

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

**Elektrofugie und Elektrophilie  
akzeptorsubstituierter  
Benzhydryl-Systeme**

**Dipl.-Chem. Univ. André Streiter**

aus

Rheine

2006

## **Erklärung**

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

## **Ehrenwörtliche Versicherung**

Diese Dissertation wurde selbstständig, ohne unerlaubte Hilfe erarbeitet.

München, am 25.07.2006

.....  
André Streiter

Dissertation eingereicht am: 25.07.2006

1. Gutachter: Prof. Dr. H. Mayr

2. Gutachter: Prof. Dr. H. Zipse

Mündliche Prüfung am: 06.09.2006

**für Andrea**

## Danksagung

Für die Möglichkeit, diese Arbeit durchführen zu können, gilt mein besonderer Dank Herrn Professor Herbert Mayr, der mich in allen wichtigen Fragen unterstützte und durch seine Anregungen maßgeblich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen hat.

Für ihre immerwährende Diskussionsbereitschaft und Hilfestellung bei zahlreichen Problemen seien Herrn Dr. Armin Ofial und Herrn Dr. Bernhard Kempf herzlich gedankt.

Mein besonderer Dank gilt Frau Dr. Sandra Jurić für ihren großen Einsatz bei der Durchführung der solvolytischen Untersuchungen.

Ich danke meinen Forschungspraktikanten Frau Camilla Scherb und Herrn Nicolas Streidl für ihre erfolgreiche und engagierte Mitarbeit.

Allen ehemaligen und derzeitigen Kolleginnen und Kollegen im Arbeitskreis möchte ich für die gute Zusammenarbeit, die freundliche Arbeitsatmosphäre sowie für die zahlreichen wertvollen und anregenden Diskussionen danken. Besonders erwähnt seien hier meine Laborkollegen Herr Dr. Matthias Hofmann, Frau Tanja Kanzian, Frau Dorothea Richter und Herr Thomas Singer.

Danken möchte ich auch den Mitarbeitern der analytischen Abteilungen und Werkstätten am Department Chemie und Biochemie der Ludwig-Maximilians-Universität für die rasche und kompetente Durchführung aller anstehenden Arbeiten.

Nicht zuletzt danke ich Herrn Frank Brotzel, Frau Tanja Kanzian, Frau Dorothea Richter, Frau Andrea Streiter, Herrn Thomas Singer und Herrn Nicolas Streidl für die kritische Durchsicht dieser Arbeit.

Mein ganz besonderer und persönlicher Dank geht an meine Frau Andrea, die mich in jeder Hinsicht unterstützt hat.

Teile dieser Arbeit sind bereits publiziert:

[1] **Kinetics of the Solvolyses of Benzhydryl Derivatives: Basis for the Construction of a Comprehensive Nucleofugality Scale**

B. Denegri, A. Streiter, S. Jurić, A. R. Ofial, O. Kronja, H. Mayr, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 1648-1656.

[2] **How Fast Do R-X Bonds Ionize? - A Semiquantitative Approach**

B. Denegri, A. R. Ofial, S. Jurić, A. Streiter, O. Kronja, H. Mayr, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 1657-1666.

## Erläuterungen

Im Text dargestellte Ziffern in eckigen Klammern weisen auf Literaturstellen hin, Buchstaben in eckigen Klammern auf Erläuterungen auf der selben Seite.

100E	100 %iges Ethanol
80A	80 % wässriges Aceton
80E	80 % wässriges Ethanol
90A	90 % wässriges Aceton
AAV	Allgemeine Arbeitsvorschrift
Ber	Berechnet
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	Dichlormethan
DC	Dünnschichtchromatographie
DNB	3,5-Dinitrobenzoat
<i>E</i>	Elektrophilie-Parameter
<i>E<sub>f</sub></i>	Elektrofugie-Parameter
Fa	Firma
g	Gramm
Gef	Gefunden
h	Stunden
HFIP	1,1,1,3,3,3-Hexafluorisopropanol
konz	konzentriert
Lsg	Lösung
M	Methanol
mL	Milliliter
<i>N</i>	Nukleophilie-Parameter
<i>N<sub>f</sub></i>	Nukleofugie-Parameter
OMs	Mesylat
OTs	<i>p</i> -Tosylat
PNB	<i>para</i> -Nitrobenzoat
RT	Raumtemperatur
<i>s</i>	Nukleophil-spezifischer Steigungs-Parameter
<i>s<sub>f</sub></i>	Nukleofug-spezifischer Steigungs-Parameter
Smp	Schmelzpunkt
TFA	Trifluoressigsäure
TFE	2,2,2-Trifluorethanol
THF	Tetrahydrofuran

---

**Inhaltsverzeichnis**

<b>0</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>1</b>
<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>7</b>
<b>2</b>	<b>Synthese der akzeptorsubstituierten Benzhydryl-Derivate</b>	<b>11</b>
2.1	Einleitung und Aufgabenstellung	11
2.2	Darstellung der chlosubstituierten Benzhydrole	13
2.3	Darstellung der chlosubstituierten Benzhydrylchloride	15
2.4	Darstellung der chlosubstituierten Benzhydrylbromide	16
2.5	Darstellung der chlosubstituierten Benzhydryltosylate	17
2.6	Darstellung des 3,3',5-Trichlorbenzhydrylmesylats	18
<b>3</b>	<b>Solvolyse von Benzhydrylderivaten</b>	<b>19</b>
3.1	Einleitung und Aufgabenstellung	19
3.2	Messmethode und Auswertung	21
3.2.1	Leitfähigkeitsmessung	21
3.2.2	Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten erster Ordnung	21
3.2.3	Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten	26
3.3	Ergebnisse der solvolytischen Untersuchungen von Benzhydryl-Derivaten	27
3.3.1	Gesamtkorrelation der neuen Referenzsysteme	27
3.3.2	Die neue Elektrofugie-Skala	31
3.3.3	Untersuchung von Benzhydrylhalogeniden in Hexafluorisopropanol	32
3.3.4	Untersuchungen des 3,3',5-Trichlorbenzhydrylmesylats	34
3.4	Erweiterung der Referenz-Nukleofuge	37
3.4.1	Vergleich der Sulfonate	40

3.4.2	Charakterisierung weiterer Nukleofuge	41
<b>3.5</b>	<b>Zusammenhang zwischen Ionisationsvermögen von Lösungsmitteln und den Nukleofugie-Parametern</b>	<b>48</b>
<b>3.6</b>	<b>Die Elektrofugie-Parameter</b>	<b>50</b>
<b>3.7</b>	<b>Elektrofugie strukturell unterschiedlicher Carbenium-Ionen</b>	<b>54</b>
<b>3.8</b>	<b>Wie schnell ionisieren R–X-Bindungen?</b>	<b>58</b>
<b>4</b>	<b>Reaktionen von Benzhydryl-Kationen mit Arenen und Alkenen</b>	<b>62</b>
<b>4.1</b>	<b>Einleitung und Aufgabenstellung</b>	<b>62</b>
4.1.1	Friedel-Crafts-Alkylierungen an Arenen mit Diarylcarbenium-Ionen	63
4.1.2	Elektrophile Alkylierung von Alkenen	66
<b>4.2</b>	<b>Messmethode und Auswertung</b>	<b>68</b>
4.2.1	Photometrische Messungen	68
4.2.2	Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten pseudo-erster Ordnung	69
4.2.3	Reaktionen zweiter Ordnung	70
4.2.4	Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten	71
<b>4.3</b>	<b>Untersuchungen der Friedel-Crafts-Alkylierung mit Benzhydrylium-Ionen</b>	<b>72</b>
4.3.1	Untersuchung der elektrophilen aromatischen Substitution mit Benzhydrylium-Ionen	72
4.3.2	Untersuchungen der elektrophilen Alkylierung von Alkenen	76
<b>4.4</b>	<b>Erweiterung der Elektrophilie- und Nukleophilie-Basissätze</b>	<b>78</b>
4.4.1	Einschränkungen der freien Korrelationsanalyse	78
4.4.2	Die Elektrophilie-Parameter ( <i>E</i> ) der reaktiven Benzhydrylium-Ionen	83
4.4.3	Die Nukleophil-spezifischen Parameter ( <i>N/s</i> ) der vermessenen Arene und Alkene	84
4.4.4	Bestimmung relativer Reaktivität durch Konkurrenzexperimente	87
4.4.5	Korrelationen vom Hammett-Typ	89
<b>4.5</b>	<b>Elektrophile Alkylierung von Styrolen</b>	<b>91</b>
4.5.1	Einleitung und Aufgabenstellung	91



4.5.2	Synthese des $\alpha$ -Fluorstyrols	92
4.5.3	Kinetische Untersuchungen der elektrophilen Alkylierung von $\alpha$ -Fluorstyrol	92
4.5.4	Synthese des $\alpha$ -Chlorstyrols	94
4.5.5	Kinetische Untersuchungen der elektrophilen Alkylierung von $\alpha$ -Chlorstyrol	94
4.5.6	Übersicht über die Reaktivitäten von Styrol-Derivaten	95
<b>4.6</b>	<b>Übersicht</b>	<b>97</b>
<b>4.7</b>	<b>Korrelation zwischen <math>E</math>-Parameter und Hammett-Konstanten</b>	<b>98</b>
<b>4.8</b>	<b>Vergleich der Elektrophilie mit der Elektrofugie</b>	<b>99</b>
<b>4.9</b>	<b>Korrelation zwischen <math>E</math>-Parameter und thermodynamische Daten</b>	<b>100</b>
<b>5</b>	<b>Darstellung der Benzhydryl-Derivate</b>	<b>101</b>
5.1	Allgemeines	101
5.2	Darstellung der (poly-)chlorierten Benzhydrole	106
5.3	Darstellung der (poly-)chlorierten Benzhydrylchloride	111
5.4	Darstellung der (poly-)chlorierten Benzhydrylbromide	116
5.5	Darstellung der (poly-)chlorierten Benzhydryltosylate	120
5.6	Darstellung des 3,3',5-Trichlorbenzhydrylmesylats	123
<b>6</b>	<b>Kinetische Daten der Solvolyse von Benzhydryl-Derivaten</b>	<b>124</b>
6.1	Benzhydrylchloride	124
6.2	Benzhydrylbromide	132
6.3	Benzhydryltosylate	143
6.4	3,3',5-Trichlorbenzhydrylmesylat	154
<b>7</b>	<b>Kinetische Untersuchung von <math>\pi</math>-Nukleophilen</b>	<b>157</b>
7.1	Kinetische Untersuchungen von Aromaten	158
7.1.1	Reaktion des 3-Chlorbenzhydrylium-Ions mit <i>m</i> -Xylol	158
7.1.2	Untersuchungen des Toluols	161

7.1.3	Untersuchungen des Biphenyls	171
7.1.4	Untersuchungen des Benzols	180
<b>7.2</b>	<b>Kinetische Untersuchungen von Alkenen</b>	<b>189</b>
7.2.1	Untersuchungen des 1-Hexens	189
7.2.2	Reaktion des 3-Chlorbenzhydrylium-Ions mit 2-Chlorprop-1-en	193
7.2.3	Untersuchung des 1,1-Dichlorethens	196
7.2.4	Untersuchungen des 2,3-Dichlorprop-1-ens	207
7.2.5	Untersuchungen des 1,1,2-Trichlorethens	216
7.2.6	Reaktion des 3,3,5-Trichlorbenzhydrylium-Ions mit 1,1,2,2-Tetrachlorethen	222
<b>7.3</b>	<b>Konkurrenz-kinetische Experimente</b>	<b>224</b>
<b>7.4</b>	<b>Kinetische Untersuchungen von halogensubstituierten Styrolen</b>	<b>226</b>
7.4.1	$\alpha$ -Fluorstyrol	226
7.4.2	$\alpha$ -Chlorstyrol	234
<b>8</b>	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>241</b>
<b>9</b>	<b>Anhang</b>	<b>246</b>

## 0 Zusammenfassung

1. Die akzeptorsubstituierten Benzhydrole **2q-t** und **2v** wurden durch Grignard-Reaktionen der substituierten Benzaldehyde mit den substituierten Brombenzolen synthetisiert. Das 3,3',5,5'-Tetrachlorbenzhydrol (**2u**) wurde durch eine Grignard-Reaktion des 1-Brom-3,5-dichlorbenzols (**8d**) mit Ethylformiat (**10**) hergestellt. Die Benzhydrole **2q-v** wurden mit Thionylchlorid oder Phosphortribromid in die entsprechenden Benzhydrylhalogenide überführt (Schema 0.1, Tabelle 0.1).

Schema 0.1:

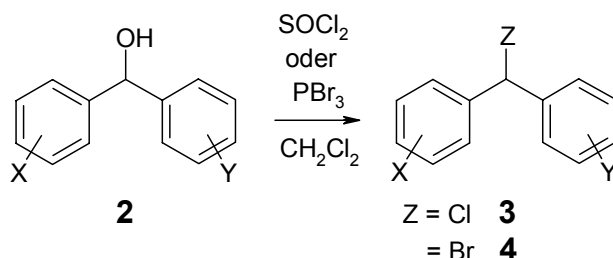


Tabelle 0.1:

Molekül- No.	X	Y	Ausbeute Chlorid <b>3</b>	Ausbeute Bromid <b>4</b>
<b>o</b>	4-Cl	4-Cl	--	95 %
<b>q</b>	3-Cl	H	86 %	97 %
<b>r</b>	3-Cl	4-Cl	91 %	70 %
<b>s</b>	3-Cl	3-Cl	67 %	95 %
<b>t</b>	3,5-Cl <sub>2</sub>	3-Cl	79 %	62 %
<b>u</b>	3,5-Cl <sub>2</sub>	3,5-Cl <sub>2</sub>	63 %	83 %
<b>v</b>	3,4-Cl <sub>2</sub>	3-Cl	60 %	--

Die chloresubstituierten Benzhydryltosylate **5q-s** und **5u** wurden in Anlehnung an eine Literaturvorschrift aus den Chloriden mit Silbertosylat (**13**) in 30-71 % Ausbeute synthetisiert. Das Tosylat **5t** wurde durch die Umsetzung des entsprechenden Alkoholats **2t** mit *p*-Toluolsulfonsäurechlorid (**14**) in 39 %iger Ausbeute gewonnen. In Anlehnung an eine Literaturvorschrift konnte das 3,3',5-Trichlorbenzhydrylmesylat (**6t**) ausgehend vom Bromid **4t** mit Silbermesylat (**17**) in 85% Ausbeute dargestellt werden.

