 u. C-9), 152.30 (s, C-5), 170.06 (s, C-6'), 197.22 (s, CO).

10.6.1.4 Umsetzungen des Carbanions von Acetylaceton (**24e**)

3-[Bis-(4-pyrrolidin-1-yl-phenyl)-methyl]-pentan-2,4-dion (**40a**)

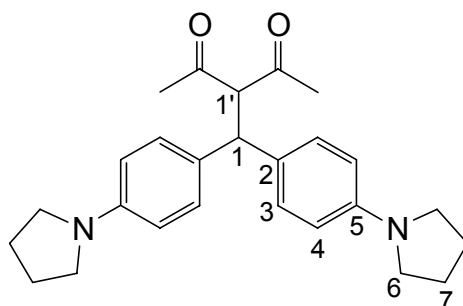
(slie19)

Ansatz:

166 mg (1.20 mmol) Kaliumsalz von Acetylaceton (**24e-K⁺**)

392 mg (1.00 mmol) Bis(4-pyrrolidin-1-yl-phenyl)-methylum-tetrafluoroborat (**3-BF₄⁻**)

Aufarbeitung: Nach Kristallisation aus Cyclohexan werden 150 mg (37 %) **40a** als farblose Kristalle mit einem Schmp. von 162-163 °C erhalten.



$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 1.92-1.97 (m, 8 H, 7-H), 1.99 (s, 6 H, COCH_3), 3.18-3.22 (m, 8 H, 6-H), 4.57 (d, J = 12.5 Hz, 1 H, 1-H/1'-H), 4.62 (d, J = 12.5 Hz, 1 H, 1-H/1'-H), 6.42-6.45 (m, 4 H, 4-H), 7.04-7.08 (m, 4 H, 3-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, CDCl_3): δ = 25.40 (t, C-7), 29.79 (q, COCH_3), 47.53 (t, C-6), 50.05 (d, C-1), 75.13 (d, C-1'), 111.85 (d, C-4), 128.31 (d, C-3), 128.90 (s, C-2), 146.60 (s, C-5), 204.26 (s, CO).

$\text{C}_{26}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}_2$ (404.54) Ber. C 77.19 H 7.97 N 6.92
 Gef. C 76.97 H 7.79 N 6.90

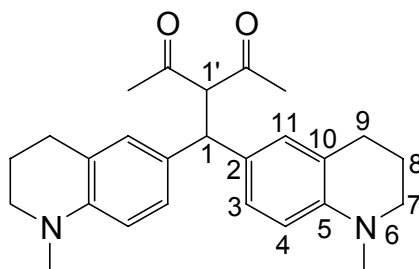
3-[Bis-(1-methyl-1,2,3,4-tetrahydrochinolin-6-yl)-methyl]-pentan-2,4-dion (40b)
 (slies35uk)

Ansatz:

165 mg (1.20 mmol) Kaliumsalz von Acetylaceton (**24e-K⁺**)

392 mg (1.00 mmol) Bis(1-methyl-1,2,3,4-tetrahydrochinolin-6-yl)-methylum-tetrafluoroborat (**8-BF₄⁻**)

Aufarbeitung: Nach Abfiltrieren werden 200 mg (49 %) **40b** als farbloses Pulver mit einem Schmp. von 184-185 °C erhalten.



$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 1.87-1.95 (m, 4 H, 8-H), 1.99 (s, 6 H, COCH_3), 2.67 (t, J = 6.5 Hz, 4 H, 9-H), 3.13 (t, J = 5.7 Hz, 4 H, 7-H), 4.46 (d, J = 12.4 Hz, 1 H, 1-H/1'-H), 4.60 (d, J = 12.4 Hz, 1 H, 1-H/1'-H), 6.45 (d, 3J = 8.4 Hz, 2 H, 4-H), 6.78 (d, 4J = 2.3 Hz, 2 H, 11-H), 6.91 (dd, 3J = 8.4 Hz, 4J = 2.3 Hz, 2 H, 3-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, CDCl_3): δ = 22.37 (t, C-8), 27.78 (t, C-9), 29.80 (q, COCH_3), 39.03 (q, NCH_3), 50.03 (d, C-1), 51.17 (t, C-7), 74.95 (d, C-1'), 111.07 (d, C-4), 123.08 (s, C-2/C-10), 125.79 (d, C-3), 128.13 (d, C-11), 129.69 (s, C-2/C-10), 145.37 (s, C-5), 204.18 (s, CO).

$\text{C}_{26}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}_2$ (404.54) Ber. C 77.19 H 7.97 N 6.92

Gef. C 77.20 H 8.04 N 6.95

3-[Bis-(1-methyl-2,3-dihydro-1H-indol-5-yl)-methyl]-pentan-2,4-dion (**40c**)

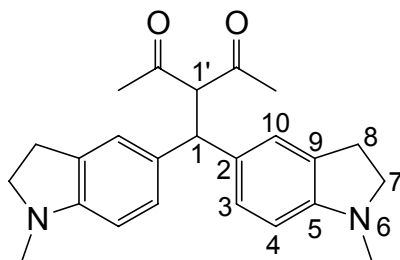
(slie40)

Ansatz:

165 mg (1.20 mmol) Kaliumsalz von Acetylaceton (**24e-K⁺**)

364 mg (1.00 mmol) Bis-(1-methyl-2,3-dihydro-1H-indol-5-yl)-methylum-tetrafluoroborat (**9-BF₄⁻**)

Aufarbeitung: Nach dem Filtrieren werden 300 mg (80 %) **40c** als schwach gelb gefärbtes Pulver mit einem Schmp. von 137-138 °C erhalten.



$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 1.98 (s, 6 H, COCH_3), 2.68 (s, 6 H, NCH_3), 2.86 (t, J = 7.1 Hz, 4 H, 8-H), 3.23 (t, J = 7.1 Hz, 4 H, 7-H), 4.55 (d, J = 12.4 Hz, 1 H, 1-H/1'-H), 4.60 (d, J = 12.4 Hz, 1 H, 1-H/1'-H), 6.34 (d, J = 8.6 Hz, 2 H, 4-H), 6.92-6.94 (m, 4 H, 3-H u. 10-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, CDCl_3): δ = 28.66 (t, C-8), 29.80 (q, COCH_3), 36.19 (q, NCH_3), 50.72 (d, C-1), 56.12 (t, C-7), 75.20 (d, C-1'), 107.04 (d, C-4), 123.74 (d, C-10), 126.34 (d, C-3), 130.93, 131.47 (2 s, C-2 u. C-9), 152.12 (s, C-5), 204.04 (s, CO).

$\text{C}_{24}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_2$ (376.49) Ber. C 76.56 H 7.50 N 7.44

Gef. C 76.33 H 7.38 N 7.39

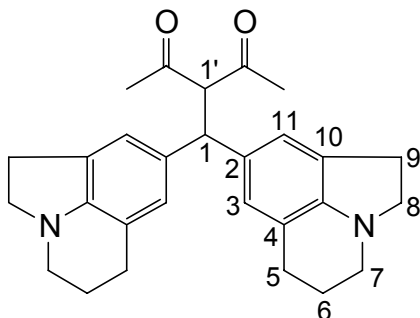
3-[Bis-(1,2,5,6-tetrahydro-4H-pyrrolo[3,2,1-ij]chinolin-8-yl)-methyl]-pentan-2,4-dion (**40d**)
(slie7)

Ansatz:

207 mg (1.50 mmol) Kaliumsalz von Acetylaceton (**24e-K⁺**)

416 mg (1.00 mmol) Bis-(1,2,5,6-tetrahydro-4H-pyrrolo[3,2,1-ij]chinolin-8-yl)-methylum-tetrafluoroborat (**11-BF₄⁻**)

Aufarbeitung: Nach Umkristallisation des abgetrennten Niederschlages aus Diethylether werden 150 mg (35 %) **40d** als farbloser Feststoff mit einem Schmp. von 196-197 °C erhalten.



$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 1.98 (s, 6 H, COCH_3), 1.98-2.06 (m, 4 H, 6-H), 2.60 (t, J = 6.6 Hz, 4 H, 5-H), 2.81 (t, J = 7.8 Hz, 4 H, 9-H), 2.88 (t, J = 4.6 Hz, 4 H, 7-H), 3.17 (t, J = 7.7 Hz, 4 H, 8-H), 4.47 (d, J = 12.4 Hz, 1 H, 1-H/1'-H), 4.59 (d, J = 12.4 Hz, 1 H, 1-H/1'-H), 6.67 (s, 2 H, ArH), 6.79 (s, 2 H, ArH).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, CDCl_3): δ = 23.10 (t, C-6), 23.82 (t, C-5), 28.67 (t, C-9), 29.80 (q, COCH_3), 47.32 (t, C-7), 51.29 (q, C-1), 55.13 (t, C-8), 75.21 (d, C-1'), 119.27 (s, Ar), 121.08, 125.34 (2 d, Ar), 129.05, 132.45, 148.65 (3 s, Ar), 204.06 (s, CO).

$\text{C}_{28}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}_2$ (428.57) Ber. C 78.47 H 7.53 N 6.54
 Gef. C 78.35 H 7.44 N 6.51

10.6.1.5 Umsetzungen des Carbanions von Acetessigsäureethylester (24f)

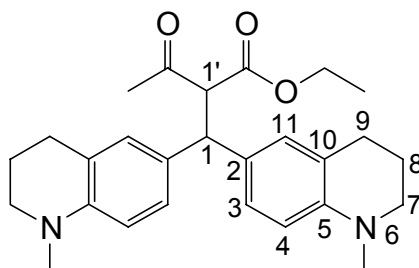
2-[Bis-(1-methyl-1,2,3,4-tetrahydrochinolin-6-yl)-methyl]-3-oxo-butansäureethylester (**41a**)
 (slie36)

Ansatz:

201 mg (1.20 mmol) Kaliumsalz von Acetessigsäureethylester (**24f-K⁺**)

392 mg (1.00 mmol) Bis(1-methyl-1,2,3,4-tetrahydrochinolin-6-yl)-methylum-tetrafluoroborat (**8-BF₄⁻**)

Aufarbeitung: Der nach dem Filtrieren erhaltene glasartige Rückstand wird mit Diethylether vermischt und bei $-20\text{ }^\circ\text{C}$ zur Kristallisation gebracht. Es werden 190 mg (44 %) **41a** eines farblosen Feststoffes erhalten.



$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 1.04 (t, J = 7.1 Hz, 3 H, OCH_2CH_3), 1.90 (quint, J = 6.1 Hz, 4 H, 8-H), 2.07 (s, 3 H, CH_3CO), 2.67 (t, J = 6.3 Hz, 4 H, 9-H), 2.80 (s, 6 H, NCH_3), 3.10-

3.15 (m, 4 H, 7-H), 3.93-4.03 (m, 2 H, OCH₂CH₃), 4.34 (d, J = 12.3 Hz, 1 H, 1-H/1'-H), 4.44 (d, J = 12.3 Hz, 1 H, 1-H/1'-H), 6.44, 6.45 (2 d, ³J = 8.5 Hz, 2 H, 4-H), 6.78, 6.81 (2 d, ⁴J = 2.1 Hz, 2 H, 11-H), 6.90-6.96 (m, 2 H, 3-H).

¹³C-NMR (75.5 MHz, CDCl₃): δ = 13.85 (q, OCH₂CH₃), 22.37, 22.46 (2 t, C-8), 27.76, 27.78 (2 t, C-9), 29.61 (q, CH₃CO), 39.03, 39.12 (2 q, NCH₃), 49.67 (d, C-1), 51.16, 51.24 (2 t, C-7), 61.06 (t, OCH₂CH₃), 65.94 (d, C-1'), 110.98, 111.02 (2 d, C-4), 122.77, 123.00 (2 s, C-2/C-10), 125.72, 125.88 (2 d, C-3), 128.15, 128.32 (2 d, C-11), 129.43, 130.11 (2 s, C-2/C-10), 145.32, 145.36 (2 s, C-5), 168.26 (s, COO), 202.96 (s, CO).

2-[Bis-(1-methyl-2,3-dihydro-1H-indol-5-yl)-methyl]-3-oxo-butansäureethylester (41b)

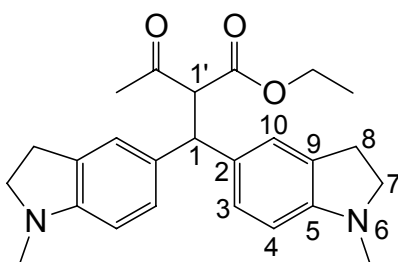
(slie41)

Ansatz:

201 mg (1.20 mmol) Kaliumsalz von Acetessigsäureethylester (**24f-K⁺**)

364 mg (1.00 mmol) Bis-(1-methyl-2,3-dihydro-1H-indol-5-yl)-methylum-tetrafluoroborat (**9-BF₄⁻**)

Aufarbeitung: Der ausgefallene Feststoff wird aus Diethylether umkristallisiert. Es werden 260 mg (64 %) **41b** als farbloser Feststoff mit einem Schmp. von 86-87 °C erhalten.



¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 1.02 (t, J = 7.1 Hz, 3 H, OCH₂CH₃), 2.07 (s, 3 H, CH₃CO), 2.67 (s, 6 H, NCH₃), 2.84 (t, J = 8.1 Hz, 4 H, 8-H), 3.20, 3.21 (2 t, J = 8.1 Hz, 4 H, 7-H), 3.98 (2 q, J = 7.1 Hz, 2 H, OCH₂CH₃), 4.36 (d, J = 12.3 Hz, 1 H, 1-H/1'-H), 4.53 (d, J = 12.3 Hz, 1 H, 1-H/1'-H), 6.33, 6.34 (2 d, J = 8.5 Hz u. J = 8.2 Hz, 2 H, 4-H), 6.93-6.99 (m, 4 H, 3-H u. 10-H).

^{13}C -NMR (75.5 MHz, CDCl_3): δ = 13.88 (q, OCH_2CH_3), 28.64, 28.68 (t, C-8), 29.65 (q, CH_3CO), 36.17, 36.34 (q, NCH_3), 50.36 (d, C-1), 56.10, 56.23 (t, C-7), 61.10 (t, OCH_2CH_3), 66.10 (d, C-1'), 106.88, 106.96 (d, C-4), 123.76, 123.89 (d, C-10), 126.16, 126.37 (d, C-3), 130.57, 130.83 (s, C-2/C-9), 131.21, 131.86 (s, C-2/C-9), 152.02, 152.09 (s, C-5), 168.16 (s, COO), 202.81 (s, CO).

$\text{C}_{25}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}_3$ (406.52) Ber. C 73.86 H 7.44 N 6.89
Gef. C 73.75 H 7.56 N 6.80

2-[Bis-(2,3,6,7-tetrahydro-1H,5H-pyrido[3,2,1-ij]chinolin-9-yl)-methyl]-3-oxo-butansäure-
ethylester (**41c**)

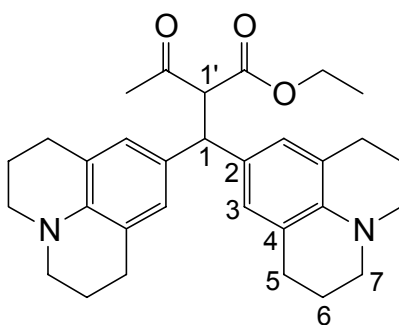
(slie13)

Ansatz:

252 mg (1.50 mmol) Kaliumsalz von Acetessigsäureethylester (**24f-K⁺**)

444 mg (1.00 mmol) Bis-(2,3,6,7-tetrahydro-1H,5H-pyrido[3,2,1-ij]chinolin-9-yl)-methylum-
tetrafluoroborat (**10-BF₄⁻**)

Aufarbeitung: Der ausgefallene Feststoff wird aus Diethylether umkristallisiert. Es werden
180 mg (37 %) **41c** als farblose Kristalle mit einem Schmelzbereich von 190-194 (Zers.) er-
halten.



^1H -NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 1.04 (t, J = 7.1 Hz, 3 H, OCH_2CH_3), 1.85-1.93 (m, 8 H, 6-H), 2.07 (s, 3 H, CH_3CO), 2.66 (t, J = 6.5 Hz, 8 H, 5-H), 3.00-3.05 (m, 8 H, 7-H), 3.90-4.07 (m, 2 H, OCH_2CH_3), 4.30 (s, 2 H, 1-H u. 1'-H), 6.61, 6.62 (s, 4 H, 3-H).

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum sind die Verschiebungsunterschiede der Signale für 1-H und 1'-H so gering, dass nur ein gemeinsames Signal beobachtet wird.

$^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, CDCl_3): $\delta = 13.78$ (q, OCH_2CH_3), 22.03, 22.12 (t, C-6), 27.55, 27.57 (t, C-5), 29.54 (q, CH_3CO), 49.81 (d, C-1), 49.89, 49.96 (t, C-7), 60.89 (t, OCH_2CH_3), 65.74, 65.83 (d, C-1'), 121.32, 121.51 (s, Ar), 125.84, 125.99 (d, C-3), 128.99, 129.67 (s, Ar), 141.40, 141.46 (s, Ar).

$\text{C}_{31}\text{H}_{38}\text{N}_2\text{O}_3$ (486.65) Ber. C 76.51 H 7.87 N 5.76
 Gef. C 76.29 H 8.00 N 5.67

10.6.1.6 Umsetzungen des Carbanions von Malonsäurediethylester (**24g**)

2-[Bis-(2,3,6,7-tetrahydro-1H,5H-pyrido[3,2,1-ij]chinolin-9-yl)-methyl]-malonsäurediethylester (**42a**)

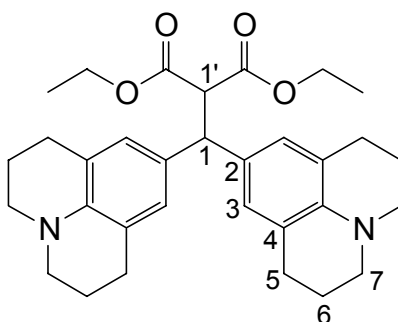
(slie10)

Ansatz:

297 mg (1.50 mmol) Kaliumsalz von Malonsäurediethylester (**24g-K⁺**)

444 mg (1.00 mmol) Bis-(2,3,6,7-tetrahydro-1H,5H-pyrido[3,2,1-ij]chinolin-9-yl)-methylum-tetrafluoroborat (**10-BF₄⁻**)

Aufarbeitung: Nach Kristallisation aus Cyclohexan wurden 280 mg (54 %) **42a** als farbloser Feststoff mit einem Schmp. von 158-159 °C erhalten.



$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.05$ (t, $J = 7.1$ Hz, 6 H, OCH_2CH_3), 1.85-1.93 (m, 8 H, 6-H), 2.66 (t, $J = 6.5$ Hz, 8 H, 5-H), 3.02 (t, $J = 5.6$ Hz, 8 H, 7-H), 3.97-4.03 (m, 4 H,

OCH₂CH₃), 4.12 (d, J = 12.2 Hz, 1 H, 1-H/1'-H), 4.21 (d, J = 12.2 Hz, 1 H, 1-H/1'-H), 6.63 (s, 4 H, 3-H).

¹³C-NMR (75.5 MHz, CDCl₃): δ = 13.76 (q, OCH₂CH₃), 22.13 (t, C-6), 27.56 (t, C-5), 49.73 (d, C-1), 49.97 (t, C-7), 57.94 (d, C-1'), 60.93 (t, OCH₂CH₃), 121.27 (s, Ar), 126.03 (d, C-3), 129.41 (s, Ar), 141.37 (s, Ar), 168.11 (s, COO).

C₃₂H₄₀N₂O₄ (516.67) Ber. C 74.39 H 7.80 N 5.42

Gef. C 74.56 H 7.50 N 5.38

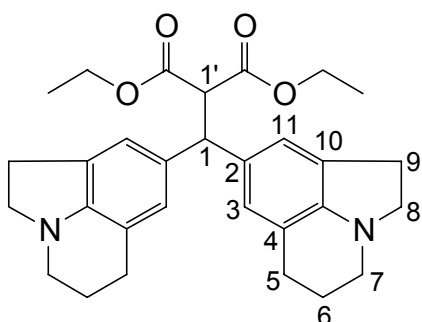
2-[Bis-(1,2,5,6-tetrahydro-4H-pyrrolo[3,2,1-ij]chinolin-8-yl)-methyl]-malonsäurediethylester
(**42b**)
(slie3)

Ansatz:

300 mg (1.50 mmol) Kaliumsalz von Malonsäurediethylester (**24g-K⁺**)

416 mg (1.00 mmol) Bis-(1,2,5,6-tetrahydro-4H-pyrrolo[3,2,1-ij]chinolin-8-yl)-methylum-tetrafluoroborat (**11-BF₄⁻**)

Aufarbeitung: Nach Umkristallisieren aus Cyclohexan werden 340 mg (70 %) **42b** als schwach gelb gefärbter Feststoff mit einem Schmp. von 147-148 °C erhalten.



¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 1.03 (t, J = 7.1 Hz, 6 H, OCH₂CH₃), 1.98-2.06 (m, 4 H, 6-H), 2.61 (t, J = 6.6 Hz, 4 H, 5-H), 2.81 (t, J = 7.8 Hz, 4 H, 9-H), 2.87-2.90 (m, 4 H, 7-H), 3.16 (t, J = 7.8 Hz, 4 H, 8-H), 3.94-4.05 (m, 4 H, OCH₂CH₃), 4.16 (d, J = 12.2 Hz, 1 H, 1-H/1'-H), 4.46 (d, J = 12.2 Hz, 1-H/1'-H), 6.71 (s, 2 H, ArH), 6.83 (s, 3 H, ArH).

^{13}C -NMR (75.5 MHz, CDCl_3): $\delta = 13.80$ (q, OCH_2CH_3), 23.22 (t, C-6), 23.87 (t, C-5), 28.74 (t, C-9), 47.53 (t, C-7), 50.98 (d, C-1), 55.30 (t, C-8), 58.31 (d, C-1'), 61.02 (t, OCH_2CH_3), 119.01 (s, Ar), 121.30, 125.47 (2 d, Ar), 128.75, 132.59, 148.57 (3 s, Ar), 168.10 (s, COO).

10.6.2 Kinetische Messungen der Reaktionen der Carbanionen-Salze mit den Tetrafluoroborat-Salzen von Benzhydrylkationen

10.6.2.1 Allgemeines

Alle kinetischen Messungen wurden mit dem in Kapitel 10.1 beschriebenen Stopped-flow-Messsystem durchgeführt. Zunächst wurden von den Salzen der Carbanionen zusammen mit 1.01-1.03 Äquivalenten 18-Krone-6 sowie den Benzhydrylkationen jeweils frische Maßlösungen in 25 ml Maßkolben durch Lösen in wasserfreiem Dimethylsulfoxid hergestellt. Anschließend wurden die für die kinetischen Messungen erforderlichen Reaktionslösungen durch Verdünnen erhalten, indem mit einer Mikroliterspritze jeweils aus den 25 ml Maßkolben ein definiertes Volumen entnommen wurde und in einem 10 ml oder 25 ml Maßkolben mit wasserfreiem Dimethylsulfoxid überführt wurde. Mit diesen Lösungen wurden dann die Vorratspritzen des Stopped-flow-Systems gefüllt. Jede Messung mit einer bestimmten Konzentration der Carbanionen-Lösung wurde wenigstens fünfmal wiederholt und der Absorptions-Zeit-Verlauf durch Berechnung des arithmetischen Mittelwertes der Einzelmessungen erhalten.

10.6.2.2 Reaktionen des Carbanions von Meldrumsäure (24a)

Tabelle 10.39. Kinetische Messungen der Reaktion von Bis(4-dimethylaminophenyl)-methylum-tetrafluorborat (**2-BF₄⁻**) mit dem Kaliumsalz von Meldrumsäure (**24a-K⁺**) mittels Stopped-flow-Spektrophotometrie bei 616 nm in DMSO bei 20 °C.

Nr.	[E] ₀ / mol L ⁻¹	[Nu] ₀ / mol L ⁻¹	[18-Krone-6]/ mol L ⁻¹	k _{1ψ} / s ⁻¹	k ₂ / L mol ⁻¹ s ⁻¹
239-3	3.16 × 10 ⁻⁶	5.75 × 10 ⁻⁵	5.81 × 10 ⁻⁵	3.34 × 10 ¹	5.82 × 10 ⁵
239-4	3.16 × 10 ⁻⁶	8.62 × 10 ⁻⁵	8.72 × 10 ⁻⁵	5.03 × 10 ¹	5.83 × 10 ⁵
239-2	3.16 × 10 ⁻⁶	1.15 × 10 ⁻⁴	1.16 × 10 ⁻⁴	6.53 × 10 ¹	5.68 × 10 ⁵

$$k_2 (20\text{ °C}) = (5.78 \pm 0.07) \times 10^5 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Tabelle 10.40. Kinetische Messungen der Reaktion von Bis(4-pyrrolidin-1-yl-phenyl)-methylum-tetrafluorborat (**3-BF₄⁻**) mit dem Kaliumsalz von Meldrumsäure (**24a-K⁺**) mittels Stopped-flow-Spektrophotometrie bei 621 nm in DMSO bei 20 °C .