2. Die Solvolyse der oben zitierten akzeptorsubstituierten Benzhydryl-Derivate wurde in unterschiedlichen Lösungsmitteln kinetisch untersucht. Die kinetischen Daten dieser Arbeit und der im Arbeitskreis vorangegangenen Arbeiten sowie ausgewählte Systeme aus der

Literatur wurden einer Korrelationsanalyse unter Verwendung der Linearen-Freien-Enthalpie-Beziehung (Gleichung 1.7) unterzogen,

$$\log k(25\text{ °C}) = s_f(N_f + E_f) \quad (1.7)$$

wobei  $k$  die Geschwindigkeitskonstante erster Ordnung bei 25 °C ist.  $E_f$  ist ein Maß für die Elektrofugie einer Verbindung.  $N_f$  und  $s_f$  sind Nukleofug-spezifische Parameter und werden den jeweiligen Abgangsgruppen in den jeweiligen Solventien zugeordnet. Die bestehenden Datensätze konnten über einen Bereich von sechs Größenordnungen hin zu schwächeren Elektrofugen und von über fünf Größenordnungen hin zu besseren Nukleofugen ausgebaut werden (Abbildung 0.1).

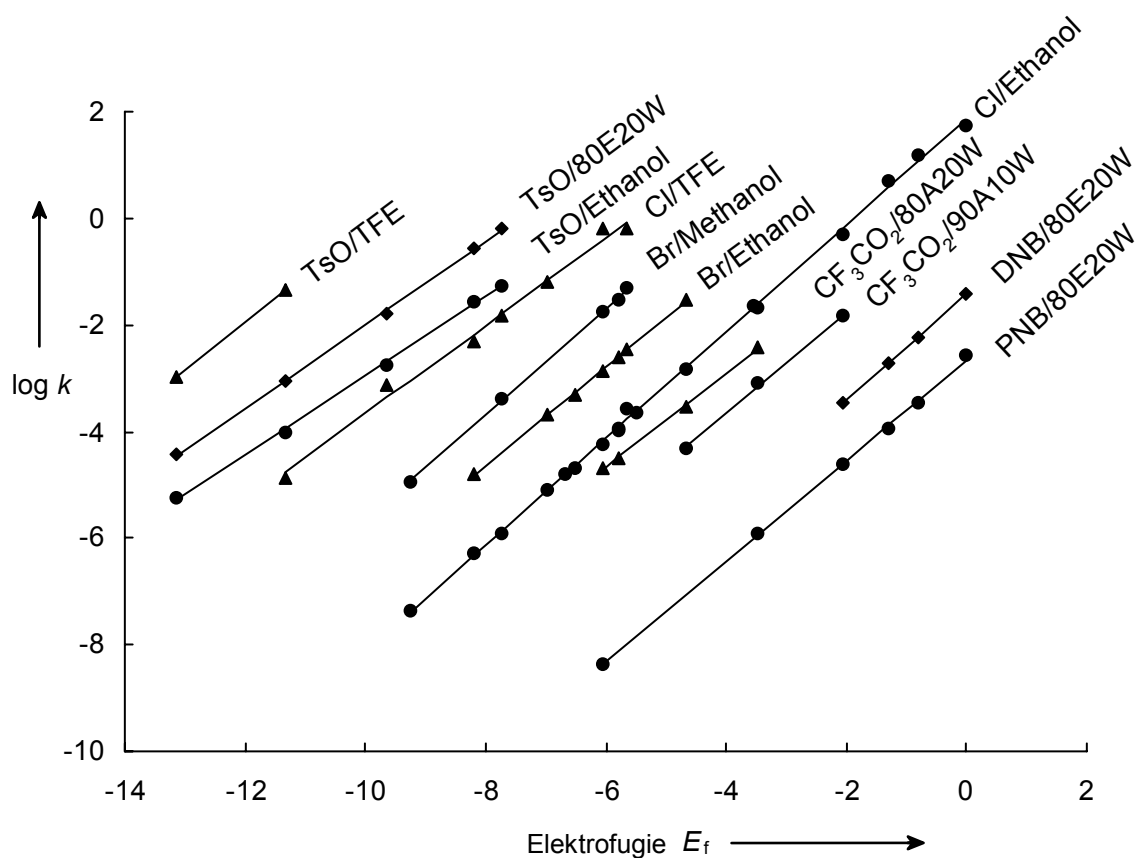
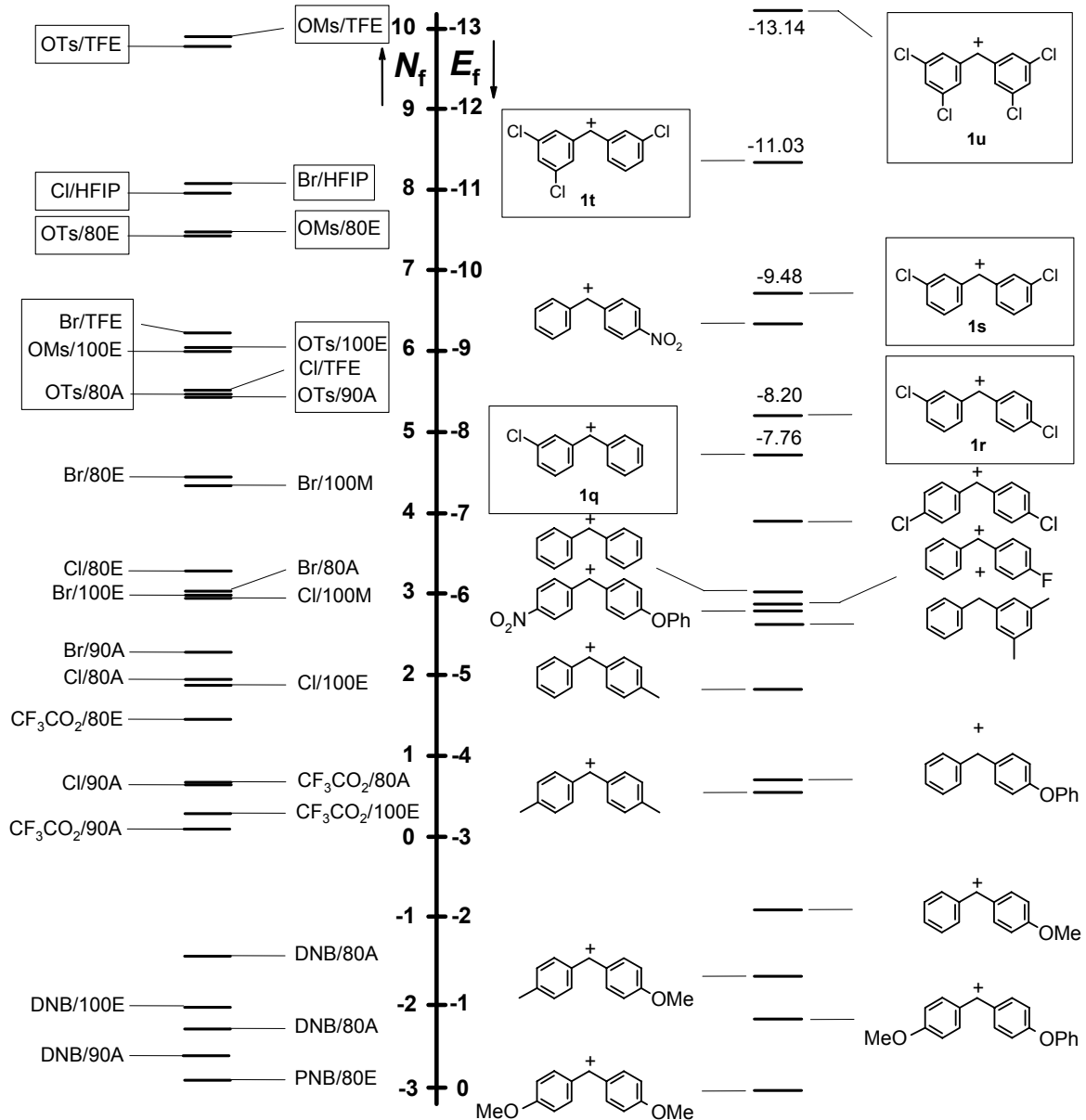


Abbildung 0.1: Auftragung von  $\log k_{(25\text{ °C})}$  gegen den Elektrofugie-Parameter  $E_f$ . Aus Übersichtlichkeitsgründen sind nur 11 von 30 möglichen Korrelationen aufgetragen. Abgangsgruppen: OTs = Tosylat, DNB = 3,5-Dinitrobenzoat, PNB = *p*-Nitrobenzoat. Lösungsmittel-Wasser-Gemische sind in Volumenprozent angegeben. Lösungsmittel: A = Aceton, E = Ethanol, TFE = 2,2,2-Trifluorethanol, W = Wasser.

In Abbildung 0.2 sind Elektrofuge und Nukleofuge so angeordnet, dass Paarungen von Komponenten, die auf gleicher Höhe stehen, bei 25 °C mit einer Halbwertszeit von 10 Minuten solvolysieren.



**Abbildung 0.2:** Gegenüberstellung der Elektrofuge-Skala mit der Nukleofuge-Skala. Abgangsgruppen: OMs = Mesylat, OTs = *p*-Tosylat, DNB = 3,5-Dinitrobenzoat, PNB = *p*-Nitrobenzoat. Lösungsmittel-Wasser-Gemische sind in Volumenprozent angegeben. Lösungsmittel: A = Aceton, E = Ethanol, M = Methanol, HFIP = 1,1,1,3,3,3-Hexafluor-isopropanol, TFE = 2,2,2-Trifluorethanol, W = Wasser.

3. Durch die Erweiterung der Elektrofugie-Basissätze war es möglich, eine Vielzahl an literaturbekannten solvolytischen Untersuchungen in die Korrelationen aufzunehmen. Damit konnten für strukturell sehr unterschiedliche Carbo-Kationen semiquantitative Elektrofugie-Parameter ermittelt und mit denen der zuvor bestimmten Benzhydryl-Kationen **1** verglichen werden (Abbildung 0.3).

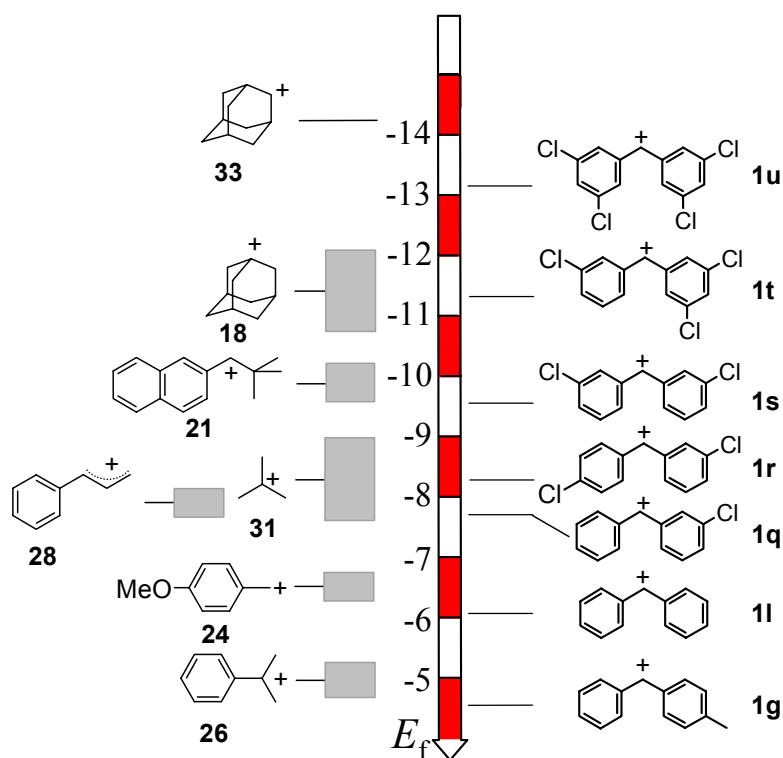


Abbildung 0.3: Vergleich der Elektrofugie verschiedener Carbenium-Ionen mit der von Benzhydrylium-Ionen **1**.

4. Durch kinetische Untersuchungen der Derivate von destabilisierten Benzhydrylium-Ionen **1** gelang die quantitative Klassifizierung der Nukleofugie guter Abgangsgruppen in stark ionisierenden Lösungsmitteln (Abbildung 0.4).

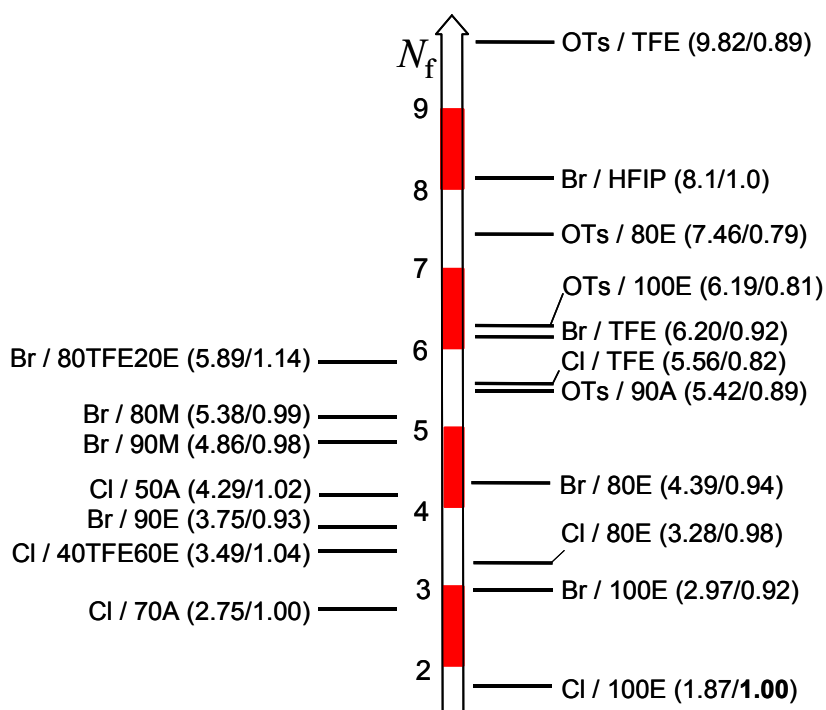


Abbildung 0.4: Gegenüberstellung einer Auswahl von Nucleofugen. Lösungsmittelgemische sind in Volumenprozent angegeben. Lösungsmittel: TFE = 2,2,2-Trifluorethanol, HFIP = 1,1,1,3,3,3-Hexafluorisopropanol, E = Ethanol, A = Aceton. Abgangsgruppen: OTs = *p*-Tosylat.