Nr.	[E] ₀ / mol L ⁻¹	[Nu] ₀ / mol L ⁻¹	[18-Krone-6]/ mol L ⁻¹	k _{1ψ} / s ⁻¹	k ₂ / L mol ⁻¹ s ⁻¹
277-4	2.65 × 10 ⁻⁶	2.52 × 10 ⁻⁵	2.59 × 10 ⁻⁵	6.37	2.53 × 10 ⁵
277-3	2.65 × 10 ⁻⁶	5.03 × 10 ⁻⁵	5.18 × 10 ⁻⁵	1.30 × 10 ¹	2.59 × 10 ⁵
277-2	2.65 × 10 ⁻⁶	7.55 × 10 ⁻⁵	7.77 × 10 ⁻⁵	1.94 × 10 ¹	2.57 × 10 ⁵
277-1	2.65 × 10 ⁻⁶	1.01 × 10 ⁻⁴	1.04 × 10 ⁻⁴	2.61 × 10 ¹	2.59 × 10 ⁵

$$k_2 (20\text{ °C}) = (2.57 \pm 0.03) \times 10^5 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Tabelle 10.41. Kinetische Messungen der Reaktion von Bis(1-methyl-1,2,3,4-tetrahydrochinolin-6-yl)-methylum-tetrafluoroborat (**8-BF₄⁻**) mit dem Kaliumsalz von Meldrumsäure mittels Stopped-flow-Spektrophotometrie bei 628 nm in DMSO bei 20 °C .

Nr.	[E] ₀ / mol L ⁻¹	[Nu] ₀ / mol L ⁻¹	[18-Krone-6]/ mol L ⁻¹	k _{1ψ} / s ⁻¹	k ₂ / L mol ⁻¹ s ⁻¹
269-4	2.52 × 10 ⁻⁶	2.55 × 10 ⁻⁵	2.71 × 10 ⁻⁵	1.86	7.28 × 10 ⁴
269-3	2.53 × 10 ⁻⁶	5.10 × 10 ⁻⁵	5.43 × 10 ⁻⁵	3.77	7.40 × 10 ⁴
269-2	2.53 × 10 ⁻⁶	7.64 × 10 ⁻⁵	8.14 × 10 ⁻⁵	5.65	7.39 × 10 ⁴
269-1	2.53 × 10 ⁻⁶	1.02 × 10 ⁻⁴	1.09 × 10 ⁻⁴	7.55	7.41 × 10 ⁴

$$k_2 (20\text{ °C}) = (7.37 \pm 0.05) \times 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Tabelle 10.42. Kinetische Messungen der Reaktion von Bis-(1-methyl-2,3-dihydro-1H-indol-5-yl)-methylum-tetrafluoroborat (**9-BF₄⁻**) mit dem Kaliumsalz von Meldrumsäure (**24a-K⁺**) mittels Stopped-flow-Spektrophotometrie bei 624 nm in DMSO bei 20 °C.

Nr.	[E] ₀ / mol L ⁻¹	[Nu] ₀ / mol L ⁻¹	[18-Krone-6]/ mol L ⁻¹	k _{1ψ} / s ⁻¹	k ₂ / L mol ⁻¹ s ⁻¹
273-4	2.50 × 10 ⁻⁶	2.52 × 10 ⁻⁵	2.57 × 10 ⁻⁵	5.46 × 10 ⁻¹	2.16 × 10 ⁴
273-3	2.50 × 10 ⁻⁶	5.05 × 10 ⁻⁵	5.14 × 10 ⁻⁵	1.10	2.18 × 10 ⁴
273-2	2.50 × 10 ⁻⁶	7.57 × 10 ⁻⁵	7.71 × 10 ⁻⁵	1.65	2.18 × 10 ⁴
273-1	2.50 × 10 ⁻⁶	1.01 × 10 ⁻⁴	1.03 × 10 ⁻⁴	2.17	2.15 × 10 ⁴

$$k_2 (20\text{ °C}) = (2.17 \pm 0.01) \times 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Tabelle 10.43. Kinetische Messungen der Reaktion von Bis-(2,3,6,7-tetrahydro-1H,5H-pyrido[3,2,1-ij]chinolin-9-yl)-methylum-tetrafluoroborat (**10-BF₄⁻**) mit dem Kaliumsalz von Meldrumsäure (**24a-K⁺**) mittels Stopped-flow-Spektrophotometrie bei 643 nm in DMSO bei 20 °C.

Nr.	[E] ₀ / mol L ⁻¹	[Nu] ₀ / mol L ⁻¹	[18-Krone-6]/ mol L ⁻¹	k _{1ψ} / s ⁻¹	k ₂ / L mol ⁻¹ s ⁻¹
240-1	2.54 × 10 ⁻⁶	8.62 × 10 ⁻⁵	8.72 × 10 ⁻⁵	6.32 × 10 ⁻¹	7.33 × 10 ³
240-2	2.54 × 10 ⁻⁶	1.15 × 10 ⁻⁴	1.16 × 10 ⁻⁴	8.69 × 10 ⁻¹	7.56 × 10 ³
240-3	2.54 × 10 ⁻⁶	5.75 × 10 ⁻⁴	5.81 × 10 ⁻⁴	4.23 × 10 ⁻¹	7.36 × 10 ³

$$k_2 (20 \text{ °C}) = (7.42 \pm 0.10) \times 10^3 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Tabelle 10.44. Kinetische Messungen der Reaktion von Bis-(1,2,5,6-tetrahydro-4H-pyrrolo[3,2,1-ij]chinolin-8-yl)-methylum-tetrafluoroborat (**11-BF₄⁻**) mit dem Kaliumsalz von Meldrumsäure (**24a-K⁺**) mittels Stopped-flow-Spektrophotometrie bei 640 nm in DMSO bei 20 °C .

Nr.	[E] ₀ / mol L ⁻¹	[Nu] ₀ / mol L ⁻¹	[18-Krone-6]/ mol L ⁻¹	k _{1ψ} / s ⁻¹	k ₂ / L mol ⁻¹ s ⁻¹
244-4	2.44 × 10 ⁻⁶	2.55 × 10 ⁻⁵	2.56 × 10 ⁻⁵	6.52 × 10 ⁻²	2.55 × 10 ³
244-3	2.44 × 10 ⁻⁶	5.10 × 10 ⁻⁵	5.12 × 10 ⁻⁵	1.31 × 10 ⁻¹	2.57 × 10 ³
244-2	2.44 × 10 ⁻⁶	7.66 × 10 ⁻⁵	7.68 × 10 ⁻⁵	1.96 × 10 ⁻¹	2.57 × 10 ³
244-1	2.44 × 10 ⁻⁶	1.02 × 10 ⁻⁴	1.02 × 10 ⁻⁴	2.60 × 10 ⁻¹	2.55 × 10 ³

$$k_2 (20 \text{ °C}) = (2.56 \pm 0.01) \times 10^3 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

10.6.2.3 Reaktionen des Carbanions von Malonsäuredinitril (**24b**)

Tabelle 10.45. Kinetische Messungen der Reaktion von Bis-(2,3,6,7-tetrahydro-1H,5H-pyrido[3,2,1-ij]chinolin-9-yl)-methylum-tetrafluoroborat (**10-BF₄⁻**) mit dem Kaliumsalz von Malonsäuredinitril (**24b-K⁺**) mittels Stopped-flow-Spektrophotometrie bei 643 nm in DMSO bei 20 °C.

Nr.	[E] ₀ / mol L ⁻¹	[Nu] ₀ / mol L ⁻¹	[18-Krone-6]/ mol L ⁻¹	k _{1ψ} / s ⁻¹	k ₂ / L mol ⁻¹ s ⁻¹
255-4	2.56 × 10 ⁻⁶	2.68 × 10 ⁻⁵	2.71 × 10 ⁻⁵	1.16 × 10 ²	4.32 × 10 ⁶
255-3	2.56 × 10 ⁻⁶	5.37 × 10 ⁻⁵	5.43 × 10 ⁻⁵	2.34 × 10 ²	4.35 × 10 ⁶
255-2	2.56 × 10 ⁻⁶	8.05 × 10 ⁻⁵	8.14 × 10 ⁻⁵	3.50 × 10 ²	4.34 × 10 ⁶
255-1	2.56 × 10 ⁻⁶	1.07 × 10 ⁻⁴	1.09 × 10 ⁻⁴	4.60 × 10 ²	4.28 × 10 ⁶

$$k_2 (20\text{ °C}) = (4.32 \pm 0.03) \times 10^6 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Tabelle 10.46. Kinetische Messungen der Reaktion von Bis-(1,2,5,6-tetrahydro-4H-pyrrolo[3,2,1-ij]chinolin-8-yl)-methylum-tetrafluoroborat (**11-BF₄⁻**) mit dem Kaliumsalz von Malonsäuredinitril (**24b-K⁺**) mittels Stopped-flow-Spektrophotometrie bei 640 nm in DMSO bei 20 °C.

Nr.	[E] ₀ / mol L ⁻¹	[Nu] ₀ / mol L ⁻¹	[18-Krone-6]/ mol L ⁻¹	k _{1ψ} / s ⁻¹	k ₂ / L mol ⁻¹ s ⁻¹
254-4	2.48 × 10 ⁻⁶	2.61 × 10 ⁻⁵	2.75 × 10 ⁻⁵	4.59 × 10 ¹	1.76 × 10 ⁶
254-3	2.48 × 10 ⁻⁶	5.21 × 10 ⁻⁵	5.50 × 10 ⁻⁵	9.19 × 10 ¹	1.76 × 10 ⁶
254-2	2.48 × 10 ⁻⁶	7.82 × 10 ⁻⁵	8.25 × 10 ⁻⁵	1.38 × 10 ²	1.76 × 10 ⁶
254-1	2.48 × 10 ⁻⁶	1.04 × 10 ⁻⁴	1.10 × 10 ⁻⁴	1.84 × 10 ²	1.77 × 10 ⁶

$$k_2 (20\text{ °C}) = (1.76 \pm 0.01) \times 10^6 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

10.6.2.4 Reaktionen des Carbanions von Dimedon (24c)

Tabelle 10.47. Kinetische Messungen der Reaktion von Bis(4-dimethylaminophenyl)-methylium-tetrafluoroborat (**2-BF₄⁻**) mit dem Kaliumsalz von Dimedon (**24c-K⁺**) mittels Stopped-flow-Spektrophotometrie bei 616 nm in DMSO bei 20 °C.

Nr.	[E] ₀ / mol L ⁻¹	[Nu] ₀ / mol L ⁻¹	[18-Krone-6]/ mol L ⁻¹	k _{1ψ} / s ⁻¹	k ₂ / L mol ⁻¹ s ⁻¹
280-4	2.49 × 10 ⁻⁶	2.08 × 10 ⁻⁵	2.14 × 10 ⁻⁵	2.62 × 10 ²	1.26 × 10 ⁷
280-1	2.49 × 10 ⁻⁶	2.61 × 10 ⁻⁵	2.67 × 10 ⁻⁵	3.23 × 10 ²	1.24 × 10 ⁷
280-2	2.49 × 10 ⁻⁶	5.21 × 10 ⁻⁵	5.34 × 10 ⁻⁵	6.36 × 10 ²	1.22 × 10 ⁷
280-3	2.49 × 10 ⁻⁶	7.82 × 10 ⁻⁵	8.01 × 10 ⁻⁵	8.49 × 10 ²	1.09 × 10 ⁷

$$k_2 (20\text{ °C}) = (1.24 \pm 0.07) \times 10^7 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Tabelle 10.48. Kinetische Messungen der Reaktion von Bis(4-pyrrolidin-1-yl-phenyl)-methylium-tetrafluoroborat (**3-BF₄⁻**) mit dem Kaliumsalz von Dimedon (**24c-K⁺**) mittels Stopped-flow-Spektrophotometrie bei 621 nm in DMSO bei 20 °C.

Nr.	[E] ₀ / mol L ⁻¹	[Nu] ₀ / mol L ⁻¹	[18-Krone-6]/ mol L ⁻¹	k _{1ψ} / s ⁻¹	k ₂ / L mol ⁻¹ s ⁻¹
278-4	2.51 × 10 ⁻⁶	2.54 × 10 ⁻⁵	2.61 × 10 ⁻⁵	1.49 × 10 ²	5.86 × 10 ⁶
278-3	2.51 × 10 ⁻⁶	5.09 × 10 ⁻⁵	5.22 × 10 ⁻⁵	2.98 × 10 ²	5.85 × 10 ⁶
278-2	2.51 × 10 ⁻⁶	7.63 × 10 ⁻⁵	7.83 × 10 ⁻⁵	4.38 × 10 ²	5.74 × 10 ⁶
278-1	2.51 × 10 ⁻⁶	1.02 × 10 ⁻⁴	1.04 × 10 ⁻⁴	5.64 × 10 ²	5.54 × 10 ⁶

$$k_2 (20\text{ °C}) = (5.75 \pm 0.12) \times 10^6 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Tabelle 10.49. Kinetische Messungen der Reaktion von Bis(1-methyl-1,2,3,4-tetrahydrochinolin-6-yl)-methylum-tetrafluoroborat (**8-BF₄⁻**) mit dem Kaliumsalz von Dimedon (**24c-K⁺**) mittels Stopped-flow-Spektrophotometrie bei 628 nm in DMSO bei 20 °C.

Nr.	[E] ₀ / mol L ⁻¹	[Nu] ₀ / mol L ⁻¹	[18-Krone-6]/ mol L ⁻¹	k _{1ψ} / s ⁻¹	k ₂ / L mol ⁻¹ s ⁻¹
270-4	2.59 × 10 ⁻⁶	2.52 × 10 ⁻⁵	2.67 × 10 ⁻⁵	4.39 × 10 ¹	1.74 × 10 ⁶
270-3	2.59 × 10 ⁻⁶	5.04 × 10 ⁻⁵	5.33 × 10 ⁻⁵	9.01 × 10 ¹	1.79 × 10 ⁶
270-2	2.59 × 10 ⁻⁶	7.56 × 10 ⁻⁵	8.00 × 10 ⁻⁵	1.34 × 10 ²	1.77 × 10 ⁶
270-1	2.59 × 10 ⁻⁶	1.01 × 10 ⁻⁴	1.07 × 10 ⁻⁴	1.75 × 10 ²	1.74 × 10 ⁶

$$k_2 (20\text{ °C}) = (1.76 \pm 0.02) \times 10^6 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Tabelle 10.50. Kinetische Messungen der Reaktion von Bis-(1-methyl-2,3-dihydro-1H-indol-5-yl)-methylum-tetrafluoroborat (**9-BF₄⁻**) mit dem Kaliumsalz von Dimedon (**24c-K⁺**) mittels Stopped-flow-Spektrophotometrie bei 624 nm in DMSO bei 20 °C.

Nr.	[E] ₀ / mol L ⁻¹	[Nu] ₀ / mol L ⁻¹	[18-Krone-6]/ mol L ⁻¹	k _{1ψ} / s ⁻¹	k ₂ / L mol ⁻¹ s ⁻¹
274-4	2.53 × 10 ⁻⁶	2.53 × 10 ⁻⁵	2.60 × 10 ⁻⁵	1.25 × 10 ¹	4.94 × 10 ⁵
274-3	2.53 × 10 ⁻⁶	5.06 × 10 ⁻⁵	5.19 × 10 ⁻⁵	2.58 × 10 ¹	5.09 × 10 ⁵
274-2	2.53 × 10 ⁻⁶	7.59 × 10 ⁻⁵	7.79 × 10 ⁻⁵	3.81 × 10 ¹	5.02 × 10 ⁵
274-1	2.53 × 10 ⁻⁶	1.01 × 10 ⁻⁴	1.04 × 10 ⁻⁴	5.12 × 10 ¹	5.06 × 10 ⁵

$$k_2 (20\text{ °C}) = (5.03 \pm 0.05) \times 10^5 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Tabelle 10.51. Kinetische Messungen der Reaktion von Bis-(2,3,6,7-tetrahydro-1H,5H-pyrido[3,2,1-ij]chinolin-9-yl)-methylum-tetrafluoroborat (**10-BF₄⁻**) mit dem Kaliumsalz von Dimedon (**24c-K⁺**) mittels Stopped-flow-Spektrophotometrie bei 643 nm in DMSO bei 20 °C.

Nr.	[E] ₀ / mol L ⁻¹	[Nu] ₀ / mol L ⁻¹	[18-Krone-6]/ mol L ⁻¹	k _{1ψ} / s ⁻¹	k ₂ / L mol ⁻¹ s ⁻¹
242-4	2.29 × 10 ⁻⁶	2.52 × 10 ⁻⁵	2.56 × 10 ⁻⁵	4.86	1.93 × 10 ⁵
242-3	2.29 × 10 ⁻⁶	5.04 × 10 ⁻⁵	5.12 × 10 ⁻⁵	9.99	1.98 × 10 ⁵
242-2	2.29 × 10 ⁻⁶	7.57 × 10 ⁻⁵	7.67 × 10 ⁻⁵	1.50 × 10 ¹	1.98 × 10 ⁵
242-1	2.29 × 10 ⁻⁶	1.01 × 10 ⁻⁴	1.02 × 10 ⁻⁴	2.00 × 10 ¹	1.99 × 10 ⁵

$$k_2 (20 \text{ °C}) = (1.97 \pm 0.02) \times 10^5 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Tabelle 10.52. Kinetische Messungen der Reaktion von Bis-(1,2,5,6-tetrahydro-4H-pyrrolo[3,2,1-ij]chinolin-8-yl)-methylum-tetrafluoroborat (**11-BF₄⁻**) mit dem Kaliumsalz von Dimedon (**24c-K⁺**) mittels Stopped-flow-Spektrophotometrie bei 640 nm in DMSO bei 20 °C.

Nr.	[E] ₀ / mol L ⁻¹	[Nu] ₀ / mol L ⁻¹	[18-Krone-6]/ mol L ⁻¹	k _{1ψ} / s ⁻¹	k ₂ / L mol ⁻¹ s ⁻¹
243-1	2.48 × 10 ⁻⁶	2.52 × 10 ⁻⁵	2.56 × 10 ⁻⁵	1.54	6.12 × 10 ⁴
243-4	2.48 × 10 ⁻⁶	5.04 × 10 ⁻⁵	5.12 × 10 ⁻⁵	3.07	6.08 × 10 ⁴
243-3	2.48 × 10 ⁻⁶	7.57 × 10 ⁻⁵	7.67 × 10 ⁻⁵	4.59	6.07 × 10 ⁴
243-2	2.48 × 10 ⁻⁶	1.01 × 10 ⁻⁴	1.02 × 10 ⁻⁴	6.10	6.05 × 10 ⁴

$$k_2 (20 \text{ °C}) = (6.08 \pm 0.02) \times 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

10.6.2.5 Reaktionen des Carbanions von Cyanessigsäureethylester (24d)

Tabelle 10.53. Kinetische Messungen der Reaktion von Bis-(2,3,6,7-tetrahydro-1H,5H-pyrido[3,2,1-ij]chinolin-9-yl)-methylum-tetrafluoroborat (**10-BF₄⁻**) mit dem Kaliumsalz von Cyanessigsäureethylester (**24d-K⁺**) mittels Stopped-flow-Spektrophotometrie bei 643 nm in DMSO bei 20 °C.

Nr.	[E] ₀ / mol L ⁻¹	[Nu] ₀ / mol L ⁻¹	[18-Krone-6]/ mol L ⁻¹	k _{1ψ} / s ⁻¹	k ₂ / L mol ⁻¹ s ⁻¹
257-4	2.61 × 10 ⁻⁶	2.53 × 10 ⁻⁵	2.67 × 10 ⁻⁵	1.47 × 10 ²	5.80 × 10 ⁶
257-3	2.61 × 10 ⁻⁶	5.07 × 10 ⁻⁵	5.35 × 10 ⁻⁵	2.98 × 10 ²	5.88 × 10 ⁶
257-2	2.61 × 10 ⁻⁶	7.60 × 10 ⁻⁵	8.02 × 10 ⁻⁵	4.51 × 10 ²	5.94 × 10 ⁶
257-1	2.61 × 10 ⁻⁶	1.01 × 10 ⁻⁴	1.07 × 10 ⁻⁴	6.03 × 10 ²	5.95 × 10 ⁶

$$k_2 (20\text{ °C}) = (5.89 \pm 0.06) \times 10^6 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Tabelle 10.54. Kinetische Messungen der Reaktion von Bis-(1,2,5,6-tetrahydro-4H-pyrrolo[3,2,1-ij]chinolin-8-yl)-methylum-tetrafluoroborat (**11-BF₄⁻**) mit dem Kaliumsalz von Cyanessigsäureethylester (**24d-K⁺**) mittels Stopped-flow-Spektrophotometrie bei 640 nm in DMSO bei 20 °C.

Nr.	[E] ₀ / mol L ⁻¹	[Nu] ₀ / mol L ⁻¹	[18-Krone-6]/ mol L ⁻¹	k _{1ψ} / s ⁻¹	k ₂ / L mol ⁻¹ s ⁻¹
256-4	2.63 × 10 ⁻⁶	2.49 × 10 ⁻⁵	2.72 × 10 ⁻⁵	5.86 × 10 ¹	2.35 × 10 ⁶
256-3	2.63 × 10 ⁻⁶	4.99 × 10 ⁻⁵	5.44 × 10 ⁻⁵	1.21 × 10 ²	2.43 × 10 ⁶
256-2	2.63 × 10 ⁻⁶	7.48 × 10 ⁻⁵	8.15 × 10 ⁻⁵	1.83 × 10 ²	2.44 × 10 ⁶
256-1	2.63 × 10 ⁻⁶	9.97 × 10 ⁻⁵	1.09 × 10 ⁻⁴	2.28 × 10 ²	2.39 × 10 ⁶

$$k_2 (20\text{ °C}) = (2.40 \pm 0.04) \times 10^6 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

10.6.2.6 Reaktionen des Carbanions von Acetylaceton (24e)

Tabelle 10.55. Kinetische Messungen der Reaktion von Bis(4-pyrrolidin-1-yl-phenyl)-methylium-tetrafluoroborat (**3-BF₄⁻**) mit dem Kaliumsalz von Acetylaceton (**24e-K⁺**) mittels Stopped-flow-Spektrophotometrie bei 621 nm in DMSO bei 20 °C.

Nr.	[E] ₀ / mol L ⁻¹	[Nu] ₀ / mol L ⁻¹	[18-Krone-6]/ mol L ⁻¹	k _{1ψ} / s ⁻¹	k ₂ / L mol ⁻¹ s ⁻¹
279-4	2.49 × 10 ⁻⁶	1.87 × 10 ⁻⁵	2.03 × 10 ⁻⁵	4.09 × 10 ²	2.18 × 10 ⁷
279-3	2.49 × 10 ⁻⁶	3.74 × 10 ⁻⁵	4.07 × 10 ⁻⁵	9.09 × 10 ²	2.43 × 10 ⁷
279-2	2.49 × 10 ⁻⁶	5.61 × 10 ⁻⁵	6.10 × 10 ⁻⁵	1.05 × 10 ³	1.87 × 10 ⁷
279-1	2.49 × 10 ⁻⁶	7.48 × 10 ⁻⁵	8.13 × 10 ⁻⁵	1.22 × 10 ³	1.63 × 10 ⁷

$$k_2 (20\text{ °C}) = (2.03 \pm 0.30) \times 10^7 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Tabelle 10.56. Kinetische Messungen der Reaktion von Bis(1-methyl-1,2,3,4-tetrahydrochinolin-6-yl)-methylium-tetrafluoroborat (**8-BF₄⁻**) mit dem Kaliumsalz von Acetylaceton (**24e-K⁺**) mittels Stopped-flow-Spektrophotometrie bei 628 nm in DMSO bei 20 °C.

Nr.	[E] ₀ / mol L ⁻¹	[Nu] ₀ / mol L ⁻¹	[18-Krone-6]/ mol L ⁻¹	k _{1ψ} / s ⁻¹	k ₂ / L mol ⁻¹ s ⁻¹
271-1	2.59 × 10 ⁻⁶	2.48 × 10 ⁻⁵	2.60 × 10 ⁻⁵	1.67 × 10 ²	6.74 × 10 ⁶
271-2	2.59 × 10 ⁻⁶	4.96 × 10 ⁻⁵	5.20 × 10 ⁻⁵	3.43 × 10 ²	6.90 × 10 ⁶
271-3	2.59 × 10 ⁻⁶	7.45 × 10 ⁻⁵	7.80 × 10 ⁻⁵	5.01 × 10 ²	6.73 × 10 ⁶
271-4	2.59 × 10 ⁻⁶	9.93 × 10 ⁻⁵	1.04 × 10 ⁻⁴	6.75 × 10 ²	6.80 × 10 ⁶

$$k_2 (20\text{ °C}) = (6.79 \pm 0.07) \times 10^6 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Tabelle 10.57. Kinetische Messungen der Reaktion von Bis-(1-methyl-2,3-dihydro-1H-indol-5-yl)-methylum-tetrafluorborat (**9-BF₄⁻**) mit dem Kaliumsalz von Acetylaceton (**24e-K⁺**) mittels Stopped-flow-Spektrophotometrie bei 624 nm in DMSO bei 20 °C.

Nr.	[E] ₀ / mol L ⁻¹	[Nu] ₀ / mol L ⁻¹	[18-Krone-6]/ mol L ⁻¹	k _{1ψ} / s ⁻¹	k ₂ / L mol ⁻¹ s ⁻¹
274-4	2.46 × 10 ⁻⁶	2.57 × 10 ⁻⁵	2.56 × 10 ⁻⁵	6.43 × 10 ¹	2.51 × 10 ⁶
275-3	2.46 × 10 ⁻⁶	5.14 × 10 ⁻⁵	5.12 × 10 ⁻⁵	1.31 × 10 ²	2.56 × 10 ⁶
275-2	2.46 × 10 ⁻⁶	7.71 × 10 ⁻⁵	7.68 × 10 ⁻⁵	1.96 × 10 ²	2.54 × 10 ⁶
275-1	2.46 × 10 ⁻⁶	1.03 × 10 ⁻⁴	1.02 × 10 ⁻⁴	2.53 × 10 ²	2.47 × 10 ⁶

$$k_2 (20 \text{ °C}) = (2.52 \pm 0.04) \times 10^6 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Tabelle 10.58. Kinetische Messungen der Reaktion von Bis-(2,3,6,7-tetrahydro-1H,5H-pyrido[3,2,1-ij]chinolin-9-yl)-methylum-tetrafluorborat (**10-BF₄⁻**) mit dem Kaliumsalz von Acetylaceton (**24e-K⁺**) mittels Stopped-flow-Spektrophotometrie bei 643 nm in DMSO bei 20 °C .