5. Die Reaktionen von Benzhydrylium-Ionen **1** mit  $\sigma$ -,  $\pi$ - und *n*-Nucleophilen folgen der Linearen-Freien-Enthalpiebeziehung (Gleichung 1.2), in der die Elektrophile durch den Parameter *E* beschrieben und die Nucleophile durch zwei Parameter *N* und *s* charakterisiert werden.

$$\log k (20 \text{ }^\circ\text{C}) = s(N+E) \quad (1.2)$$

Zur Erweiterung der bereits existierenden Elektrophilie-Skala wurden die akzeptor-substituierten Benzhydryl-Kationen **1q-t** und **1v** mit wenig reaktiven  $\pi$ -Nucleophilen untersucht. Durch eine Korrelationsanalyse wurden die Elektrophilie-Parameter *E* der Benzhydrylium-Ionen und die Nucleophil-spezifischen Parameter *N*, *s* schwacher  $\pi$ -Nucleophile bestimmt. Der Elektrophilie-Basissatz konnte so um über vier

Größenordnungen in Richtung der reaktiveren Kationen erweitert werden. Der Nucleophilie-Basissatz konnte in Richtung der wenig reaktiven  $\pi$ -Nucleophile (Arene und chlor-substituierte Alkene) um drei Größenordnungen erweitert werden (Abbildung 0.5).

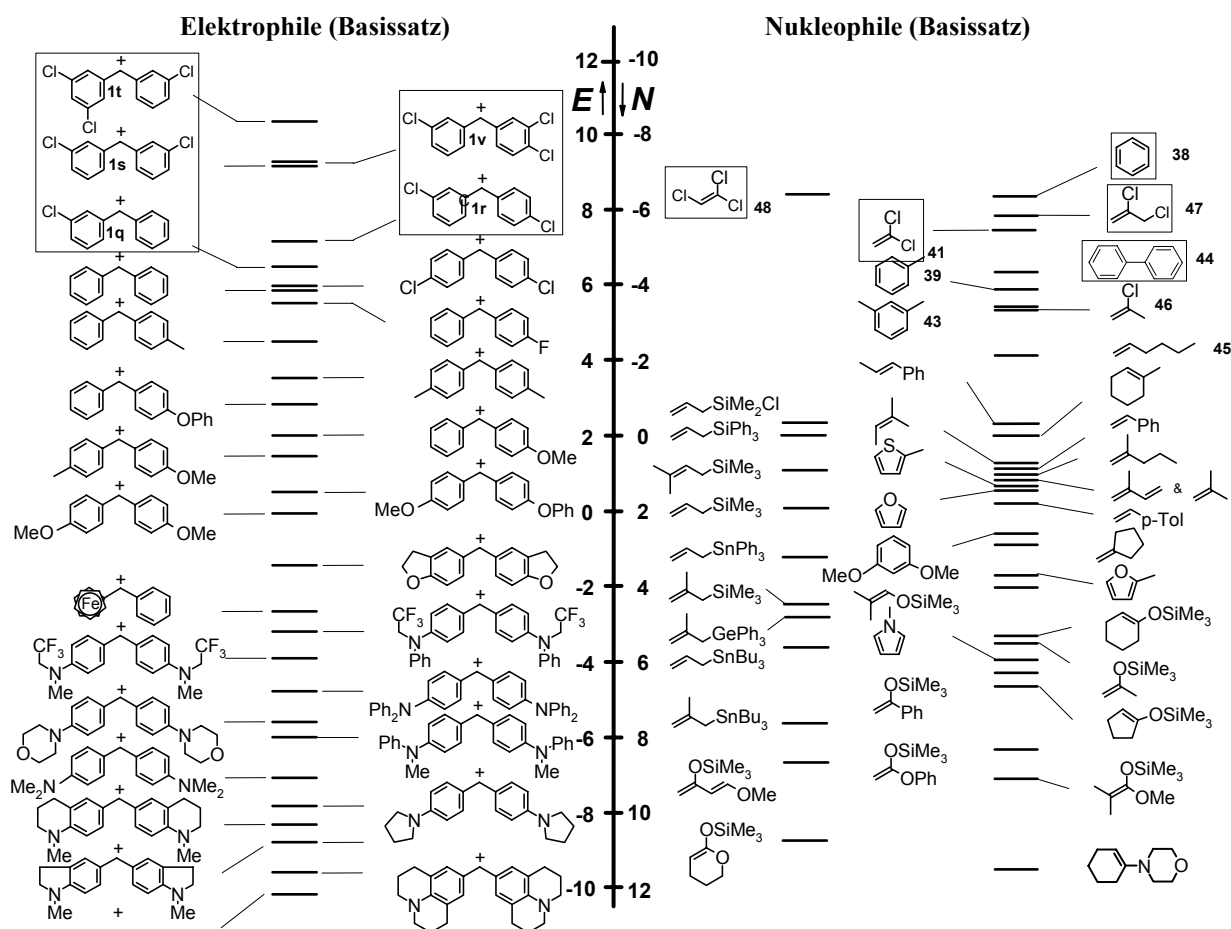


Abbildung 0.5: Ausschnitt aus den Elektrophilie- und Nucleophilie-Basissätzen.

6. Der Einfluss von Fluor- und Chlorsubstituenten auf die Nucleophilie von CC-Doppelbindung wurde am Beispiel der  $\alpha$ -Halogenstyrole kinetisch untersucht, wobei das  $\alpha$ -Fluorstyrol (**55**) vergleichbare nucleophile Eigenschaften zeigt wie das unsubstituierte Styrol (**53**) und das  $\alpha$ -Chlorstyrol (**59**) weniger reaktiv ist .



# 1 Einleitung

Im Jahr 1925 teilte Lapworth<sup>[1]</sup> erstmals polare organische Reagenzien in zwei Kategorien ein: in „Kationoide“ und „Anionoide“.<sup>(A)</sup> Kurz darauf implementierte Ingold die Begriffe „Elektrophil“ und „Nukleophil“ (1929).<sup>[2]</sup>

Seither haben viele Forschergruppen Beiträge zur Bestimmung der oben genannten Termini geleistet. Besonders erwähnt seien hier die Arbeiten von Swain und Scott, in denen diese Geschwindigkeitskonstanten von S<sub>N</sub>2-Reaktionen untersuchten.<sup>[3]</sup> Hier wurden Nukleophile durch einen Parameter (*n*) beschrieben und Elektrophile durch zwei Parameter (*s*, log *k*<sub>Wasser</sub>) gemäß der Gleichung 1.1.<sup>[4]</sup>

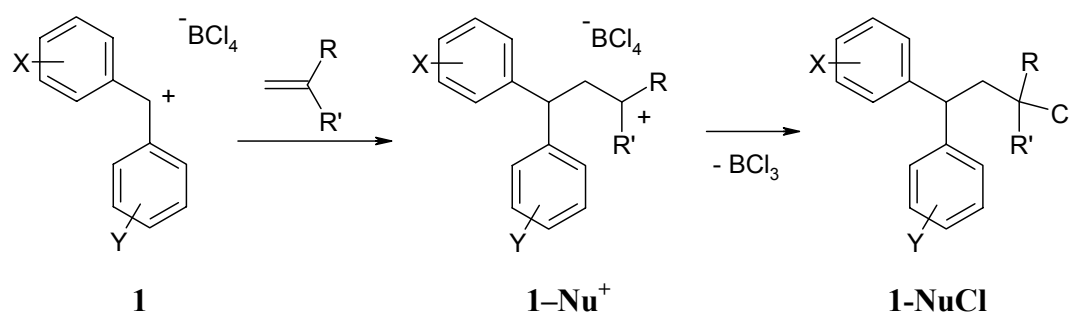
$$\log (k/k_{\text{Wasser}}) = s n \quad (1.1)$$

Nach und nach sind zur Erweiterung und genaueren Bestimmung verschiedenste Parameter zur Gleichung 1.1 zugefügt worden<sup>[4,5]</sup>, bis 10 Jahre später Bunnett 17 unterschiedliche Faktoren in Betracht zieht, die die nukleophile Reaktivität beeinflussen können.<sup>[6]</sup>

Neben Ritchie<sup>[7]</sup> fanden weitere Forschergruppen wie z.B. Kane-Maquire<sup>[8]</sup> und Sweigart<sup>[9]</sup>, konstante Selektivitäts-Beziehungen bei elektrophilen Additionsreaktionen von Carbenium-Ionen, Diazonium-Ionen oder Metal-koordinierten π-Elektronensystemen an diverse Nukleophile.

Konstante Selektivitäts-Beziehungen wurden auch bei Additionen von Benzhydrylium-Ionen **1** an terminale Doppelbindungen beobachtet, bei denen die CC-Bindungsknüpfung der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist (Schema 1.1).<sup>[10]</sup>

Schema 1.1



<sup>(A)</sup> Aus dem Englischen übersetzt, ursprünglich: „cationoid“ and „anionoid“.

Die relativen Reaktivitäten von terminalen  $\pi$ -Nucleophilen sind unabhängig von der Elektrophilie des Carbenium-Ions, sogar wenn die absolute Reaktivität sich um mehrere Größenordnungen unterscheidet. 1994 wurde durch Mayr und Patz eine Lineare-Freie-Enthalpie-Beziehung (Gleichung 1.2) eingeführt, mit welcher die Geschwindigkeitskonstanten von 327 Reaktionen von Carbenium-Ionen, Metall-koodinierten  $\pi$ -Komplexen und Diazonium-Ionen mit  $\sigma$ -,  $\pi$ - und n-Nucleophilen korreliert wurden.<sup>[11]</sup>

$$\log k (20\text{ }^\circ\text{C}) = s(N + E) \quad (1.2)$$

In dieser Gleichung ist  $E$  ein Elektrophilie-Parameter,  $N$  ein Nucleophilie-Parameter;  $s$  ist der Nucleophil-abhängige Steigungsparameter und  $k$  eine Geschwindigkeitskonstante zweiter Ordnung [ $\text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1}$ ] bei 20 °C. Für die Korrelation wurde der Elektrophilie-Parameter des Bis(4-methoxy-phenyl)-methylum-Ions (**1a**) als  $E = 0$  definiert und der Steigungsparameter des 2-Methyl-1-pentens zu  $s = 1.00$  festgelegt.

Die in Gleichung 1.2 enthaltenen Parameter wurden durch Minimierung von  $\Delta^2$  berechnet.  $\Delta^2$  ist nach Gleichung 1.3 definiert und mit dem Programm „What’sBest! 7.0 Professional“ von Lindo Systems Inc berechnet worden.

$$\Delta^2 = \Sigma(\log k_{\text{exp}} - \log k_{\text{ber}})^2 = \Sigma(\log k_{\text{exp}} - s(N + E))^2 \quad (1.3)$$

Bis heute sind die  $E$ -Parameter für 85 Elektrophile und die  $N$ - und  $s$ -Parameter für 353 Nucleophile bestimmt worden.

Die Erweiterung der Elektrophilie-Skala durch reaktivere Benzhydrylium-Ionen **1** ( $E > 6$ ), um weniger reaktive Nucleophile zu vermessen, ist in Kapitel 4 dieser Arbeit beschrieben. Die Synthese der Benzhydryl-Kationen-Vorläufer ist in Kapitel 2 dieser Arbeit aufgezeigt.

Kinetische Untersuchungen zur Ionisation von Alkylhalogeniden wurden 1947 von Hughes und Ingold<sup>[13]</sup> systematisch untersucht (Gleichung 1.4). Seitdem haben viele Forschergruppen auf diesem Gebiet Untersuchungen vorgenommen.<sup>[14-31]</sup>



Winstein und Grunwald untersuchten insbesondere den Einfluss des Lösungsmittels auf die Geschwindigkeit dieser Reaktionen und stellten die Lineare-Freie-Energiebeziehung (Gleichung 1.5) auf.<sup>[32]</sup>

$$\log k = mY + \log k_0 \quad (1.5)$$

Nach dieser Gleichung setzt sich die Geschwindigkeitskonstante  $k$  der Solvolyse einer Verbindung in einem bestimmten Lösungsmittel aus den Parametern  $m$ ,  $Y$  und  $\log k_0$  zusammen. Sowohl  $m$  als auch  $\log k_0$  sind Substrat spezifische Größen. Während  $m$  die Empfindlichkeit einer Solvolysekonstante auf Lösungsmittelvariation charakterisiert, stellt  $\log k_0$  die Solvolysegeschwindigkeit dieser Verbindung in 80 % wässrigem Ethanol bei 25 °C dar. Der Parameter  $Y$  ist ein Lösungsmittel-spezifischer Wert, der das Ionisationsvermögen eines Lösungsmittels charakterisiert (Gleichung 1.6).

$$Y = \log k^{t\text{-BuCl}} - \log k_0^{t\text{-BuCl}} \quad (1.6)$$

Der Term  $\log k_0^{t\text{-BuCl}}$  ist die Geschwindigkeitskonstante des *tert*-Butylchlorids in 80 % wässrigem Ethanol bei 25 °C und  $\log k^{t\text{-BuCl}}$  die des *tert*-Butylchlorids im zu vermessenden Lösungsmittel bei gleicher Temperatur.

Jedoch lassen sich mit der Winstein-Grunwald-Gleichung (Gleichung 1.5) nur schwer allgemeine Vorhersagen über die Halbwertszeit einer Heterolyse machen. Zum einen können nur Geschwindigkeitskonstanten von Reaktionen abgeschätzt werden, die in Lösungsmitteln durchgeführt werden, in denen auch die Solvolyse des *tert*-Butylchlorids im messbaren Bereich liegt. Zum anderen muss die gewählte Verbindung in 80 % wässrigem Ethanol kinetisch zu untersuchen sein, was die Gleichung 1.5 stark limitiert. Auch die Einführung von diversen  $Y$ -Skalen<sup>[29, 30, 33-38]</sup> liefert keine einfache und übersichtliche Möglichkeit der Vorhersage von Solvolysegeschwindigkeitskonstanten.

Mayr<sup>[39]</sup> führte 2004 eine mathematisch analoge Gleichung (Gleichung 1.7) zur Gleichung 1.2 ein.

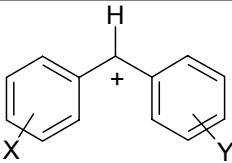
$$\log k_1 (25 \text{ °C}) = s_f(N_f + E_f) \quad (1.7)$$

In Gleichung 1.7 ist  $k_1$  eine Geschwindigkeitskonstante erster Ordnung,  $s_f$  ein Nukleofugenspezifischer Steigungsparameter,  $N_f$  ein Nukleofugie-Parameter und  $E_f$  ein Elektrofugie-Parameter. Die Nukleofugie-Parameter  $N_f$  und  $s_f$  beziehen sich auf Kombinationen aus Abgangsgruppe und Solvens, der Elektrofugie-Parameter  $E_f$  bezieht sich auf das Carbo-Kation.

Ein Nukleofug ist laut IUPAC eine Abgangsgruppe, die das bindende Elektronenpaar bei einer Heterolyse mitnimmt, wohingegen ein Elektrofug eine Abgangsgruppe ist, die das bindende Elektronenpaar nicht mitnimmt.<sup>[40]</sup> Bei der Korrelation wurde der Elektrofugie-Parameter des Bis(4-methoxyphenyl)methylium-Ions (**1a**) als  $E_f = 0$  definiert und der Nukleofug-spezifische Steigungsparameter des Chlorids in 100 %igem Ethanol (Cl/100E) mit  $s = 1.00$  festgelegt.