Nr.	[E] ₀ / mol L ⁻¹	[Nu] ₀ / mol L ⁻¹	[18-Krone-6]/ mol L ⁻¹	k _{1ψ} / s ⁻¹	k ₂ / L mol ⁻¹ s ⁻¹
250-4	2.56 × 10 ⁻⁶	2.56 × 10 ⁻⁵	2.55 × 10 ⁻⁵	2.16 × 10 ¹	8.45 × 10 ⁵
250-3	2.56 × 10 ⁻⁶	5.12 × 10 ⁻⁵	5.10 × 10 ⁻⁵	4.23 × 10 ¹	8.27 × 10 ⁵
250-2	2.56 × 10 ⁻⁶	7.67 × 10 ⁻⁵	7.64 × 10 ⁻⁵	6.31 × 10 ¹	8.22 × 10 ⁵
250-1	2.56 × 10 ⁻⁶	1.02 × 10 ⁻⁴	1.02 × 10 ⁻⁴	8.56 × 10 ¹	8.37 × 10 ⁵

$$k_2 (20 \text{ °C}) = (8.33 \pm 0.08) \times 10^5 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Tabelle 10.59. Kinetische Messungen der Reaktion von Bis-(1,2,5,6-tetrahydro-4H-pyrrolo[3,2,1-ij]chinolin-8-yl)-methylum-tetrafluorborat (**11-BF₄⁻**) mit dem Kaliumsalz von Acetylaceton (**24e-K⁺**) mittels Stopped-flow-Spektrophotometrie bei 640 nm in DMSO bei 20 °C.

Nr.	[E] ₀ / mol L ⁻¹	[Nu] ₀ / mol L ⁻¹	[18-Krone-6]/ mol L ⁻¹	k _{1ψ} / s ⁻¹	k ₂ / L mol ⁻¹ s ⁻¹
252-4	2.58 × 10 ⁻⁶	2.59 × 10 ⁻⁵	2.75 × 10 ⁻⁵	8.55	3.30 × 10 ⁵
252-3	2.58 × 10 ⁻⁶	5.18 × 10 ⁻⁵	5.51 × 10 ⁻⁵	1.70 × 10 ¹	3.28 × 10 ⁵
252-2	2.58 × 10 ⁻⁶	7.77 × 10 ⁻⁵	8.26 × 10 ⁻⁵	2.56 × 10 ¹	3.29 × 10 ⁵
252-1	2.58 × 10 ⁻⁶	1.04 × 10 ⁻⁴	1.10 × 10 ⁻⁴	3.41 × 10 ¹	3.29 × 10 ⁵

$$k_2 (20 \text{ °C}) = (3.29 \pm 0.01) \times 10^5 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

10.6.2.7 Reaktionen des Carbanions von Acetessigsäureethylester (**24f**)

Tabelle 10.60. Kinetische Messungen der Reaktion von Bis(1-methyl-1,2,3,4-tetrahydrochinolin-6-yl)-methylum-tetrafluorborat (**8-BF₄⁻**) mit dem Kaliumsalz von Acetessigester (**24f-K⁺**) mittels Stopped-flow-Spektrophotometrie bei 628 nm in DMSO bei 20 °C.

Nr.	[E] ₀ / mol L ⁻¹	[Nu] ₀ / mol L ⁻¹	[18-Krone-6]/ mol L ⁻¹	k _{1ψ} / s ⁻¹	k ₂ / L mol ⁻¹ s ⁻¹
272-1	2.45 × 10 ⁻⁶	2.00 × 10 ⁻⁵	2.01 × 10 ⁻⁵	3.36 × 10 ²	1.68 × 10 ⁷
272-4	2.45 × 10 ⁻⁶	2.00 × 10 ⁻⁵	2.01 × 10 ⁻⁵	3.57 × 10 ²	1.78 × 10 ⁷
272-2	2.45 × 10 ⁻⁶	4.01 × 10 ⁻⁵	4.03 × 10 ⁻⁵	7.17 × 10 ²	1.79 × 10 ⁷
272-3	2.45 × 10 ⁻⁶	6.01 × 10 ⁻⁵	6.04 × 10 ⁻⁵	9.74 × 10 ²	1.62 × 10 ⁷

$$k_2 (20 \text{ °C}) = (1.72 \pm 0.07) \times 10^7 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Tabelle 10.61. Kinetische Messungen der Reaktion von Bis-(1-methyl-2,3-dihydro-1H-indol-5-yl)-methylum-tetrafluorborat (**9-BF₄⁻**) mit dem Kaliumsalz von Acetessigester (**24f-K⁺**) mittels Stopped-flow-Spektrophotometrie bei 624 nm in DMSO bei 20 °C.

Nr.	[E] ₀ / mol L ⁻¹	[Nu] ₀ / mol L ⁻¹	[18-Krone-6]/ mol L ⁻¹	k _{1ψ} / s ⁻¹	k ₂ / L mol ⁻¹ s ⁻¹
276-4	2.44 × 10 ⁻⁶	2.49 × 10 ⁻⁵	2.70 × 10 ⁻⁵	1.81 × 10 ²	7.26 × 10 ⁶
276-3	2.44 × 10 ⁻⁶	4.99 × 10 ⁻⁵	5.39 × 10 ⁻⁵	3.68 × 10 ²	7.39 × 10 ⁶
276-2	2.44 × 10 ⁻⁶	7.48 × 10 ⁻⁵	8.09 × 10 ⁻⁵	5.40 × 10 ²	7.22 × 10 ⁶
276-1	2.44 × 10 ⁻⁶	9.97 × 10 ⁻⁵	1.08 × 10 ⁻⁴	6.74 × 10 ²	6.75 × 10 ⁶

$$k_2 (20 \text{ °C}) = (7.15 \pm 0.23) \times 10^6 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Tabelle 10.62. Kinetische Messungen der Reaktion von Bis-(2,3,6,7-tetrahydro-1H,5H-pyrido[3,2,1-ij]chinolin-9-yl)-methylum-tetrafluorborat (**10-BF₄⁻**) mit dem Kaliumsalz von Acetessigsäureethylester (**24f-K⁺**) mittels Stopped-flow-Spektrophotometrie bei 643 nm in DMSO bei 20 °C.

Nr.	[E] ₀ / mol L ⁻¹	[Nu] ₀ / mol L ⁻¹	[18-Krone-6]/ mol L ⁻¹	k _{1ψ} / s ⁻¹	k ₂ / L mol ⁻¹ s ⁻¹
251-4	2.54 × 10 ⁻⁶	2.54 × 10 ⁻⁵	2.68 × 10 ⁻⁵	7.64 × 10 ¹	3.01 × 10 ⁶
251-3	2.54 × 10 ⁻⁶	5.08 × 10 ⁻⁵	5.36 × 10 ⁻⁵	1.59 × 10 ²	3.12 × 10 ⁶
251-2	2.54 × 10 ⁻⁶	7.62 × 10 ⁻⁵	8.05 × 10 ⁻⁵	2.38 × 10 ²	3.12 × 10 ⁶
251-1	2.54 × 10 ⁻⁶	1.02 × 10 ⁻⁴	1.07 × 10 ⁻⁴	3.16 × 10 ²	3.11 × 10 ⁶

$$k_2 (20 \text{ °C}) = (3.09 \pm 0.05) \times 10^6 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Tabelle 10.63. Kinetische Messungen der Reaktion von Bis-(1,2,5,6-tetrahydro-4H-pyrrolo[3,2,1-ij]chinolin-8-yl)-methylum-tetrafluoroborat (**11-BF₄⁻**) mit dem Kaliumsalz von Acetessigsäureethylester (**24f-K⁺**) mittels Stopped-flow-Spektrophotometrie bei 640 nm in DMSO bei 20 °C.

Nr.	[E] ₀ / mol L ⁻¹	[Nu] ₀ / mol L ⁻¹	[18-Krone-6]/ mol L ⁻¹	k _{1ψ} / s ⁻¹	k ₂ / L mol ⁻¹ s ⁻¹
253-4	2.58 × 10 ⁻⁶	2.63 × 10 ⁻⁵	2.67 × 10 ⁻⁵	3.22 × 10 ¹	1.22 × 10 ⁶
253-3	2.58 × 10 ⁻⁶	5.25 × 10 ⁻⁵	5.33 × 10 ⁻⁵	6.34 × 10 ¹	1.21 × 10 ⁶
253-2	2.58 × 10 ⁻⁶	7.88 × 10 ⁻⁵	8.00 × 10 ⁻⁵	9.36 × 10 ¹	1.19 × 10 ⁶
253-1	2.58 × 10 ⁻⁶	1.05 × 10 ⁻⁴	1.07 × 10 ⁻⁴	1.23 × 10 ²	1.17 × 10 ⁶

$$k_2 (20 \text{ °C}) = (1.20 \pm 0.02) \times 10^6 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

10.6.2.8 Reaktionen des Carbanions von Malonsäurediethylester (**24g**)

Tabelle 10.64. Kinetische Messungen der Reaktion von Bis-(2,3,6,7-tetrahydro-1H,5H-pyrido[3,2,1-ij]chinolin-9-yl)-methylum-tetrafluoroborat (**10-BF₄⁻**) mit dem Kaliumsalz von Malonsäurediethylester (**24g-K⁺**) mittels Stopped-flow-Spektrophotometrie bei 643 nm in DMSO bei 20 °C.

Nr.	[E] ₀ / mol L ⁻¹	[Nu] ₀ / mol L ⁻¹	[18-Krone-6]/ mol L ⁻¹	k _{1ψ} / s ⁻¹	k ₂ / L mol ⁻¹ s ⁻¹
259-4	2.56 × 10 ⁻⁶	2.61 × 10 ⁻⁵	2.59 × 10 ⁻⁵	2.30 × 10 ²	8.81 × 10 ⁶
259-2	2.56 × 10 ⁻⁶	5.22 × 10 ⁻⁵	5.18 × 10 ⁻⁵	4.83 × 10 ²	9.27 × 10 ⁶
259-3	2.56 × 10 ⁻⁶	7.82 × 10 ⁻⁵	7.77 × 10 ⁻⁵	7.29 × 10 ²	9.32 × 10 ⁶

$$k_2 (20 \text{ °C}) = (9.13 \pm 0.20) \times 10^6 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Tabelle 10.65. Kinetische Messungen der Reaktion von Bis-(1,2,5,6-tetrahydro-4H-pyrrolo[3,2,1-ij]chinolin-8-yl)-methylium-tetrafluoroborat (**11-BF₄⁻**) mit dem Kaliumsalz von Malonsäurediethylester (**24g-K⁺**) mittels Stopped-flow-Spektrophotometrie bei 640 nm in DMSO bei 20 °C.

Nr.	[E] ₀ / mol L ⁻¹	[Nu] ₀ / mol L ⁻¹	[18-Krone-6]/ mol L ⁻¹	k _{1ψ} / s ⁻¹	k ₂ / L mol ⁻¹ s ⁻¹
258-4	2.36 × 10 ⁻⁶	2.54 × 10 ⁻⁵	2.64 × 10 ⁻⁵	1.07 × 10 ²	4.19 × 10 ⁶
258-3	2.36 × 10 ⁻⁶	5.09 × 10 ⁻⁵	5.30 × 10 ⁻⁵	2.09 × 10 ²	4.10 × 10 ⁶
258-2	2.36 × 10 ⁻⁶	7.63 × 10 ⁻⁵	7.93 × 10 ⁻⁵	3.16 × 10 ²	4.14 × 10 ⁶
258-1	2.36 × 10 ⁻⁶	1.02 × 10 ⁻⁴	1.06 × 10 ⁻⁴	4.09 × 10 ²	4.02 × 10 ⁶

$$k_2 (20 \text{ °C}) = (4.11 \pm 0.06) \times 10^6 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

10.7 Cyclovoltammetrie-Messungen

10.7.1 Allgemeines

Die Cyclovoltammetrie-Messungen wurden mit der in Kapitel 10.1 beschriebenen Messanordnung durchgeführt. Vor jeder Messreihe wurde zunächst das Potential des Redoxpaars Ferrocen/Ferrocenium-Ion in einer 0.1 M Lösung von getrocknetem Tetra-*n*-butylammoniumhexafluorophosphat in wasserfreiem Dimethylsulfoxid als Elektrolyt gegen die verwendete Ag/AgCl-Referenzelektrode bestimmt. Anschließend wurden wenige Milligramm der zu vermessenden Substanz in einer 0.1 M Lösung von Tetra-*n*-butylammoniumhexafluorophosphat in wasserfreiem Dimethylsulfoxid zusammen mit Ferrocen als Standard gelöst. Nach 5 min Spülen der Lösung mit Argon wurde das Cyclovoltammogramm bei Raumtemp. mit einer Spannungsvorschubsgeschwindigkeit von 100 mV/s aufgenommen. Zur Umrechnung der gegen die Ag/AgCl-Elektrode gemessenen Reduktionspotentiale in Potentiale gegen eine Standardwasserstoffelektrode (SHE_{aq}) wurde der von Bordwell et al.^[89a] vorgeschlagene Potentialwert von 719 mV für das Redoxpaar Ferrocen/Ferrocenium-Ion gegen die Standardwasserstoffelektrode verwendet.