Als Referenz-Elektrofuge wurden die selben Benzhydrylium-Ionen **1** verwendet, die bei der Konstruktion der umfassenden Nukleophilie-Skalen als Referenz-Elektrophile dienten (Tabelle 1.1).

Tabelle 1.1: Referenz-Elektrofuge.

Molekül-Nr.			$E_f$
	X=	Y=	
<b>a</b>	4-OCH <sub>3</sub>	4-OCH <sub>3</sub>	0.00
<b>b</b>	4-OCH <sub>3</sub>	4-OC <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	-0.79
<b>c</b>	4-OCH <sub>3</sub>	4-CH <sub>3</sub>	-1.27
<b>d</b>	4-OCH <sub>3</sub>	H	-2.10
<b>e</b>	4-CH <sub>3</sub>	4-CH <sub>3</sub>	-3.48
<b>f</b>	4-OC <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	H	-3.49
<b>g</b>	4-CH <sub>3</sub>	H	-4.71
<b>h</b>	3,5-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H	-5.56
<b>i</b>	4-OC <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	4-NO <sub>2</sub>	-5.66
<b>j</b>	4-F	H	-5.81
<b>k</b>	3-CH <sub>3</sub>	H	-5.83
<b>l</b>	H	H	-6.09
<b>m</b>	4-Cl	H	6.55
<b>n</b>	4-Br	H	-6.67
<b>o</b>	4-Cl	4-Cl	-6.95
<b>q</b>	3-Cl	H	-7.80
<b>p</b>	4-NO <sub>2</sub>	H	-9.05

In Kapitel 3 dieser Arbeit ist sowohl die Erweiterung der Elektrofugie-Skala zu schwächeren Elektrofugen aufgezeigt ( $E_f \leq -7.80$ ), als auch die Erweiterung der Nukleofugie-Skala zu besseren Nukleofugen ( $N_f > 4.69$ ). Die Synthese der dazu benötigten Benzhydryl-Derivate ist in Kapitel 2 dieser Arbeit beschrieben.

## 2 Synthese der akzeptorsubstituierten Benzhydryl-Derivate

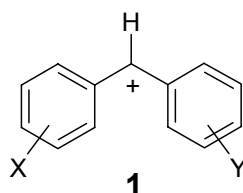
### 2.1 Einleitung und Aufgabenstellung

Zur Erweiterung der von Mayr<sup>[12]</sup> 2001 eingeführten Referenzskala der Elektrophile sollten reaktivere Carbokationen hergestellt werden, womit es möglich sein sollte, schwächere Nukleophile wie z.B. schwach donor-substituierte oder unsubstituierte Aromaten, zu charakterisieren. Da die Gleichung (1.2), die von Mayr und Patz<sup>[11]</sup> im Jahr 1994 eingeführt wurde, für Benzhydryl-Kationen **1** (Schema 2.1) exzellente Gültigkeit zeigt, sollen auch als Vertreter der reaktiveren Carbokationen diese Derivate eingesetzt werden.

Zwei weitere Gründe sprechen für die Benzhydryl-Derivate: 1. Reaktionen mit diesen Systemen können sehr einfach photometrisch beobachtet werden. 2. Der sterische Einfluss am Reaktionszentrum kann konstant gehalten werden, während durch elektronische Effekte der *m*- und *p*-Substituenten ein großer Reaktivitätsbereich abgedeckt wird.<sup>[11, 12, 42]</sup>

Um reaktivere Elektrophile darzustellen, muss die positive Ladung am Reaktionszentrum erhöht werden, was durch Einführung von Substituenten X,Y in Schema 2.1 mit Akzeptoreigenschaften erreicht wird.

Schema 2.1



Ebenso soll die von Mayr<sup>[39]</sup> im Jahr 2004 eingeführte Referenzskala der Elektrofuge, die auf Benzhydryl-Derivaten basiert, erweitert werden. Hier werden schwächere Elektrofuge benötigt, die ebenfalls durch akzeptorsubstituierte Benzhydryle erhalten werden können.

Eine Möglichkeit stellen *meta*-chlor- und *meta,para*-chlorsubstituierte Benzhydryl-Derivate dar, da diese einfach verfügbar sind. Durch Reaktionen von substituierten Benzaldehyden mit den, aus Brombenzolen dargestellten, Grignardreagenzien können die chlorsubstituierten Benzhydrole **2** hergestellt werden. Diese stellen die Ausgangsverbindungen für die

## 2. Synthese der akzeptorsubstituierten Benzhydryl-Derivate

---

Benzhydrylchloride **3** dar, aus denen durch Ionisierung mit starken Lewis-Säuren wie z.B. Galliumtrichlorid, bei tiefen Temperaturen die entsprechenden Benzhydrylkationen **1** erhalten werden können. Andererseits werden die Benzhydrylchloride **3** selbst für die solvolytischen Untersuchungen benötigt und außerdem können aus den Chloriden **3** einige Tosylate **5** gewonnen werden. Des weiteren stellen diese Benzhydrole **2** auch die Ausgangsbasis für die Bromide **4** und eines Tosylats **5t** dar, welche die entsprechenden Abgangsgruppen für die Solvolysstudien sind.

Die Möglichkeit, die Benzhydrole sowohl in *meta*- als auch in *para*-Position zu variieren, bietet eine Vielzahl an möglichen neuen Derivaten. Ein Nachteil, der damit einhergeht, ist die unsymmetrische Anordnung der Substituenten. Das prochirale Methin-Kohlenstoffatom kann in der Reaktion mit einem prochiralem Nukleophil zur Ausbildung von oft schwer zu identifizierenden Diastereomergemischen führen.

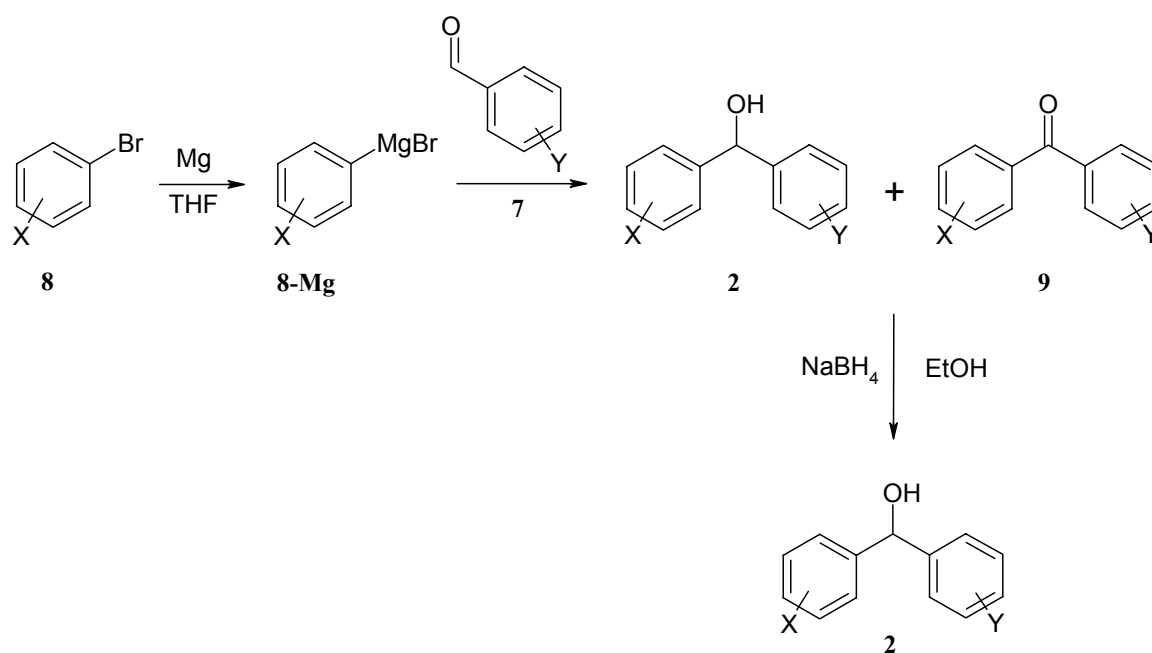
### **ACHTUNG**

Eines oder mehrere der *meta*-chlorierten Benzhydryl-Derivate riefen schwerwiegende allergische Reaktionen auf der Haut hervor. Weitere Auswirkungen der Substanzen auf den menschlichen Organismus sind nicht bekannt. Sollte man von der Verwendung dieser Substanzklasse nicht absehen können, so muss beim Umgang mit diesen Substanzen mit äußerster Vorsicht gearbeitet werden.

## 2.2 Darstellung der chloresubstituierten Benzhydrole 2q-v

Die chloresubstituierten Benzhydrole **2q-v** können durch Grignard-Reaktionen in 50-87 %iger Ausbeute aus den substituierten Benzaldehyden **7** und den substituierten Brombenzolen **8** erhalten werden (Schema 2.2, Tabelle 2.1). Die Rohprodukte können noch Verunreinigungen der entsprechenden Benzophenone **9** enthalten. Diese entstehen durch Hydrid-Transfer aus den primär entstehenden Magnesiumsalzen der Benzhydrole **2** auf die Benzaldehyde **7** (Schema 2.3).<sup>[43]</sup> Die Benzophenone **9** werden mit Hilfe von Natriumborhydrid zu den gewünschten Benzhydrolen **2** reduziert. Eine anschließende Hochvakuumdestillation liefert die gewünschten Benzhydrole **2** in guter Reinheit.

Schema 2.2 Synthese der chloresubstituierten Benzhydrole **2**



Schema 2.3 Oxidation der Benzhydrole **2** durch Deprotonierung und Hydrid-Transfer

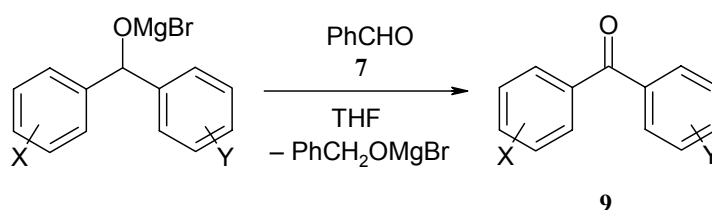
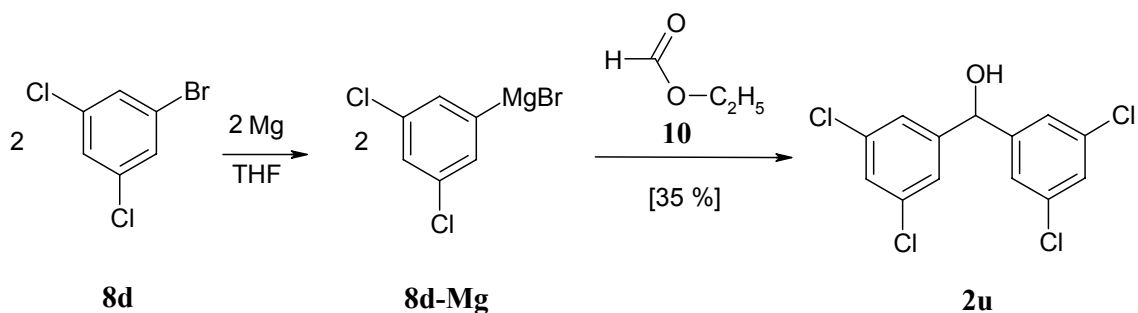


Tabelle 2.1

Molekül- No.	X	Y	Ausbeute
<b>2q</b>	3-Cl	H	86 %
<b>2r</b>	4-Cl	3-Cl	70 %
<b>2s</b>	3-Cl	3-Cl	80 %
<b>2t</b>	3,5-Cl <sub>2</sub>	3-Cl	87 %
<b>2v</b>	3,4-Cl <sub>2</sub>	3-Cl	50 %

Wegen des hohen Preises von 3,5-Dichlorbenzaldehyd (**7u**) wird für die Synthese des vierfach *meta*-chlorsubstituierten Benzhydrols **2u** ein anderer Syntheseweg gewählt. In Anlehnung an einen bekannten Syntheseweg für symmetrische Benzhydryl-Derivate<sup>[44]</sup> wird 3,5-Dichlorphenylmagnesiumbromid (**8d-Mg**) aus 1-Brom-3,5-dichlorbenzol (**8d**) und Magnesium in THF hergestellt und im Anschluss Ethylformiat (**10**) zugegeben (Schema 2.4). Das Bis(3,5-dichlorphenyl)-methanol (**2u**) konnte so in 35 % Ausbeute analysenrein aus kaltem Dichlormethan kristallisiert werden.

Schema 2.4 Darstellung von Bis(3,5-dichlorphenyl)-methanol (**2u**)



### 2.3 Darstellung der chlosubstituierten Benzhydrylchloride 3q-v

Durch Behandlung mit einem Überschuss an Thionylchlorid (**11**) in Dichlormethan können die chlorierten Benzhydrole **2q-v** in die entsprechenden Chloride **3q-v** überführt werden (Schema 2.5, Tabelle 2.2).

Schema 2.5 Darstellung der Benzhydrylchloride **3** aus den entsprechende Alkoholen.

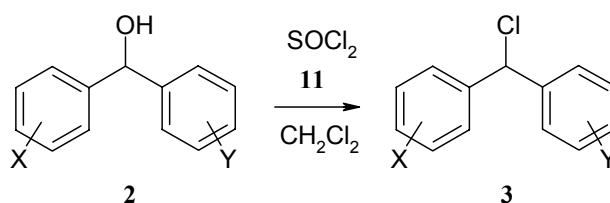


Tabelle 2.2

Molekül- No.	X	Y	Reinigung	Ausbeute
<b>3q</b>	3-Cl	H	Destillation	86 %
<b>3r</b>	4-Cl	3-Cl	Destillation	91 %
<b>3s</b>	3-Cl	3-Cl	Chromatographie	67 %
<b>3t</b>	3,5-Cl <sub>2</sub>	3-Cl	Destillation	79 %
<b>3u</b>	3,5-Cl <sub>2</sub>	3,5-Cl <sub>2</sub>	Kristallisation	63 %
<b>3v</b>	3,4-Cl <sub>2</sub>	3-Cl	Destillation	60 %

## 2.4 Darstellung der chlosubstituierten Benzhydrylbromide 4o-u

Ebenso wie die Chloride **3q-u** werden die chlosubstituierten Benzhydrylbromide **4o-u** aus den Benzhydrolen **2o-u** hergestellt (Schema 2.6). Dazu wird der benötigte Alkohol **2** mit 1.1-1.2 Äquivalenten Phosphortribromid in Dichlormethan bei 0 °C umgesetzt. Die Benzhydrylbromide **4o-u** konnten so in 62-97 %iger Ausbeute erhalten werden (Tabelle 2.3).

Schema 2.6 Darstellung der Benzhydrylbromide **4** aus den entsprechenden Alkoholen.

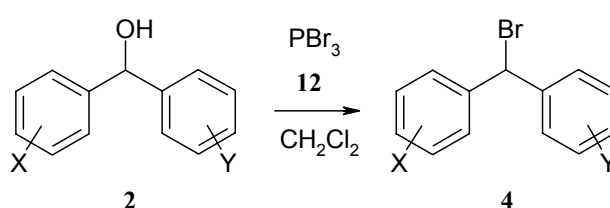


Tabelle 2.3

Molekül- No.	X	Y	Reaktions- bedingungen	Reinigung	Ausbeute
<b>4o</b>	4-Cl	4-Cl	2 h / RT	Destillation	95%
<b>4q</b>	3-Cl	H	46 h / RT	--	97 %
<b>4r</b>	4-Cl	3-Cl	8 h / RT	Destillation	70 %
<b>4s</b>	3-Cl	3-Cl	2 h / RT	--	95 %
<b>4t</b>	3,5-Cl <sub>2</sub>	3-Cl	2 h / RT	Destillation	62 %
<b>4u</b>	3,5-Cl <sub>2</sub>	3,5-Cl <sub>2</sub>	6 h / 40 °C	Kristallisation	83 %

## 2.5 Darstellung der chlosubstituierten Benzhydryltosylate 5q-u

Nach einer Vorschrift von Cheeseman und Poller<sup>[45]</sup> (Schema 2.7) werden die chlorierten Benzhydryltosylate **5q-s** und **5u** aus den entsprechenden Chloriden **3** mit fünf Äquivalenten Silber-*p*-toluolsulfonat (**13**) in Diethylether dargestellt (Tabelle 2.4).

Schema 2.7 Darstellung der Benzhydryltosylate **5q-s** und **5u** aus den entsprechende Chloriden **3**.

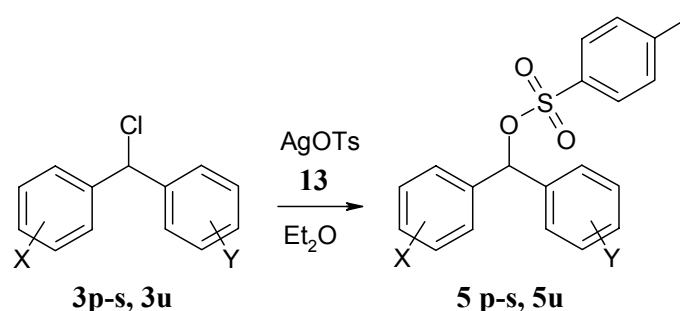
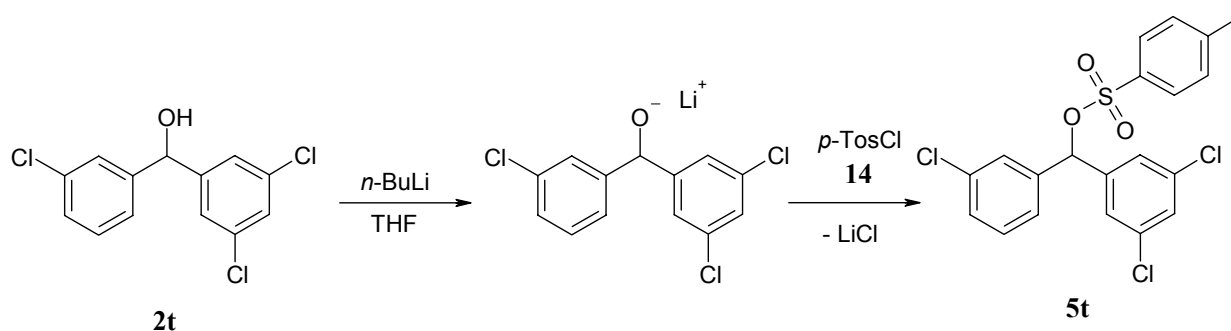


Tabelle 2.4

Molekül-No.	X	Y	Reaktionsbedingungen	Ausbeute
<b>5-q</b>	3-Cl	H	6 h / 35 °C	37 %
<b>5-r</b>	4-Cl	3-Cl	6 h / 35 °C	30 %
<b>5-s</b>	3-Cl	3-Cl	6 h / 35 °C	36 %
<b>5-t</b>	3,5-Cl <sub>2</sub>	3-Cl	siehe unten	39 %
<b>5-u</b>	3,5-Cl <sub>2</sub>	3,5-Cl <sub>2</sub>	12 h / 35 °C	71 %

In Anlehnung an eine Vorschrift von Roberts und Hall<sup>[46]</sup> (Schema 2.8) wird das 3,3',5-Trichlorbenzhydryltosylat (**5t**) aus dem 3,3',5-Trichlorbenzhydrol (**2t**) in 39 %iger Ausbeute als weißer Feststoff analysenrein erhalten.

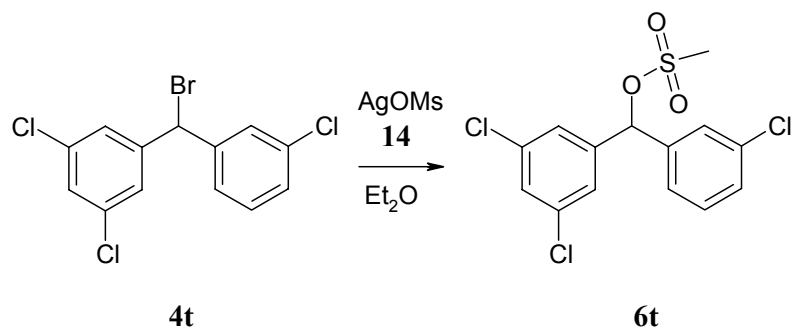
Schema 2.8 Darstellung des 3,3',5-Trichlorbenzhydryltosylats (**5t**).



## 2.6 Darstellung des 3,3',5-Trichlorbenzhydrylmesylats (6t)

In Anlehnung an eine Literaturvorschrift<sup>[45]</sup> wurde das 3,3',5-Trichlorbenzhydrylbromid (**4t**) mit Silbermesylat (**17**) in Diethylether in 85 % Ausbeute zum 3,3',5-Trichlorbenzhydrylmesylat (**6t**) umgesetzt (Schema 2.9).

Schema 2.9 Darstellung des 3,3',5-Trichlorbenzhydrylmesylats (**6t**).



### 3 Heterolyse von Benzhydryl-Derivaten

#### 3.1 Einleitung und Aufgabenstellung

Mayr<sup>[39]</sup> führte 2004 die Gleichung 1.7 ein, welche die Berechnung von Geschwindigkeitskonstanten 1. Ordnung der Solvolysen verschiedener Elektrofuge und Nukleofuge mit drei Reaktivitätsparametern beschreibt (siehe Kapitel 1). Die Geschwindigkeitskonstanten von 17 Benzhydryl-Derivaten, vier Abgangsgruppen und vier verschiedenen Lösungsmitteln wurden auf Basis der Gleichung 1.7 nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate (Gleichung 1.3) korreliert. Dabei wurde der  $E_f$ -Parameter des 4,4'-Dimethoxybenzhydrylium-Ions (**1a**) als Null und die Steigung  $s_f$  des Chlorids in 100 %igem Ethanol als Eins festgelegt.

Die aus der Korrelationsanalyse erhaltenen Elektrofuge-Parameter decken einen Bereich von ungefähr neun Zehnerpotenzen ab (Tabelle 3.1).

Tabelle 3.1: Elektrofuge-Parameter ( $E_f$ ) der Referenz-Benzhydryl-Kationen **1a-q**.

<b>1</b>	Benzhydryl-Kationen		$E_f^{[a]}$
	X=	Y=	
<b>a</b>	4-OCH <sub>3</sub>	4-OCH <sub>3</sub>	0.00 <sup>[b]</sup>
<b>b</b>	4-OCH <sub>3</sub>	4-OC <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	-0.79
<b>c</b>	4-OCH <sub>3</sub>	4-CH <sub>3</sub>	-1.27
<b>d</b>	4-OCH <sub>3</sub>	H	-2.10
<b>e</b>	4-CH <sub>3</sub>	4-CH <sub>3</sub>	-3.48
<b>f</b>	4-OC <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	H	-3.49
<b>g</b>	4-CH <sub>3</sub>	H	-4.71
<b>h</b>	3,5-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H	-5.56
<b>i</b>	4-OC <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	4-NO <sub>2</sub>	-5.66
<b>j</b>	4-F	H	-5.81
<b>k</b>	3-CH <sub>3</sub>	H	-5.83
<b>l</b>	H	H	-6.09
<b>m</b>	4-Cl	H	6.55
<b>n</b>	4-Br	H	-6.67
<b>o</b>	4-Cl	4-Cl	-6.95
<b>q</b>	3-Cl	H	-7.80
<b>p</b>	4-NO <sub>2</sub>	H	-9.05

[a] Entsprechend der Definition in Gleichung 1.7.

[b] Als Fixpunkt definiert.

### 3. Heterolyse von Benzhydryl-Derivaten

---

Die Nukleofugie-Parameter  $N_f$  für die 4 Abgangsgruppen in den vier Lösungsmitteln decken einen Bereich von ungefähr 9 Größenordnungen ab und sind mit den  $s_f$ -Parametern in Tabelle 3.2 aufgelistet.

Tabelle 3.2: Nukleofugie-Parameter ( $N_f/s_f$ ) für vier Abgangsgruppen in vier Solventien

<b>Solvens</b>	<b>Bromid</b>	<b>Chlorid</b>	<b>TFA</b>	<b>DNB</b>
<b>80E</b>	4.69/1.04	3.36/0.99	1.45/0.81	-1.53/0.95
<b>100E</b>	3.09/0.96	1.87/1.00	0.32/0.87	-2.28/1.02
<b>80A</b>	3.26/0.95	1.95/1.01	0.54/0.85	-2.49/1.09
<b>90A</b>	2.27/0.98	0.73/0.99	0.22/0.96	-3.36/1.01

TFA = Trifluoracetat, DNB = 3,5-Dinitrobenzoat, Solvensgemische sind in Vol.-% angegeben. Solventien: A = Aceton, E = Ethanol, 80E bedeutet 80 % Ethanol / 20 % Wasser usw.

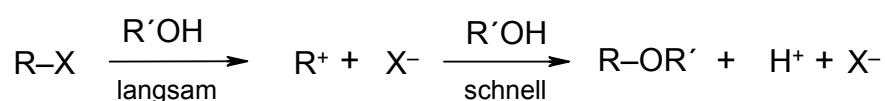
Die Tabellen 3.1 und 3.2 stellen die Ausgangssituation dieser Arbeit dar. Um bessere Nukleofuge, also gute Abgangsgruppen wie etwa Tosylate, zu vermessen, werden destabilisierte Benzhydrylium-Ionen als schlechte Elektrofuge benötigt. Die Synthese dieser Systeme wurde in Kapitel 2 beschrieben. Neben den in Tabelle 3.2 genannten Lösungsmitteln sollen auch die stark ionisierenden Alkohole Trifluorethanol und Hexafluorisopropanol eingeführt werden.

## 3.2 Messmethode und Auswertung

### 3.2.1 Leitfähigkeitsmessungen

Die ausgewählten Solvolysereaktionen werden konduktometrisch untersucht, wobei die Veränderung der elektrischen Leitfähigkeit durch die entstehenden dissoziierten Säuren  $\text{H}^+ \text{X}^-$  hervorgerufen wird (Schema 3.1).

Schema 3.1



Die elektrische Leitfähigkeit, als reziproker Wert des Ohmschen Widerstandes, hängt proportional vom spezifischen Widerstand  $\rho$ , dem Abstand der Elektroden  $d$  und der Elektrodenfläche  $A$  ab (Gleichung 3.1).

$$G = \frac{1}{R} = \frac{1}{\rho} \cdot \frac{A}{d} \quad (3.1)$$

Bei einer konstanten Fläche  $A$  und konstantem Abstand  $d$ , wie bei der vorliegenden Sonde, ist die elektrische Leitfähigkeit  $G$  nur noch umgekehrt proportional abhängig vom spezifischen Widerstand  $\rho$ .

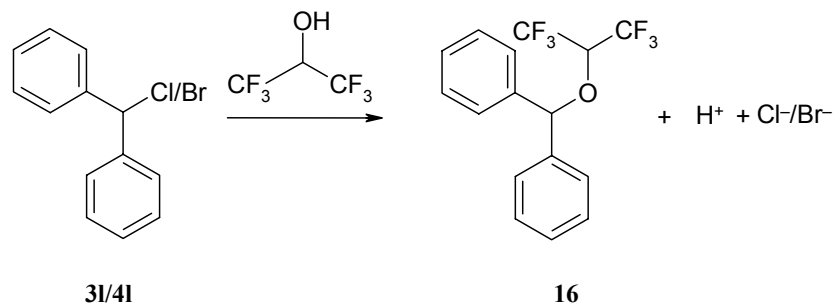
### 3.2.2 Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten erster Ordnung

Die Solvolyse von Alkylhalogeniden in Alkoholen und Alkohol/Wasser-Gemischen liefert neben Alkylethern oder Alkoholen auch die dissoziiert vorliegenden Halogenwasserstoffsäuren. Durch die Zunahme der Säurekonzentration steigt die Leitfähigkeit der Reaktionslösung an. Die Leitfähigkeit von Halogenwasserstoffsäuren in Alkoholen ist proportional der Konzentration der Halogenwasserstoffsäuren, wie die Eichgeraden in Abbildung 3.1 zeigen. Zur Erstellung der Eichgeraden wurden die unsubstituierten Benzhydrylhalogenide **3I** und **4I** bei 25 °C in HFIP portionsweise zugegeben und gewartet,

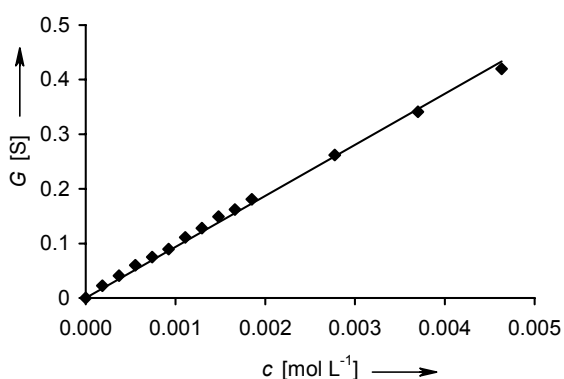
### 3. Heterolyse von Benzhydryl-Derivaten

bis die elektrische Leitfähigkeit jeweils einen konstanten Wert angenommen hat (Schema 3.2).