Die Umrechnung des gemessenen Potentialwertes E_{pc} gegen die Ag/AgCl-Elektrode in einen Potentialwert gegen die Standardwasserstoffelektrode (SHE_{aq}) E_{red} mit Hilfe des Ferrocens als Standard wird nachfolgend am Beispiel des Chinonmethids **20a** beschrieben (Tabelle 10.66, erste Zeile). Für das Redoxpaar Ferrocen/Ferrocenium-Ion wurde ein Potentialwert von 324 mV bestimmt. In Gegenwart des Chinonmethids **20a** bestimmt man dagegen einen Potentialwert von 329 mV. Das korrigierte kathodische Peakpotential E_{pc} (korr.) erhält man daher durch Addition von -5 mV (324-329). Die Umrechnung des korrigierten Potentialwertes in ein Potential gegen die Standardwasserstoffelektrode (SHE_{aq}) erfolgt dann mit Hilfe des von Bordwell^[89a] vorgeschlagenen Potentialwerts von 719 mV für das Redoxpaar Ferrocen/Ferrocenium-Ion gegen die Standardwasserstoffelektrode durch Addition +395 mV (719-324).

10.7.2 Reduktionspotentiale der Chinonmethide

Tabelle 10.66. Cyclovoltammetrie-Messungen der Chinonmethide **20a-d** in einer 0.1 M Lösung von Tetra-*n*-butylammoniumhexafluorophosphat in Dimethylsulfoxid und Ferrocen als Standard ($E_{1/2}$ (Ferrocen gegen Ag/AgCl) = 324 mV) mit einer Vorschubsgeschwindigkeit von 100 mV/s.

Elektrophil	$E_{1/2}$ (Ferrocen) / mV	E_{pc} / mV	E_{pc} (korr.) / mV	E_{red} mV
20a	329	-1268	-1273	-878
20b	326	-1314	-1316	-921
20c	340	-1383	-1399	-1004
20d	331	-1432	-1439	-1044

10.7.3 Reduktionspotentiale der Benzhydrylkationen

Tabelle 10.67. Cyclovoltammetrie-Messungen der Tetrafluoroborat-Salze der Benzhydrylkationen **8-10** in einer 0.1 M Lösung von Tetra-*n*-butylammoniumhexafluorophosphat in Dimethylsulfoxid und Ferrocen als Standard ($E_{1/2}$ (Ferrocen gegen Ag/AgCl) = 342 mV) mit einer Vorschubsgeschwindigkeit von 100 mV/s.

Elektrophil	$E_{1/2}$ (Ferrocen) / mV	E_{pc} / mV	E_{pc} (korr.) / mV	E_{red} / mV
8-BF₄⁻	599	-426	-683	-306
9-BF₄⁻	423	-624	-705	-328
10-BF₄⁻	402	-690	-750	-373

10.8 Kristallstrukturanalysen

2,6-Di-tert-butyl-4-(4-methylbenzyliden)-cyclohexa-2,5-dienon (20a)

Geeignete Kristalle für die Kristallstrukturanalyse wurden durch Kristallisation von **20a** aus *n*-Hexan erhalten.

Kristallographische Daten: Empirische Formel: C₂₂H₂₈O; $M = 308.44 \text{ g mol}^{-1}$; Kristallgröße: $(0.27 \times 0.43 \times 0.53) \text{ mm}^3$ als gelber Brocken; monoklin; Raumgruppe P2₁/n (Nr. 14); Elementarzelle: $a = 8.8370(16)$, $b = 17.5383(27)$, $c = 12.3004(22) \text{ \AA}$; $\alpha = 90.000(14)$, $\beta = 96.758(15)$, $\gamma = 90.000(14)^\circ$, $V = 1893.1(16) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $\rho = 1.082 \text{ g cm}^{-3}$; $\mu(\text{Mo-K}\alpha) = 0.064 \text{ mm}^{-1}$; empirische Absorptionskorrektur mit Ψ -scans lieferte $T_{\min} = 0.9522$ und $T_{\max} = 0.9994$; $F(000) = 672$. - *Datensammlung und Auswertung*: NONIUS-CAD-4-Diffraktometer, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$, $T = 21(2) \text{ }^\circ\text{C}$, ω -2 Θ -scan, Θ -Bereich 2.60-23.97°; 3105 Reflexe gemessen, zu 2956 unabhängigen Reflexen gemittelt ($R_{\text{int}} = 0.0109$), davon 2256 beobachtet ($I > 2\sigma I$). *Strukturlösung und Verfeinerung*: Lösung mit SIR92; Verfeinerung von 219 Variablen mit SHELXS93^[123] konvergiert bei $R1[F^2] = 0.0474$ [$wR2(F^2) = 0.1105$] für 2256 Daten ($I > 2\sigma I$) und $R1[F^2] = 0.0670$ [$wR2(F^2) = 0.1237$] für alle Daten; finale Restelektronendichte: 0.132/-0.119 e/ \AA^3 .

Tabelle 10.68. Atomkoordinaten (10^{-4}) von **20a**.

Atom	x	y	z	$U_{\text{eq}}^{[a]}$
O(1)	2338(2)	2924(1)	-1962(2)	78(1)
C(1)	1783(3)	2559(2)	-1252(2)	47(1)
C(2)	398(3)	2836(1)	-814(2)	43(1)
C(3)	-170(3)	2409(2)	-54(2)	47(1)
C(4)	487(3)	1698(1)	367(2)	43(1)
C(5)	1859(3)	1459(1)	-53(2)	45(1)
C(6)	2507(3)	1841(1)	-821(2)	41(1)
C(7)	-321(3)	3597(1)	-1222(2)	50(1)
C(8)	816(3)	4244(2)	-935(3)	82(1)
C(9)	-1734(3)	3787(2)	-674(3)	71(1)
C(10)	-800(4)	3568(2)	-2454(3)	102(1)
C(11)	-202(3)	1320(1)	1145(2)	49(1)
C(12)	132(3)	605(2)	1727(2)	44(1)
C(13)	-459(3)	513(2)	2716(2)	59(1)
C(14)	-202(3)	-136(2)	3334(2)	65(1)
C(15)	627(3)	-736(2)	2992(2)	58(1)
C(16)	1190(3)	-656(2)	1997(3)	60(1)
C(17)	949(3)	-7(2)	1373(2)	54(1)
C(18)	851(4)	-1457(2)	3657(3)	92(1)
C(19)	3979(3)	1575(1)	-1246(2)	48(1)
C(20)	5241(3)	2163(2)	-968(3)	82(1)
C(21)	4528(4)	821(2)	-730(3)	83(1)
C(22)	3731(4)	1452(2)	-2482(2)	76(1)

[a] U_{eq} : equilibrierter U_{ij} -Tensor.

2,6-Di-tert-butyl-4-(4-dimethylaminobenzyliden)-cyclohexa-2,5-dienon (**20c**)

Geeignete Kristalle für die Kristallstrukturanalyse wurden durch Kristallisation von **20c** aus Methanol erhalten.

Kristallographische Daten: Empirische Formel: C₂₃H₃₁NO; $M = 337.49 \text{ g mol}^{-1}$; Kristallgröße: $(0.27 \times 0.27 \times 0.40) \text{ mm}^3$ als rotes Parallelepiped; monoklin; Raumgruppe P2₁/n (Nr. 14); Elementarzelle: $a = 8.8013(10)$, $b = 18.299(4)$, $c = 12.920(3) \text{ \AA}$; $\alpha = 90.00(2)$, $\beta = 100.60(2)$, $\gamma = 90.000(15)^\circ$, $V = 2045.2(7) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $\rho = 1.096 \text{ g cm}^{-3}$; $\mu(\text{Mo-K}\alpha) = 0.066 \text{ mm}^{-1}$; empirische Absorptionskorrektur mit Ψ -scans lieferte $T_{\min} = 0.9332$ und $T_{\max} = 0.9996$; $F(000) = 736$. - *Datensammlung und Auswertung*: NONIUS-CAD-4-Diffraktometer, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$, $T = 21(2) \text{ }^\circ\text{C}$, ω -2 Θ -scan, Θ -Bereich 2.23-23.96°; 3339 Reflexe gemessen, zu 3188 unabhängigen Reflexen gemittelt ($R_{\text{int}} = 0.0094$), davon 2260 beobachtet ($I > 2\sigma I$). *Strukturlösung und Verfeinerung*: Lösung mit SHELXS86^[123]; Verfeinerung von 234 Variablen mit SHELXS93^[123] konvergiert bei $R1[F^2] = 0.0512$ [$wR2(F^2) = 0.1180$] für 2260 Daten ($I > 2\sigma I$) und $R1[F^2] = 0.0755$ [$wR2(F^2) = 0.1339$] für alle Daten; finale Restelektronendichte: 0.119/-0.160 e/ \AA^3 .

Tabelle 10.69. Atomkoordinaten (10^{-4}) von **20c**.

Atom	x	y	z	$U_{\text{eq}}^{[a]}$
O(1)	2558(2)	2049(1)	1920(2)	83(1)
N(1)	4174(2)	6126(1)	-3403(2)	66(1)
C(1)	3152(2)	2397(1)	1278(2)	53(1)
C(2)	4520(2)	2110(1)	897(2)	50(1)
C(3)	5113(2)	2514(1)	192(2)	53(1)
C(4)	4496(2)	3211(1)	-211(2)	48(1)
C(5)	3149(2)	3463(1)	160(2)	50(1)
C(6)	2481(2)	3105(1)	867(2)	48(1)
C(7)	5204(3)	1360(1)	1282(2)	60(1)
C(8)	6624(3)	1174(1)	815(3)	91(1)
C(9)	4007(3)	762(1)	935(2)	75(1)
C(10)	5659(4)	1349(2)	2485(2)	99(1)
C(11)	5201(2)	3561(1)	-933(2)	52(1)
C(12)	4925(2)	4246(1)	-1486(2)	48(1)
C(13)	5631(3)	4345(1)	-2358(2)	58(1)
C(14)	5400(3)	4955(1)	-2984(2)	59(1)
C(15)	4445(2)	5523(1)	-2770(2)	50(1)
C(16)	3798(3)	5450(1)	-1863(2)	54(1)
C(17)	4024(2)	4836(1)	-1249(2)	52(1)
C(18)	4844(3)	6199(2)	-4333(2)	88(1)
C(19)	3208(4)	6709(1)	-3161(2)	92(1)
C(20)	1039(3)	3400(1)	1241(2)	56(1)
C(21)	558(4)	4145(2)	752(3)	93(1)
C(22)	1368(3)	3506(2)	2432(2)	82(1)
C(23)	-322(3)	2878(2)	935(2)	81(1)

[a] U_{eq} : equilibrierter U_{ij} -Tensor.