Schema 3.2



Chlorid **3I** in HFIP



Bromid **4I** in HFIP

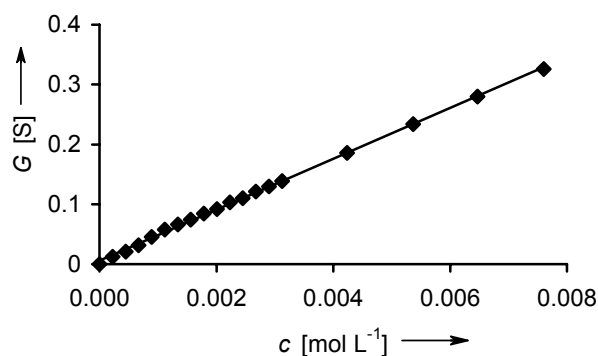


Abbildung 3.1: Auftragung der elektrischen Endleitfähigkeit ( $G$ ) beim Auflösen unterschiedlicher Konzentrationen der Benzhydrylhalogenide **3I** und **4I** in HFIP gegen die Konzentration ( $c$ ).

Die Kalibration zeigt, dass ein sehr guter linearer Zusammenhang zwischen der Konzentration an Chlorwasserstoff, sowie an Bromwasserstoff und der elektrischen Leitfähigkeit besteht. Die Ausgleichsgeraden zeigen für **3I** ( $r^2 = 0.9990$ ) und für **4I** ( $r^2 = 0.9990$ ) in HFIP sehr gute Korrelationsfaktoren.

Ebenso wie bei den dissoziiert vorliegenden Halogenwasserstoffsäuren kann der proportionale Zusammenhang zwischen der Leitfähigkeit der *para*-Toluolsulfonsäure (**15**) (Abbildung 3.2) und der Methansulfonsäure (**17**) (Abbildung 3.3) in den verschiedenen Lösungsmitteln gegen die Konzentration der Säuren untersucht werden.



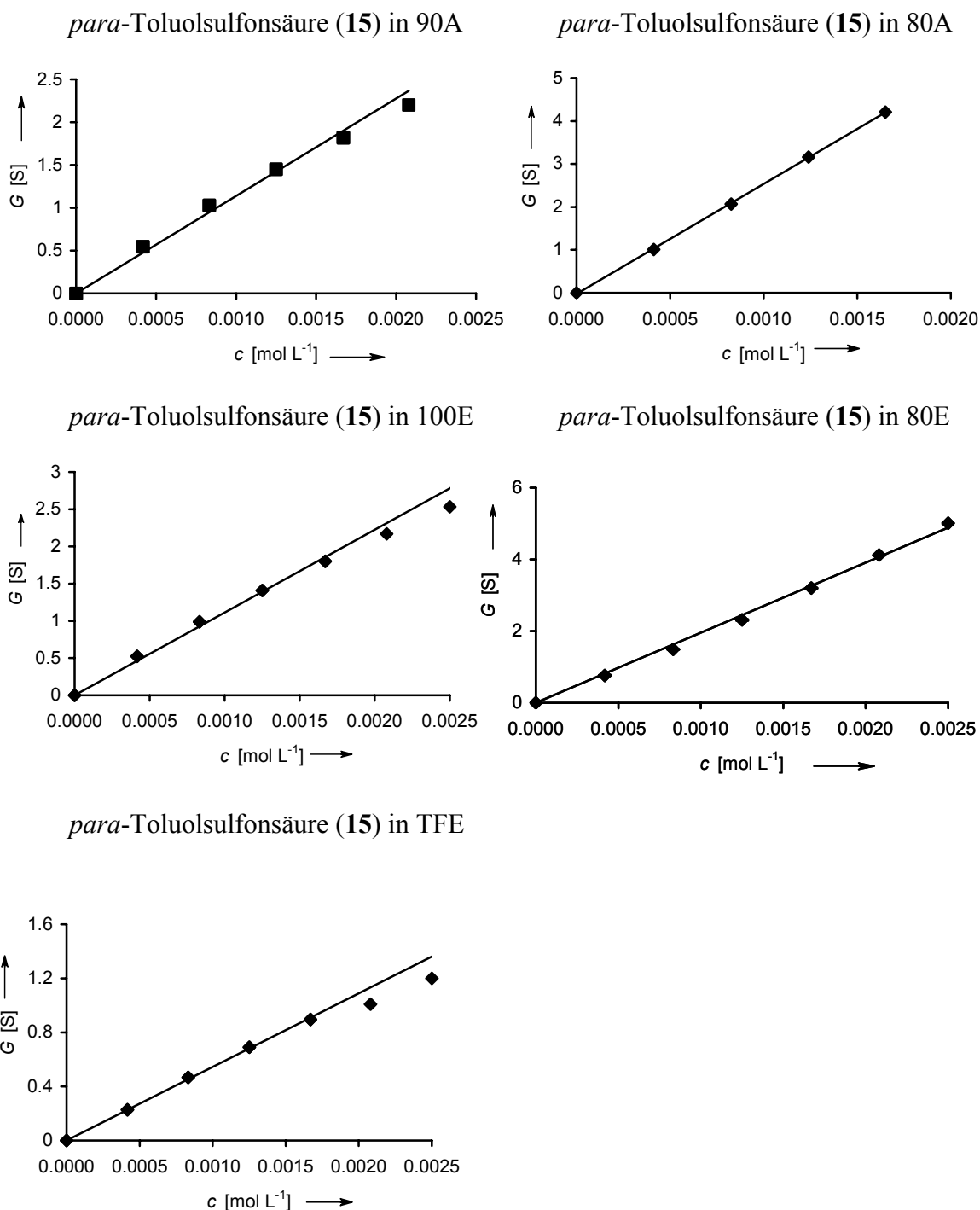


Abbildung 3.2: Eichgeraden (Leitfähigkeit gegen Konzentration) der *p*-Toluolsulfonsäure (15) in den zu vermessenden Lösungsmitteln.

Bei den Eichgeraden der *p*-Toluolsulfonsäure (15) in 90A, 100E und TFE sieht man, dass bei höherer Konzentration ( $c > 0.0016 \text{ mol L}^{-1}$ ) die elektrische Leitfähigkeit nicht mehr linear ansteigt, jedoch können in dem Bereich der Konzentrationen, in dem die Messungen durchgeführt werden (max. Konzentration  $c \leq 0.0015 \text{ mol L}^{-1}$ ), lineare Zusammenhänge gefunden werden; deshalb kann bei der Auswertung der kinetischen Messungen

### 3. Heterolyse von Benzhydryl-Derivaten

---

Proportionalität zwischen der Konzentration der Reaktionsprodukte und Leitfähigkeit angenommen werden.

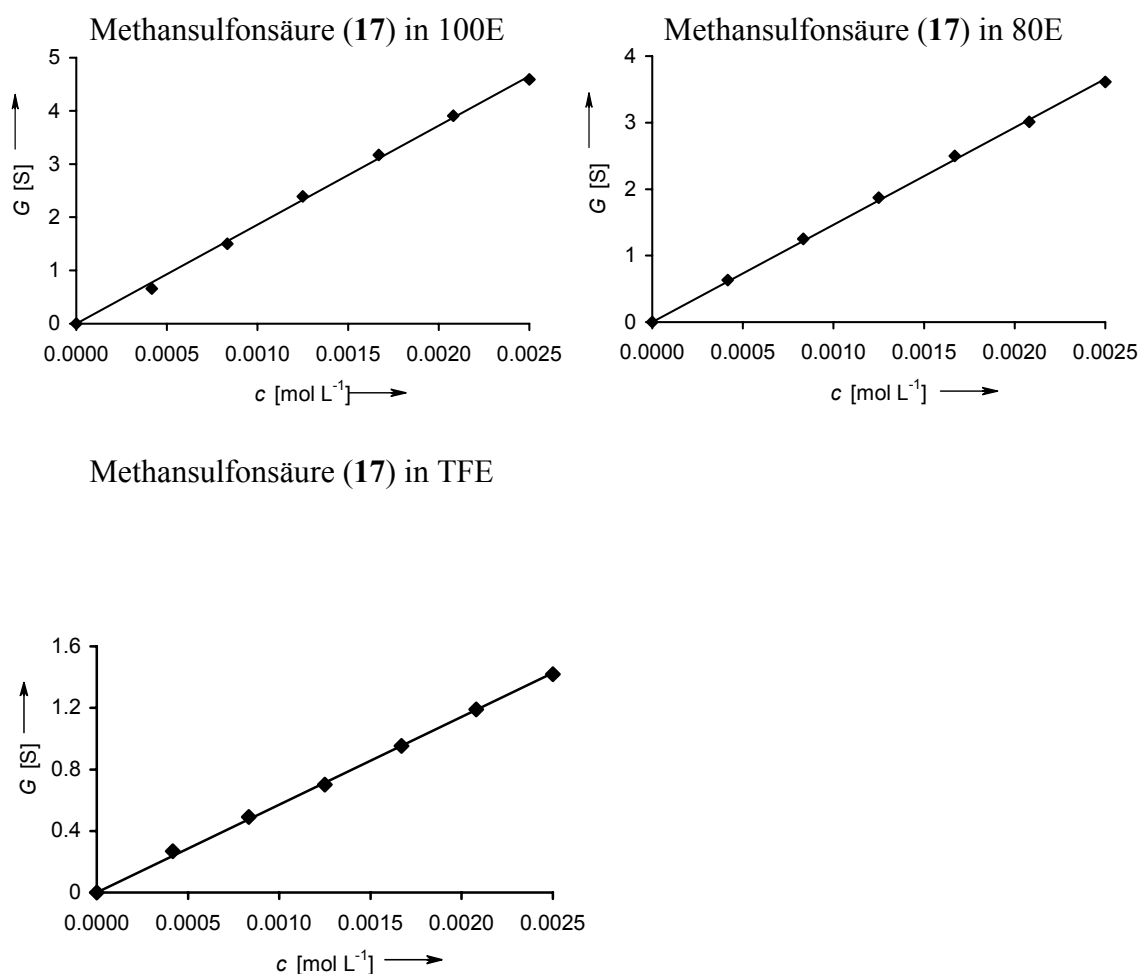


Abbildung 3.3: Eichgeraden (Leitfähigkeit gegen Konzentration) der Methansulfonsäure (17) in den zu vermessenden Lösungsmitteln.

Die gute lineare Abhängigkeit zwischen der Konzentration der Methansulfonsäure (17) und der elektrischen Leitfähigkeit ermöglicht es, das Mesylat **6t** in den verschiedenen Lösungsmitteln zu untersuchen.

Die Solvolyse des 3,4'-Dichlorbenzhydrylbromids (**4r**) in 80 % wässrigem Ethanol (80E) zum 3,4'-Dichlorbenzhydrol (**2r**) (Schema 3.3) liefert beispielsweise den experimentell erhaltenen Leitfähigkeits-Zeit-Verlauf (Abbildung 3.4), der mit einem Fit-Programm (ExpoFit V 1.1 von Dr. Bernhard Kempf) ausgewertet werden kann.

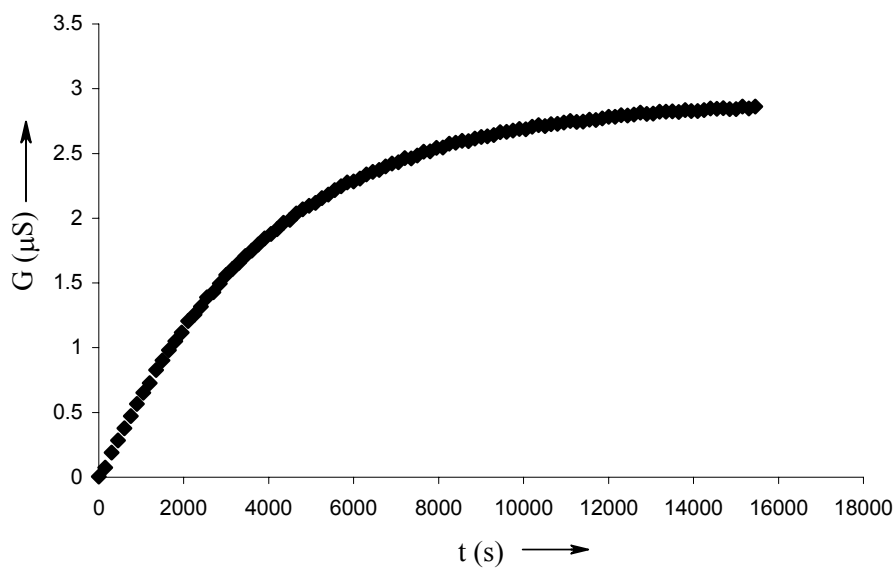
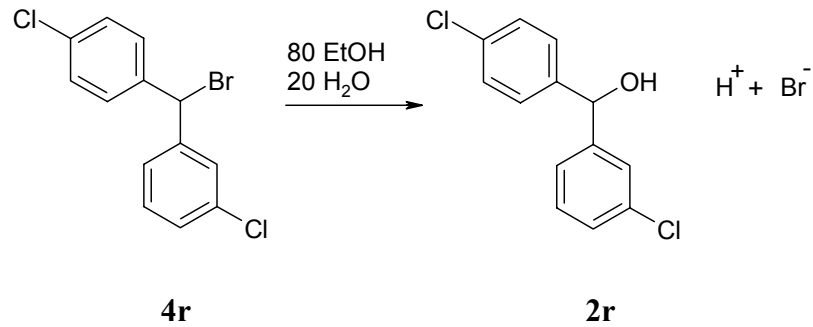
Schema 3.3 Solvolyse des 3,4'-Dichlorbenzhydrylbromids (**4r**) in 80E.

Abbildung 3.4 Leitfähigkeits-Zeit-Verlauf für die Solvolyse des 3,4'-Dichlorbenzhydrylbromids (**4r**) in 80 % wässrigen Ethanol (80E) bei 25 °C.

Dazu wird eine nach Gleichung (3.2) berechnete Kurve so angenähert, dass die Abweichungsquadrate zwischen berechnetem und experimentellem Kurvenverlauf minimal sind.

$$G = G_{\max} \cdot [1 - e^{(k_1 \cdot t)}] + const. \quad (3.2)$$

Aus der berechneten Funktion können dann die Geschwindigkeitskonstanten erster Ordnung ( $k_1$ ) direkt bestimmt werden. Die Geschwindigkeitskonstante der Solvolyse des Bromids **4r** aus Abbildung 3.4 ergibt sich so zu  $k_1 (25 \text{ °C}) = (2.59 \pm 0.12) \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ .

#### 3.2.3 Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten

Die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Temperatur kann durch die Arrhenius-Gleichung (Gleichung 3.3) beschrieben werden.

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (3.3)$$

mit:  $k$  = Geschwindigkeitskonstante bei der Temperatur  $T$ ,  $A$  = präexponentieller Faktor,  $E_a$  = Aktivierungsenergie nach Arrhenius.

Die Auftragung von  $\ln k$  gegen  $1/T$  liefert eine Gerade, aus deren Steigung die Aktivierungsenergie  $E_a$  nach Arrhenius abgelesen werden kann.

Alternativ zu Gleichung (3.3) kann die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten durch die Eyring-Gleichung (Gleichung 3.4) ausgedrückt werden.

$$\ln \frac{k}{T} = \ln \frac{k_B}{h} - \frac{\Delta H^\ddagger}{RT} + \frac{\Delta S^\ddagger}{R} \quad (3.4)$$

mit:  $k$  = Geschwindigkeitskonstante bei der Temperatur  $T$ ,  $k_B$  = Boltzmann Konstante,  $h$  = Plancksches Wirkungsquantum,  $\Delta H^\ddagger$  = Aktivierungsenthalpie nach Eyring,  $\Delta S^\ddagger$  = Aktivierungsentropie nach Eyring.

Bei der Auftragung von  $\ln (k/T)$  gegen  $1/T$  erhält man eine Gerade, deren Steigung die Aktivierungsenthalpie ( $\Delta H^\ddagger$ ) und deren Achsenabschnitt die Aktivierungsentropie ( $\Delta S^\ddagger$ ) liefert.

In dieser Arbeit werden alle temperaturabhängigen Messungen der Solvolyse, für die keine Geschwindigkeitskonstanten  $k_1$  bei 25 °C vorliegen, aus den Eyring-Parametern auf 25 °C extrapoliert.

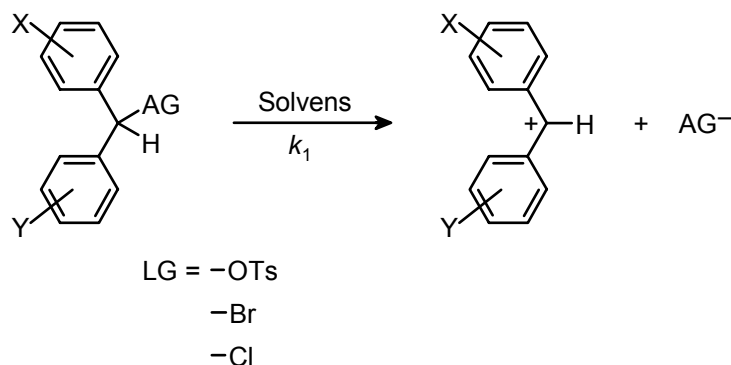
In einigen Fällen sollte die Angabe der Aktivierungsparameter  $\Delta H^\ddagger$  und  $\Delta S^\ddagger$  jedoch nur unter Vorbehalt betrachtet werden, da teilweise nur geringe Temperaturbereiche zur Verfügung stehen, um Aktivierungen zu messen. Jedoch können diese Korrelationen verwendet werden um über einen kurzen Temperaturbereich, auf in der Nähe liegende  $k_1$  (25 °C)-Werte, zu extrapolieren.

### 3.3 Ergebnisse der solvolytischen Untersuchungen von Benzhydryl-Derivaten

#### 3.3.1 Gesamtkorrelation der neuen Referenzsysteme

Durch die Wahl von gebräuchlichen Abgangsgruppen (AG), z.B. *p*-Tosylate (OTs), Bromide, Chloride und von häufig verwendeten Lösungsmitteln (Ethanol, 80 % wässriges Ethanol, 80 und 90 % wässriges Aceton und Trifluorethanol) für die Untersuchungen der Solvolyse (Schema 3.4), ist es möglich, eine Vielzahl an Literaturdaten in die Korrelation einzubeziehen.

Schema 3.4



Um möglichst weit überlappende Korrelationen zu erhalten und die neuen Systeme an die bereits existierenden Skalen anzuschließen, müssen mit den neuen chlosubstituierten Benzhydryl-Derivaten bereits bekannte Systeme vermessen werden.

In Tabelle 3.1 sind alle Solvolysegeschwindigkeitskonstanten  $k_1$  ( $\text{s}^{-1}$ ) aufgelistet, die zur Berechnung der Elektrofugie- und Nukleofugie-Parameter gemäß Gleichung 1.7 herangezogen werden. In den Fällen, wo unterschiedliche Solvolysegeschwindigkeitskonstanten  $k_1$  für die selben Substrate unter den selben Bedingungen in der Literatur angegeben sind, wurden nur die  $k_1$ -Werte in Tabelle 3.1 aufgeführt, die den berechneten Werten der Korrelationsanalyse ( $k_{1(\text{ber.})}$ ) am nächsten sind. Alle weiteren Solvolysegeschwindigkeitskonstanten  $k_1$  ( $\text{s}^{-1}$ ), die für die Korrelation herangezogen wurden sind in der Literatur aufgelistet.<sup>[58]</sup>

### 3. Heterolyse von Benzhydryl-Derivaten

**Tabelle 3.1:** Solvolysegeschwindigkeitskonstanten von X,Y-substituierten Benzhydryl-Derivaten in verschiedenen Lösungsmitteln (25 °C).

Nukleofug		Elektrofug		$k_1$ [s <sup>-1</sup> ]	$k_{1(\text{ber.})}$ [s <sup>-1</sup> ] <sup>[a]</sup>	Ref.
Abgangsgruppe	Solvens <sup>[b]</sup>	<b>1</b>	X,Y			
OTs	90A	<b>l</b>	H, H	$3.01 \times 10^{-1}$	$2.74 \times 10^{-1}$	-
		<b>r</b>	3-Cl, 4-Cl	$2.60 \times 10^{-3}$	$3.31 \times 10^{-3}$	-
		<b>s</b>	3-Cl, 3-Cl	$2.05 \times 10^{-4}$	$1.77 \times 10^{-4}$	-
OTS	80A	<b>r</b>	3-Cl, 4-Cl	$1.41 \times 10^{-2}$	$1.45 \times 10^{-2}$	-
		<b>s</b>	3-Cl, 3-Cl	$1.07 \times 10^{-3}$	$1.01 \times 10^{-3}$	-
		<b>t</b>	3,5-(Cl) <sub>2</sub> , 3-Cl	$4.05 \times 10^{-5}$	$4.16 \times 10^{-5}$	-
OTs	100E	<b>q</b>	3-Cl, H	$5.57 \times 10^{-2}$	$5.47 \times 10^{-2}$	-
		<b>r</b>	3-Cl, 4-Cl	$2.83 \times 10^{-2}$	$2.47 \times 10^{-2}$	-
		<b>s</b>	3-Cl, 3-Cl	$1.83 \times 10^{-3}$	$2.12 \times 10^{-3}$	-
		<b>t</b>	3,5-(Cl) <sub>2</sub> , 3-Cl	$9.65 \times 10^{-5}$	$1.12 \times 10^{-4}$	-
		<b>u</b>	3,5-(Cl) <sub>2</sub> , 3,5-(Cl) <sub>2</sub>	$5.81 \times 10^{-6}$	$5.06 \times 10^{-6}$	-
Br	100E	<b>g</b>	4-Me, H	$2.95 \times 10^{-2}$	$2.67 \times 10^{-2}$	[58]
		<b>i</b>	4-OPh, 4-NO <sub>2</sub>	$3.55 \times 10^{-3}$	$3.45 \times 10^{-3}$	[58]
		<b>j</b>	4-F, H	$2.38 \times 10^{-3}$	$2.56 \times 10^{-3}$	[58]
		<b>l</b>	H, H	$1.34 \times 10^{-3}$	$1.44 \times 10^{-3}$	[58]
		<b>m</b>	4-Cl, H	$5.00 \times 10^{-4}$	$5.32 \times 10^{-4}$	[58]
		<b>o</b>	4-Cl, 4-Cl	$2.10 \times 10^{-4}$	$2.08 \times 10^{-4}$	[58]
		<b>r</b>	3-Cl, 4-Cl	$1.58 \times 10^{-5}$	$1.48 \times 10^{-5}$	-
OTs	80E	<b>q</b>	3-Cl, H	$6.54 \times 10^{-1}$	$5.99 \times 10^{-1}$	-
		<b>r</b>	3-Cl, 4-Cl	$2.72 \times 10^{-1}$	$2.60 \times 10^{-1}$	-
		<b>s</b>	3-Cl, 3-Cl	$1.59 \times 10^{-2}$	$1.96 \times 10^{-2}$	-
		<b>t</b>	3,5-(Cl) <sub>2</sub> , 3-Cl	$9.13 \times 10^{-4}$	$8.93 \times 10^{-4}$	-
		<b>u</b>	3,5-(Cl) <sub>2</sub> , 3,5-(Cl) <sub>2</sub>	$3.64 \times 10^{-5}$	$3.45 \times 10^{-5}$	-
Br	80E	<b>i</b>	4-OPh, 4-NO <sub>2</sub>	$4.72 \times 10^{-2}$	$6.75 \times 10^{-2}$	[58]
		<b>j</b>	4-F, H	$5.88 \times 10^{-2}$	$4.99 \times 10^{-2}$	[58]

Tabelle 3.1: Fortsetzung

Nukleofug		Elektrofug		$k_1$ [s <sup>-1</sup> ]	$k_{1(\text{ber.})}$ [s <sup>-1</sup> ] <sup>[a]</sup>	Ref
Abgangsgruppe	Solvens <sup>[b]</sup>	<b>1</b>	X,Y			
Br	80E	<b>l</b>	H, H	$3.04 \times 10^{-2}$	$2.78 \times 10^{-2}$	[58]
		<b>m</b>	4-Cl, H	$1.21 \times 10^{-2}$	$1.01 \times 10^{-2}$	[58]
		<b>o</b>	4-Cl, 4-Cl	$4.81 \times 10^{-3}$	$3.90 \times 10^{-3}$	[58]
		<b>p</b>	4-NO <sub>2</sub> , H	$2.63 \times 10^{-5}$	$2.74 \times 10^{-5}$	[58]
		<b>q</b>	3-Cl, H	$6.48 \times 10^{-4}$	$7.24 \times 10^{-4}$	[58]
		<b>r</b>	3-Cl, 4-Cl	$2.59 \times 10^{-4}$	$2.67 \times 10^{-4}$	-
		<b>s</b>	3-Cl, 3-Cl	$8.99 \times 10^{-6}$	$1.23 \times 10^{-5}$	-
		<b>t</b>	3,5-(Cl) <sub>2</sub> , 3-Cl	$3.84 \times 10^{-7}$	$3.10 \times 10^{-7}$	-
Cl	80E	<b>g</b>	4-Me, H	$4.64 \times 10^{-2}$	$4.26 \times 10^{-2}$	[58]
		<b>h</b>	3,5-(Me) <sub>2</sub> , H	$5.84 \times 10^{-3}$	$6.98 \times 10^{-3}$	[58]
		<b>i</b>	4-OPh, 4-NO <sub>2</sub>	$4.26 \times 10^{-3}$	$4.83 \times 10^{-3}$	[58]
		<b>j</b>	4-F, H	$3.67 \times 10^{-3}$	$3.52 \times 10^{-3}$	[58]
		<b>k</b>	3-Me, H	$3.40 \times 10^{-3}$	$3.50 \times 10^{-3}$	[58]
		<b>l</b>	H, H	$2.04 \times 10^{-3}$	$1.91 \times 10^{-3}$	[58]
		<b>m</b>	4-Cl, H	$7.29 \times 10^{-4}$	$6.60 \times 10^{-4}$	[58]
		<b>o</b>	4-Cl, 4-Cl	$2.86 \times 10^{-4}$	$2.43 \times 10^{-4}$	[58]
		<b>p</b>	4-NO <sub>2</sub> , H	$1.30 \times 10^{-6}$	$1.33 \times 10^{-6}$	[58]
		<b>q</b>	3-Cl, H	$4.14 \times 10^{-5}$	$4.14 \times 10^{-5}$	-
		<b>r</b>	3-Cl, 4-Cl	$1.53 \times 10^{-5}$	$1.45 \times 10^{-5}$	-
TsO	TFE	<b>t</b>	3,5-(Cl) <sub>2</sub> , 3-Cl	$4.36 \times 10^{-2}$	$4.36 \times 10^{-2}$ [c]	-
		<b>u</b>	3,5-(Cl) <sub>2</sub> , 3,5-(Cl) <sub>2</sub>	$1.07 \times 10^{-3}$	$1.07 \times 10^{-3}$ [c]	-
Br	TFE	<b>l</b>	H, H	1.10	1.36	-
		<b>o</b>	4-Cl, 4-Cl	$1.52 \times 10^{-1}$	$1.97 \times 10^{-1}$	-
		<b>q</b>	3-Cl, H	$6.62 \times 10^{-2}$	$3.76 \times 10^{-2}$	-
		<b>r</b>	3-Cl, 4-Cl	$1.40 \times 10^{-2}$	$1.41 \times 10^{-2}$	-
		<b>s</b>	3-Cl, 3-Cl	$6.70 \times 10^{-4}$	$6.82 \times 10^{-4}$	-
		<b>t</b>	3,5-(Cl) <sub>2</sub> , 3-Cl	$1.99 \times 10^{-5}$	$1.82 \times 10^{-5}$	-
		<b>u</b>	3,5-(Cl) <sub>2</sub> , 3,5-(Cl) <sub>2</sub>	$3.41 \times 10^{-7}$	$4.00 \times 10^{-7}$	-

Tabelle 3.1: Fortsetzung

Nukleofug		Elektrofug		$k_1$ [s <sup>-1</sup> ]	$k_{1(\text{ber.})}$ [s <sup>-1</sup> ] <sup>[a]</sup>	Ref
Abgangsgruppe	Solvens <sup>[b]</sup>	<b>1</b>	X,Y			
Cl	TFE	<b>i</b>	4-OPh, 4-NO <sub>2</sub>	$6.34 \times 10^{-1}$	$8.60 \times 10^{-1}$	[50]
		<b>l</b>	H, H	$6.17 \times 10^{-1}$	$3.94 \times 10^{-1}$	-
		<b>o</b>	4-Cl, 4-Cl	$6.40 \times 10^{-2}$	$6.98 \times 10^{-2}$	-
		<b>q</b>	3-Cl, H	$1.52 \times 10^{-2}$	$1.58 \times 10^{-2}$	-
		<b>r</b>	3-Cl, 4-Cl	$4.85 \times 10^{-3}$	$6.59 \times 10^{-3}$	-
		<b>s</b>	3-Cl, 3-Cl	$7.20 \times 10^{-4}$	$4.38 \times 10^{-4}$	-
		<b>t</b>	3,5-(Cl) <sub>2</sub> , 3-Cl	$1.39 \times 10^{-5}$	$1.71 \times 10^{-5}$	-

<sup>[a]</sup>Die Werte  $k_{1(\text{ber.})}$  werden mit mehr Dezimalstellen von  $E_f$ ,  $N_f$  und  $s_f$  berechnet, als in Tabelle 3.2 und 3.10 angegeben. Der Gebrauch der in den Tabellen 3.2 und 3.10, aufgezeigten  $E_f$ ,  $N_f$ - und  $s_f$ -Parameter führt zu leicht abweichenden Werten. Die Berechnungen sind mit mehr Dezimalstellen der  $E_f$ ,  $N_f$ - und  $s_f$ -Parametern nach Gleichung 1.7 durchgeführt worden.