11 Literaturverzeichnis

- [1] a) R. B. Bates, C. A. Ogle in *Carbanion Chemistry – Reactivity and Structure Concepts in Organic Chemistry Volume 17* (Hrsg.: K. Hafner, J.-M. Lehn, C. W. Rees, P. von R. Schleyer, B. M. Trost, R. Zahradnik), Springer Verlag, Berlin, **1983**; b) E. Bunce, T. Durst, *Comprehensive Carbanion Chemistry – Studies in Organic Chemistry Volume 5*, Elsevier Scientific, Amsterdam, **1980**; c) J. C. Stowell, *Carbanions in Organic Synthesis*, Wiley, New York, **1979**; d) E. Bunce in *Carbanions: Mechanistic and Isotopic Aspects – Reaction Mechanisms in Organic Chemistry Monograph 9* (Hrsg.: C. Eaborn, N. B. Chapman), Elsevier Scientific, Amsterdam, **1975**; e) D. J. Cram in *Fundamentals of Carbanion Chemistry – Organic Chemistry Volume 4* (Hrsg.: A. T. Blomquist), Academic Press, New York, **1965**.
- [2] H. Henecka, *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl) 4. Aufl.* **1976**, Band 7/2b, S. 1435.
- [3] A. C. Cope, H. L. Holmes, H. O. House, *Org. React.* **1957**, *9*, 107-331.
- [4] a) M. A. Wurtz, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1872**, *17*, 436-442; b) A. T. Nielsen, W. J. Houlihan, *Org. React.* **1968**, 1-438.
- [5] a) E. Knoevenagel, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1894**, *27*, 2345-2346; b) G. Jones, *Org. React.* **1967**, *15*, 204-599.
- [6] a) L. Claisen, O. Lowman, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1887**, *20*, 651-657; b) C. R. Hauser, B. E. Hudson, *Org. React.* **1942**, *1*, 266-302.
- [7] a) A. Michael, *J. Prakt. Chem.* **1887**, *36*, 113-114; b) E. D. Bergman, D. Gunsburg, R. Rappo, *Org. React.* **1959**, *10*, 179-560.
- [8] J. Tsuji, *Palladium Reagents and Catalysts: Innovations in Organic Synthesis*, John Wiley & Sons, Chichester, **1996**, S. 290-340.
- [9] a) L. Horner, H. Hoffmann, H. G. Wippel, G. Klebe, *Chem. Ber.* **1959**, *92*, 2499-2505; b) W. S. Wadsworth, Jr., W. D. Emmons, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 1733-1738; c) W. S. Wadsworth, Jr., *Org. React.* **1977**, *25*, 73-253.
- [10] a) F. G. Bordwell, D. L. Hughes, *J. Org. Chem.* **1980**, *45*, 3314-3320; b) F. G. Bordwell, D. L. Hughes, *J. Org. Chem.* **1980**, *45*, 3320-3325.
- [11] F. G. Bordwell, D. L. Hughes, *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 2206-2215.
- [12] F. G. Bordwell, J. C. Branca, T. A. Cripe, *Isr. J. Chem.* **1985**, *26*, 357-366.
- [13] F. G. Bordwell, D. L. Hughes, *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 2216-2222.
- [14] a) M. R. Crampton, J. A. Stevens, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1991**, 1715-1720; b) J. P. L. Cox, M. R. Crampton, P. Wight, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1988**, 25-29; c) I. Kolb, V. Macháček, V. Štěrba, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1976**, *41*, 1914-1925.
- [15] a) C. F. Bernasconi, J. L. Zitomer, J. P. Fox, K. A. Howard, *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 482-486; b) C. F. Bernasconi, A. Laibelman, J. L. Zitomer, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 6570-6575; c) C. F. Bernasconi, J. L. Zitomer, D. F. Schuck, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 1132-1139.

- [16] a) E. M. Arnett, K. Molter, *J. Phys. Chem.* **1986**, *90*, 383-389; b) E. M. Arnett, K. E. Molter, *Acc. Chem. Res.* **1985**, *18*, 339-346.
- [17] H. Mayr, R. Schneider, U. Grabis, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 4460-4467.
- [18] R. Schneider, U. Grabis, H. Mayr, *Angew. Chem.*, **1986**, *98*, 94-95.
- [19] H. Mayr, M. Patz, M. F. Gotta, A. R. Ofial, *Pure Appl. Chem.* **1998**, *70*, 1993-2000.
- [20] H. Mayr, O. Kuhn, M. F. Gotta, M. Patz, *J. Phys. Org. Chem.* **1998**, *11*, 642-654.
- [21] H. Mayr, M. Patz, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 990-1010; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 938-957.
- [22] J. Burfeindt, M. Patz, M. Müller, H. Mayr, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 3629-3634.
- [23] H. Schimmel, Dissertation, Ludwig-Maximilians-Universität München, **2000**.
- [24] N. Hering, Diplomarbeit, Technische Hochschule Darmstadt, **1996**.
- [25] H. Mayr, M. F. Gotta, T. Bug, N. Hering, B. Irrgang, B. Janker, B. Kempf, R. Loos, A. R. Ofial, G. Remennikov, H. Schimmel, in Vorbereitung.
- [26] M. Patz, Dissertation, Technische Hochschule Darmstadt, **1994**.
- [27] a) J.P. Richard, M. M. Toteva, J. Crueiras, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 1664-1674; b) M. M. Toteva, J. Richard, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 11073-11083; c) J.P. Richard, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 4588-4595; d) J. P. Richard, T. L. Amyes, L. Bei, V. Stubblefield, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 9513-9519.
- [28] P. Grünanger, *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)* 4. Aufl. **1979**, Band VII/3b, S. 397-521.
- [29] L.-T. W. Lin, W. Bromps, T. Y. Ching, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **1993**, *31*, 3239-3243.
- [30] E. Müller, R. Mayer, U. Heilmann, K. Scheffler, *Liebigs Ann. Chem.* **1961**, *645*, 66-78.
- [31] L. Jurd, R. L. Fye, J. Morgan, Jr., *J. Agric. Food Chem.* **1979**, *27*, 1007-1016.
- [32] M. O. F. Goulart, J. H. P. Utley, *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 2520-2525.
- [33] S. Evans, P. Nesvadba, S. Allenbach (Ciba-Geigy AG), EP 744392, **1996** [*Chem. Abstr.* **1997**, *126*, 46968v].
- [34] D. B. Glass, A. Weissberger, *Org. Synth.* **1946**, *26*, 40-41.
- [35] D. Gargiulo, G. Cai, N. Ikemoto, N. Bozhkova, J. Odingo, N. Berova, K. Nakanishi, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 913-915.
- [36] unveröffentlichte Ergebnisse
- [37] J. Zabicky, *J. Chem. Soc.* **1961**, 683-687.
- [38] a) F. G. Bordwell, *Acc. Chem. Res.* **1988**, *21*, 456-463; b) W. S. Matthews, J. E. Bares, J. E. Bartmess, F. G. Bordwell, F. J. Cornforth, G. E. Drucker, Z. Margolin, R. J. McCallum, G. J. McCallum, N. R. Vanier, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 7006-7014; c) F. G. Bordwell, H. E. Fried, *J. Org. Chem.* **1981**, *46*, 4327-4331.
- [39] H. Mayr, R. Schneider, C. Schade, J. Bartl, R. Bederke, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 4446-4454.
- [40] L. M. Jackman, B. C. Lange, *Tetrahedron* **1977**, *33*, 2737-2769.
- [41] W. N. Olmstead, Z. Margolin, F. G. Bordwell, *J. Org. Chem.* **1980**, *45*, 3295-3299.
- [42] V. M. DePalma, E. M. Arnett, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 3514-3525.
- [43] W. N. Olmstead, F. G. Bordwell, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *45*, 3299-3305.
- [44] W. M. Dehn, R. E. Merling, *J. Am. Chem. Soc.* **1917**, *39*, 2646-2657.

- [45] L. F. Hatch, G. Sutherland, *J. Org. Chem.* **1948**, *13*, 249-253.
- [46] A. Rodrigue, J. W. Bovenkamp, B. V. Lacroix, R. A. B. Bannard, *Can. J. Chem.* **1986**, *64*, 808-815.
- [47] E. M. Arnett, S. G. Maroldo, G. W. Schriver, S. L. Schilling, A. Harrelson, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 6759-6767.
- [48] A. L. Kurts, S. M. Sakembaeva, I. P. Beletskaya, O. A. Reutov, *J. Org. Chem. USSR (Engl. Transl.)* **1973**, *9*, 1579-1578.
- [49] F. Guibé, P. Sarthou, G. Bram, *Tetrahedron* **1974**, *30*, 3139-3151.
- [50] M. Raban, E. A. Noe, G. Yamamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 6527-6531.
- [51] C. Cambillau, F. Guibe, *Can. J. Chem.* **1982**, *60*, 634-642.
- [52] a) A. A. Petrov, S. M. Esakov, B. A. Ershov, *J. Org. Chem. USSR (Eng. Transl.)* **1980**, *16*, 1335-1340; b) A. A. Petrov, S. N. Bizunok, B. A. Ershov, *J. Org. Chem. USSR (Eng. Transl.)* **1980**, *16*, 1340-1346.
- [53] M. Raban, R. Keintz, D. P. Haritos, J. Greenblatt, *J. Org. Chem.* **1980**, *45*, 2672-2675.
- [54] S. Hütte, Dissertation, Philipps-Universität Marburg, **1993**.
- [55] S.-I. Kiyooka, T. Kodani, K. Suzuki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1980**, *53*, 2318-2321.
- [56] E. Barchiesi, S. Bradamante, R. Ferraccioli, G. A. Pagani, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1990**, 375-383.
- [57] S. Bradamante, G. A. Pagani, *J. Chem. Soc. Perkin Trans 2* **1986**, 1035-1046.
- [58] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie 4. Aufl.*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **1991**, S. 118.
- [59] H.-O. Kalinowski, S. Berger, S. Braun, *¹³C-NMR-Spektroskopie*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **1984**.
- [60] a) M. T. Reetz, S. Hütte, R. Goddard, *Eur. J. Org. Chem.* **1999**, 2475-2478; b) M. T. Reetz, S. Hütte, R. Goddard, *Z. Naturforsch. B* **1995**, *50*, 415-422; c) M. T. Reetz, S. Hütte, R. Goddard, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 9339-9340.
- [61] a) L. Jurd, *J. Heterocyclic Chem.* **1984**, *21*, 81-83; b) T. Ruppert, Diplomarbeit, Ludwig-Maximilians-Universität München, **1998**.
- [62] M. Nölke, S. P. Verevkin, H.-D. Beckhaus, C. Rüchardt, *Liebigs Ann.* **1995**, 41-51. ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 2.0 (s, 6 H, OCH₃), 4.75 [dd, 2 H, Ar₂CHCH(COCH₃)₂], 7.1-7.3 (m, 10 H, ArH). – ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 29.76 (OCH₃), 51.34 [HCC(CO)₂], 74.66 (Ar₂CCH), 127.12, 127.84, 129.03, 141.37 (Ar), 203.06 (CO).
- [63] A. L. Kurts, N. K. Genkina, A. Macias, I. P. Beletskaya, O. A. Reutov, *Tetrahedron* **1971**, *27*, 4777-4785.
- [64] H. Staudinger, *Liebigs Ann. Chem.* **1905**, *341*, 99-117.
- [65] A. Kötze, *J. Prakt. Chem.* **1907**, *75*, 438-525.
- [66] a) H. Mayr, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1415-1428; b) M. Roth, C. Schade, H. Mayr, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 169-172; c) H. Mayr, R. Schneider, B. Irrgang, C. Schade, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 4454-4459; d) B. Irrgang, H. Mayr, *Tetrahedron* **1991**, *47*, 219-228; e) H. Mayr, M. Hartnagel, *Liebigs Ann.* **1996**, 2015-2018.
- [67] H. Mayr, J. L. Gonzalez, K. Lüdtke, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 525-531.
- [68] H. Mayr, J. Bartl, G. Hagen, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1689-1691.
- [69] G. Hagen, H. Mayr, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 4954-4961.

- [70] J. Bartl, S. Steenken, H. Mayr, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 7710-7716.
- [71] R. A. McClelland, V. M. Kanagasabapathy, N. S. Banait, S. Steenken, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 1816-1823.
- [72] R. A. McClelland, V. M. Kanagasabapathy, S. Steenken, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 6913-6914.
- [73] a) H. Mayr, N. Basso, G. Hagen, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 3060-3066; b) N. Basso, S. Görs, E. Popowski, H. Mayr, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 6025-6028.
- [74] H. Mayr, N. Basso, *Angew. Chem.* **1992**, *104* 1103-1105.
- [75] G. Lang, Dissertation, Ludwig-Maximilians-Universität München, **1998**.
- [76] M. A. Funke, H. Mayr, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 1214-1222.
- [77] R. Garner, J. C. Petitpierre (Ciba-Geigy AG), DE 2602404, **1976** [*Chem. Abstr.* **1976**, *85*, 123561w].
- [78] H. E. Zaugg, R. J. Michaels, E. J. Baker, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 3800-3808.
- [79] H. Strehlow, *Rapid Reactions in Solution*, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, **1992**.
- [80] H. Hartridge, F. J. W. Roughton, *Proc. R. Soc. London A* **1923**, *104*, 379.
- [81] S. F. Acree, *Am. Chem. J.* **1912**, *48*, 352.
- [82] F. de Jong, D. N. Reinhoudt, *Adv. Phys. Org. Chem.* **1981**, *17*, 1-156.
- [83] C. Cambillau, G. Bram, J. Corset, C. Riche, *Can. J. Chem.* **1982**, *60*, 2554-2565.
- [84] a) E. C. Ashby, *Acc. Chem. Res.* **1988**, *21*, 414-421; b) A. Pross, *Acc. Chem. Res.* **1985**, *18*, 212-219; c) J.-M. Savéant, *Adv. Phys. Org. Chem.* **1990**, *26*, 1-130; d) M. Chanon, M. L. Tobe, *Angew. Chem.* **1982**, *94*, 27-49; *Angew. Chem. Ind. Ed. Engl.* **1982**, *21*, 1-23; e) F. G. Bordwell, J. A. Harrelson Jr., *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 4893-4898; f) J. G. Kochi, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1331-1372; *Angew. Chem. Ind. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1227-1258; g) S. Fukuzumi, J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 7240-7252; h) E. M. Arnett, L. G. Whitesell Jr., K. Amarnath, J. P. Cheng, E. Marchot, *Makromol. Chem. Macromol. Symp.* **1988**, *13/14*, 21-31.
- [85] L. E. Ebersson, *Electron transfer reactions in organic chemistry: Reactivity and structure*, Vol. 25, Springer, Berlin, **1987**.
- [86] F. G. Bordwell, J. A. Harrelson Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 1052-1057.
- [87] Analog wurde bei der Reaktion von anionischen Nucleophilen mit Alkylhalogeniden zwischen Elektronentransferprozessen und klassischen S_N2-Mechanismen unterschieden: a) T. Lund, H. Lund, *Acta Chem. Scand. B* **1986**, *40*, 470-485; b) T. Lund, H. Lund, *Tetrahedron Lett.* **1986**, *27*, 95-98; c) T. Lund, H. Lund, *Acta Chem. Scand. B* **1988**, *42*, 269-279.
- [88] L. E. Ebersson, *Electron transfer reactions in organic chemistry: Reactivity and structure*, Vol. 25, Springer, Berlin, **1987**, S. 27.
- [89] a) F. G. Bordwell, J. A. Harrelson Jr., A. V. Satish, *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 3101-3105; b) F.G. Bordwell, J. A. Harrelson Jr., X. Zhang, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 4448-4450.
- [90] J. Heinze, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 823-840.
- [91] C. P. Andrieux, A. Merz, J.-M. Saveant, R. Tomahogh, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 1957-1962.
- [92] J. Q. Chambers, R. N. Adams, *J. Electroanal. Chem.* **1965**, *9*, 400.
- [93] R. D. Allendoerfer, P. H. Rieger, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 3711-3719.

- [94] M. Patz, H. Mayr, J. Maruta, S. Fukuzumi, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1351-1353.
- [95] E. B. Troughton, K. E. Molter, E. M. Arnett, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 6726-6735.
- [96] a) L. M. Stock, H. C. Brown, *Adv. Phys. Org. Chem.* **1963**, *1*, 35-148; b) J. E. Leffler, E. Grunwald, *Rates and Equilibria of Organic Reactions*, Wiley, New York, **1963**, S. 162-168.
- [97] A. Poss, *Adv. Phys. Org. Chem.* **1977**, *14*, 69-132.
- [98] R. Taylor, *Electrophilic Aromatic Substitutions*, Wiley & Sons, Chichester, **1990**, Bd. 11.
- [99] a) O. Exner, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1993**, 973-979; b) S. J. Formosinho, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1988**, 839-846; c) C. D. Johnson, B. Stratton, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1988**, 1903-1907; d) B. Giese, *Angew. Chem.* **1977**, *89*, 162-173; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1977**, *16*, 125-136 e) E. Buncl, H. Wilson, *J. Chem. Educ.* **1987**, *64*, 475-480.
- [100] M. Roth, H. Mayr, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2428-2430; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2250-2252.
- [101] C. D. Ritchie, *Acc. Chem. Res.* **1972**, *5*, 348-354.
- [102] L. A. P. Kane-Maguire, E. D. Honig, D. A. Sweigart, *Chem. Rev.* **1984**, *84*, 525-543.
- [103] R. Lucius, H. Mayr, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 2086-2089.
- [104] A. Albert, E. P. Serjeant, *The Determination of Ionization Constants: A Laboratory Manual 3rd. Ed.*, Chapman and Hall, London, **1984**, S. 137-160.
- [105] M. Gotta, Dissertation, Ludwig-Maximilians-Universität München **2000**.
- [106] Die Iteration erfolgt nach dem GRG2-Algorithmus von L. Lasdon, University of Texas und A. Waren, Cleveland State University.
- [107] $s_{\lg \exp}$ ist die Standardabweichung in $\lg k_{\exp}$.
- [108] a) B. A. Sim, P. H. Milne, D. D. M. Wayner, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 6635-6638; b) D. D. M. Wayner, D. J. McPhee, D. Griller, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 132-137; c) D. Griller, D. D. M. Wayner, *Pure Appl. Chem.* **1989**, *61*, 717-724; d) D. D. M. Wayner, B. A. Sim, J. J. Dannenberg, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 4853-4858; e) S. Fukuzumi, S. Koumitsu, K. Hironaka, T. Tanaka, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 305-316; f) S. Fukuzumi, T. Kitano, *Perkin Trans. 2* **1991**, 41-45; g) H. Volz, W. Lotsch, *Tetrahedron Lett.* **1969**, 2275-2278; h) K. Okamoto, K. Komatsu, O. Murai, O. Sakaguchi, *Tetrahedron Lett.* **1972**, 4989-4992.
- [109] s_E ist die Standardabweichung in E .
- [110] O. Exner, *Correlation Analysis of Chemical Data*, Plenum Press, New York, **1988**, S. 61-62.
- [111] J. N. Brønsted, K. Pedersen, *Z. Phys. Chem.* **1924**, *108*, 185-235.
- [112] F. G. Bordwell, T. A. Cripe, D. L. Hughes in *Nucleophilicity – Advances in Chemistry Series 215* (Hrsg.: J. M. Harris, S. P. McManus), ACS, Washington DC, **1987**, S. 137-153.
- [113] s_N ist die Standardabweichung in N .
- [114] a) C. F. Bernasconi, M. W. Stronach, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 2222-2227; b) C. F. Bernasconi, A. Kanavarioti, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 7744-7751; c) C. F. Bernasconi, C. J. Murray, J. P. Fox, D. J. Carré, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 4349-4359; d) C. F. Bernasconi, J. P. Fox, S. Fornarini, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 2810-2816.

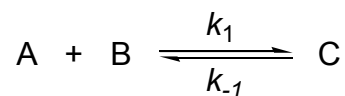
- [115] E. M. Arnett, N. G. Harvey, K. Amarnath, J.-P. Cheng, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 4143-4144.
- [116] G. W. Gokel, D. J. Cram, C. L. Liotta, H. P. Harris, F. L. Cook, *J. Org. Chem.* **1974**, *39*, 2445-2446.
- [117] E. Roos, E. Hugl (Bayer AG), DE 2734239, **1979** [*Chem. Abstr.* **1979**, *90*, 168295].
- [118] S. Evans, M. E. Gande, P. Nesvadba, V. H. von Ahn, R. A. E. Winter (Ciba-Geigy AG), EP 737660, **1996** [*Chem. Abstr.* **1997**, *126*, P7810t].
- [119] Pinkus, *Chem. Ber.* **1892**, *25*, 2802.
- [120] W. M. Phillips, D. J. Currie, *Can. J. Chem.* **1969**, *47*, 3137-3146.
- [121] G. Deng, J. Yu, X. Yang, H. Xu, *Tetrahedron* **1990**, *46*, 5967-5974.
- [122] J.-K. Kim, P.-S. Kwon, T.-W. Kwon, *Synth. Commun.* **1996**, *26*, 535-542.
- [123] G. M. Sheldrick, Universität Göttingen **1986** bzw. **1993**.

12 Anhang

Auswertung der kinetischen Messungen bei reversiblen Reaktionsverlauf

Für eine reversible Reaktion eines Reaktanten A mit einem Reaktanten B zu einem Reaktionsprodukt C, bei der für die Hinreaktion ein Geschwindigkeitsgesetz 2. Ordnung und für die Rückreaktion ein Geschwindigkeitsgesetz 1. Ordnung gültig ist, ergibt sich das allgemeine Reaktionsschema 12.1.

Schema 12.1.



Wenn die Reaktion mit einem großen Überschuss an B durchgeführt wird, ergibt sich für die zeitliche Änderung der Konzentration des Produktes C Gleichung (12.1).

$$\frac{d[C]}{dt} = k_{obs}[A] - k_{-1}[C] \quad \text{mit } k_{obs} = k_1[B] \quad (12.1)$$

Führt man die Größen $\Delta[A]$ und $\Delta[C]$ ein, die der jeweiligen Abweichung der aktuellen Konzentration von der jeweiligen Gleichgewichtskonzentration $[A]_{eq}$ und $[C]_{eq}$ entsprechen, erhält man Gleichung (12.2) und (12.3).

$$\Delta[A] = [A] - [A]_{eq} \quad (12.2)$$

$$\Delta[C] = [C] - [C]_{eq} \quad (12.3)$$

Aus einer Stoffmengenbilanz ergeben sich die Beziehungen (12.4) und (12.5), wobei $[A]_0$ der Konzentration an A zu Beginn der Reaktion entspricht.

$$[A]_0 = [A] + [C] \quad (12.4)$$

$$[A]_0 = [A]_{eq} + [C]_{eq} \quad (12.5)$$

Durch Einsetzen der nach $[A]$ bzw. $[C]$ umgeformten Gleichungen (12.2) bzw. (12.3) in Gleichung (12.4) und Berücksichtigung von Gleichung (12.5) ergibt sich die Beziehung (12.6).

$$\Delta[C] = -\Delta[A] \quad (12.6)$$

Nach Einsetzen der Gleichung (12.6) in Gleichung (12.2) erhält man:

$$[A] = [A]_{eq} - \Delta[C] \quad (12.7)$$

Differenziert man Gleichung (12.3) nach der Zeit t und berücksichtigt das Geschwindigkeitsgesetz (12.1) ergibt sich unter Berücksichtigung, dass sich die Gleichgewichtskonzentrationen mit der Zeit nicht ändern:

$$\frac{d\Delta[C]}{dt} = \frac{d[C]}{dt} - \frac{d[C]_{eq}}{dt} = k_{obs}[A] - k_{-1}[C] \quad (12.8)$$

Ersetzt man in Gleichung (12.8) $[A]$ durch Gleichung (12.7) und $[C]$ mit Hilfe von Gleichung (12.9), die sich durch Umformen von Gleichung (12.3) nach $[C]$ ergibt, erhält man die Beziehung (12.10).

$$[C] = [C]_{eq} + \Delta[C] \quad (12.9)$$

$$\frac{d\Delta[C]}{dt} = k_{obs}[A]_{eq} - k_{obs}\Delta[C] - k_{-1}[C]_{eq} - k_{-1}\Delta[C] \quad (12.10)$$

Die Summe des ersten und des dritten Terms in Gleichung (12.10) entsprechen dem Geschwindigkeitsgesetz (12.1) nach Gleichgewichtseinstellung. Diese Summe ist gleich Null, und man erhält somit die Differentialgleichung (12.11).

$$\frac{d\Delta[C]}{dt} = -(k_{obs} + k_{-1})\Delta[C] \quad (12.11)$$

Durch Integration ergibt sich für die zeitliche Änderung der Abweichung der Konzentration an C von der Gleichgewichtskonzentration mit der Abweichung $\Delta[C]_0$ zu Beginn der Reaktion:

$$\Delta[C] = \Delta[C]_0 \exp(-(k_{obs} + k_{-1})t) \quad (12.12)$$

Definiert man die Relaxationszeit τ als die Zeitdauer, nach der die Abweichung von der Gleichgewichtskonzentration zu Beginn der Reaktion $\Delta[C]_0$ auf $1/e$ abgenommen hat ergibt sich:

$$(k_{obs} + k_{-1})\tau = 1 \quad \text{mit } \Delta[C] = \frac{1}{e}\Delta[C]_0 \quad (12.13)$$

Umformen nach $1/\tau$ und Ersetzen von k_{obs} nach Gleichung (12.1) führt zu der Beziehung (12.14), nach der eine Auftragung von $1/\tau$ gegen die im Überschuss eingesetzte Konzentration eine Gerade ergibt, aus deren Steigung man die Geschwindigkeitskonstante der Hinreaktion und aus deren Achsenabschnitt man die Geschwindigkeitskonstante der Rückreaktion erhält.

$$\frac{1}{\tau} = k_{obs} + k_{-1} = k_1[B] + k_{-1} \quad (12.14)$$

Persönliche Daten

Name: Roland Lucius
Geburtsdatum: 29.12.1968
Geburtsort: Darmstadt

Schulbildung

1975 – 1979 Grundschule in Darmstadt
1979 – 1988 Gymnasium in Darmstadt
Erwerb der allgemeinen Hochschulreife

Zivildienst

09/1988 – 04/1990 Sanitäter im Krankentransport und Rettungsdienst beim DRK in Darmstadt

Studium

04/1990 – 07/1996 Studium der Chemie an der Technischen Hochschule in Darmstadt
09/92 Diplom-Vorexamen
02/1996 – 07/1996 Diplomarbeit am Institut für Makromolekulare Chemie in der Arbeitsgruppe von Prof. D. Braun: »Synthese und Charakterisierung von niedermolekularen organischen Gläsern«
06/96 Studienabschluss als Diplom-Ingenieur der Fachrichtung Chemie
seit 10/1996 Promotion an der Ludwig-Maximilians-Universität in München in der Arbeitsgruppe von Prof. H. Mayr: »Kinetische Untersuchungen zur Nucleophilie von stabilisierten Carbanionen«

Sonstiges

02/93 Preis der Dr. Anton-Keller-Stiftung für sehr gute Leistungen in der Diplomchemiker-Vorprüfung
seit 10/1996 Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Organische Chemie der Ludwig-Maximilians-Universität in München: Assistent im Chemie-Praktikum für Medizinstudenten, Ausbildung der Chemiestudenten in der Literaturrecherche in elektronischen Datenbanken.