<sup>[b]</sup>Lösungsmittelgemische sind in Volumenprozent angegeben; 80A, 90A = 80 % bzw. 90 % wässriges Aceton, 100E = 100 %iges Ethanol, 80E = 80 % wässriges Ethanol, TFE = 2,2,2-Trifluorethanol. <sup>[c]</sup>Nur zwei Solvolysengeschwindigkeitskonstanten für eine provisorische Bestimmung von  $N_f$  und  $s_f$ , daher sind die  $k_1$ - und  $k_{1(\text{ber.})}$ -Werte für dieses Nukleofug identisch.

Die Geschwindigkeitskonstanten in Tabelle 3.1 und in der Literatur<sup>[58]</sup> werden einer Fehlerminimierungsanalyse nach Gleichung 1.7 unterzogen, dabei wird  $\Sigma\Delta^2$ , wie in Gleichung 3.5 definiert, minimiert, um die optimierten Parameter  $E_f$  (Tabelle 3.2) ebenso wie  $N_f$  und  $s_f$  (Tabelle 3.10) zu erhalten.

$$\Sigma\Delta^2 = \Sigma(\log k_1 - \log k_{1(\text{ber.})})^2 = \Sigma(\log k_1 - s_f(N_f + E_f))^2 \quad (3.5)$$

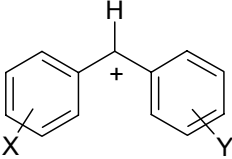
Für die Korrelation wurde der  $E_f$ -Parameter des 4,4'-Dimethoxybenzhydrylium-Ions (**1a**) gleich 0.00 und der  $s_f$ -Parameter für die Abgangsgruppen/Lösungsmittel-Kombination Chloride in 100 %igem Ethanol auf 1.00 festgelegt.



## 3.3.2 Die neue Elektrofugie-Skala

Durch die Einführung der neuen chlorierten Benzhydryle konnte die Elektrofugie-Skala bis zu einem Elektrofugie-Wert von  $E_f = -13.14$  erweitert werden. Die durch die Gesamtkorrelation erhaltenen  $E_f$ -Parameter der Benzhydrylium-Ionen (**1**) sind in Tabelle 3.2 aufgelistet.

Tabelle 3.2: Elektrofugie-Parameter der Benzhydryl-Kationen (**1**)

				
Nr.	X	Y	$E_f$	
<b>1a</b>	4-OMe	4-OMe	0.00 <sup>[a]</sup>	[a] Der $E_f$ -Parameter des <b>1a</b> ist als $E_f = 0$ definiert.
<b>1b</b>	4-OMe	4-OPh	-0.81	
<b>1c</b>	4-OMe	4-Me	-1.29	
<b>1d</b>	4-OMe	H	-2.06	
<b>1e</b>	4-Me	4-Me	-3.47	
<b>1f</b>	4-OPh	H	-3.55	
<b>1g</b>	4-Me	H	-4.68	
<b>1h</b>	3,5-(Me) <sub>2</sub>	H	-5.48	
<b>1i</b>	4-OPh	4-NO <sub>2</sub>	-5.64	
<b>1j</b>	4-F	H	-5.78	
<b>1k</b>	3-Me	H	-5.78	
<b>1l</b>	H	H	-6.05	
<b>1m</b>	4-Cl	H	-6.52	
<b>1n</b>	4-Br	H	-6.67	
<b>1o</b>	4-Cl	4-Cl	-6.96	
<b>1q</b>	3-Cl	H	-7.74	
<b>1r</b>	3-Cl	4-Cl	-8.21	
<b>1p</b>	4-NO <sub>2</sub>	H	-9.26	
<b>1s</b>	3-Cl	3-Cl	-9.63	
<b>1t</b>	3,5-(Cl) <sub>2</sub>	3-Cl	-11.34	
<b>1u</b>	3,5-(Cl) <sub>2</sub>	3,5-(Cl) <sub>2</sub>	-13.14	

## 3.3.3 Untersuchung von Benzhydrylhalogeniden in Hexafluorisopropanol (HFIP)

Eines der am stärksten ionisierenden organischen Lösungsmittel ist das Hexafluorisopropanol (HFIP). Im Gegensatz zu den Messungen der Chloride **3** und Bromide **4** in den vorangegangenen Lösungsmitteln 100E, 80E und TFE, zeigten die konduktometrischen Messungen der Chloride **3** und Bromide **4** in HFIP keinen reinen exponentiellen Anstieg. Um dennoch eine Abschätzung der Reaktivität des HFIPs zu ermöglichen, wurde bei den konduktometrischen Messungen nur ungefähr die erste Halbwertszeit ausgewertet.

Tabelle 3.3: Ergebnisse der solvolytischen Untersuchungen der Benzhydrylchloride **3** in HFIP.

Elektrofug <b>1</b>	$E_f$	$\Delta H^\ddagger$	$\Delta S^\ddagger$	$k_1(25^\circ\text{C})$	$\log k_1$	
X,Y	Parameter	[kJ mol <sup>-1</sup> ]	[J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ]	[s <sup>-1</sup> ]		
<b>r</b>	3,4'-(Cl) <sub>2</sub>	-8.21	30.44 ± 0.51	-15.43 ± 1.83	(2.51 ± 0.03) × 10 <sup>-1</sup>	-0.600
<b>s</b> <sup>[a]</sup>	3,3'-(Cl) <sub>2</sub>	-9.63	--	--	(4.26 ± 0.14) × 10 <sup>-2</sup>	-1.371
<b>t</b>	3,3',5-(Cl) <sub>3</sub>	-11.34	--	--	(1.81 ± 0.05) × 10 <sup>-3</sup>	-2.742
<b>u</b>	3,3',5,5'-(Cl) <sub>4</sub>	-13.14	26.70 ± 0.15	-24.43 ± 0.47	(1.85 ± 0.01) × 10 <sup>-5</sup>	-4.733

[a] Nur zwei Geschwindigkeitskonstanten waren für eine Mittelwertbildung verfügbar.

Die Auftragung der ermittelten Geschwindigkeitskonstanten  $\log k_1$  gegen die Elektrofugie-Parameter  $E_f$  führt zu den Nukleofugie-Parametern des Chlorids in HFIP (Abbildung 3.5).

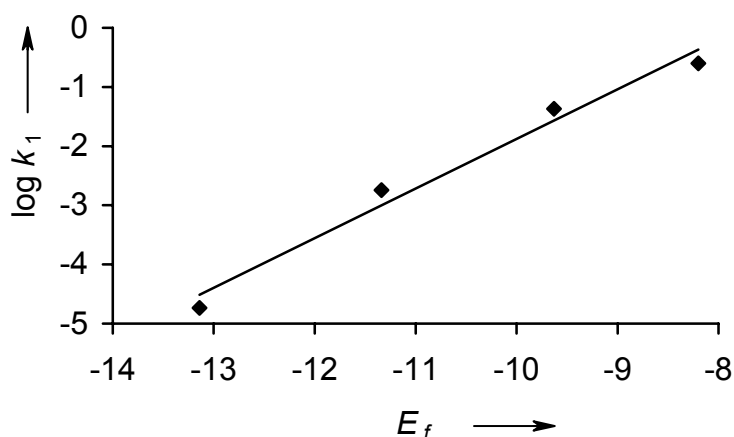


Abbildung 3.5: Korrelation der  $\log k_1$ -Werte der Solvolyse von Benzhydrylchloriden **3** gegen die jeweiligen  $E_f$ -Parameter in HFIP.

Die Korrelation in Abbildung 3.5 ist von schlechter Qualität, der Korrelationskoeffizient ist  $r^2 = 0.9502$ . Dennoch lassen sich aus der Auftragung die Nukleofugie-Parameter des Chlorids in HFIP zu  $N_f = 7.9$  und  $s_f = 0.9$  abschätzen ( $\log k_1 = 0.9146 E_f + 7.1910$ ).

Tabelle 3.4: Ergebnisse der solvolytischen Untersuchungen der Benzhydrylbromide **4** in HFIP.

Elektrofug <b>1</b>	$E_f$	$\Delta H^\ddagger$	$\Delta S^\ddagger$	$k_1(25^\circ\text{C})$	$\log k_1$	
X,Y	Parameter	[kJ mol <sup>-1</sup> ]	[J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ]	[s <sup>-1</sup> ]		
<b>q</b>	3-Cl, H	-7.74	144.63 ± 6.87	245.94 ± 24.33	2.01 ± 0.31	0.303
<b>r</b>	3,4'-(Cl) <sub>2</sub>	-8.21	61.10 ± 0.02	-47.32 ± 0.07	(4.14 ± 0.01) × 10 <sup>-1</sup>	-0.383
<b>s</b>	3,3'-(Cl) <sub>2</sub>	-9.63	--	--	(5.73 ± 0.14) × 10 <sup>-2</sup>	-1.242
<b>t</b>	3,3',5-(Cl) <sub>3</sub>	-11.34	--	--	(2.31 ± 0.01) × 10 <sup>-3</sup>	-2.637
<b>u</b>	3,3',5,5'-(Cl) <sub>4</sub>	-13.14	66.09 ± 1.34	-11.72 ± 4.23	(7.68 ± 0.32) × 10 <sup>-6</sup>	-5.115

Durch die Auftragung der logarithmierten Geschwindigkeitskonstanten  $\log k_1$  gegen die Elektrofugie-Parameter  $E_f$  der Benzhydryl-Kationen **1** (Abbildung 3.6) können die Nukleofugie-Parameter des Bromids in Hexafluorisopropanol ermittelt werden.

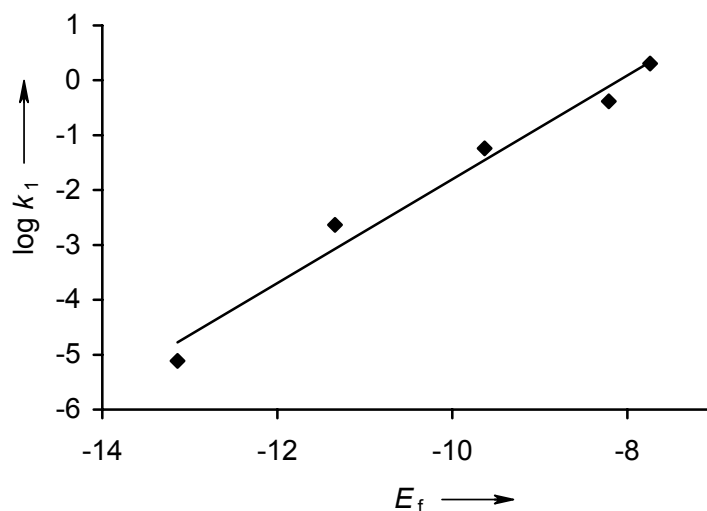


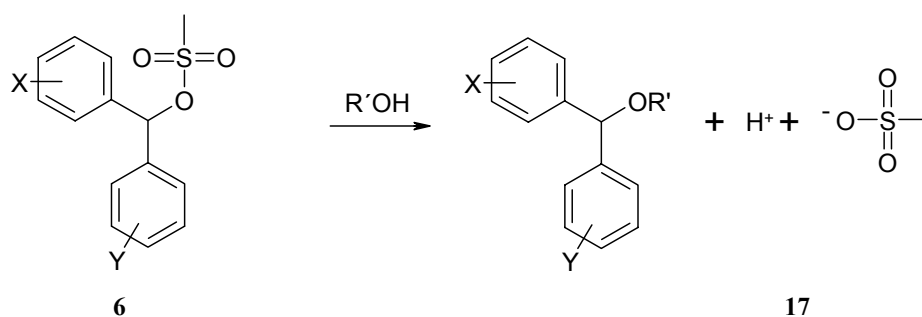
Abbildung 3.6: Korrelation der  $\log k_1$ -Werte der Solvolyse von Benzhydrylbromiden (**4**) in HFIP mit den Elektrofugie-Parametern  $E_f$  der entstehenden Benzhydrylium-Ionen **1**.

Die Korrelation in Abbildung 4.9 ist von mäßiger Qualität, der Korrelationskoeffizient ist  $r^2 = 0.9519$ . Jedoch lassen sich aus der Auftragung (Abbildung 3.6) die Nukleofugie-Parameter des Bromids in HFIP zu  $N_f = 8.1$  und  $s_f = 1.0$  abschätzen ( $\log k_1 = 1.0155 E_f + 8.2451$ ).

## 3.3.4 Untersuchungen des 3,3',5-Trichlorbenzhydrylmesylats (6t)

Die solvolytischen Untersuchungen des 3,3',5-Trichlorbenzhydrylmesylats (**6t**) geben erste Anhaltspunkte für die Abgangsgruppeneigenschaften des Mesylats in verschiedenen Lösungsmitteln. Die Solvolyse der Mesylate **6** (Schema 3.5) verläuft nach einem analogen Schema wie die der Chloride **3**, Bromide **4** und Tosylate **5**. Hier wird die Zunahme der entstehenden Methansulfonsäure (**17**) konduktometrisch beobachtet.

Schema 3.5



In gleicher Weise wie bei den Tosylaten **5**, muss zuerst geklärt werden, ob ein linearer Zusammenhang zwischen der elektrischen Leitfähigkeit und der Konzentration der Methansulfonsäure (**17**) vorliegt (Abbildung 3.3). Dazu wird eine Stammlösung der Säure **17** in Dichlormethan hergestellt und portionsweise in das zu vermessende Lösungsmittel eingespritzt und gewartet, bis die Leitfähigkeit einen konstanten Wert annimmt (Schema 3.6).

Schema 3.6

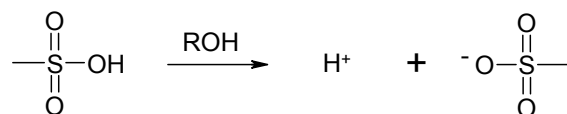


Tabelle 3.5: Ergebnis der solvolytischen Untersuchungen des 3,3',5-Trichlorbenzhydrylmesylats (**6t**) in 100E.

Elektroflug <b>1</b>	$E_{\text{r}}$	$\Delta H^\ddagger$	$\Delta S^\ddagger$	$k_1(25\text{ °C})$	$\log k_1$
X,Y	Parameter	[kJ mol <sup>-1</sup> ]	[J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ]	[s <sup>-1</sup> ]	
<b>1</b> <sup>[a]</sup>	H, H	-6.11		$8.2 \times 10^{-1}$	-0.09
<b>t</b> <sup>[b]</sup>	3,3',5-(Cl) <sub>3</sub>	-11.34	--	$\approx 4.57 \times 10^{-5}$	-4.340

<sup>[a]</sup>Daten aus der Literatur.<sup>[15]</sup><sup>[b]</sup>Geschwindigkeitskonstante einer Einzelmessung.

Die Korrelation der  $\log k_1$ -Werte gegen die entsprechenden Elektrofugie-Parameter  $E_f$  liefert eine Abschätzung der Nukleofug-spezifischen Parameter (Abbildung 3.7).

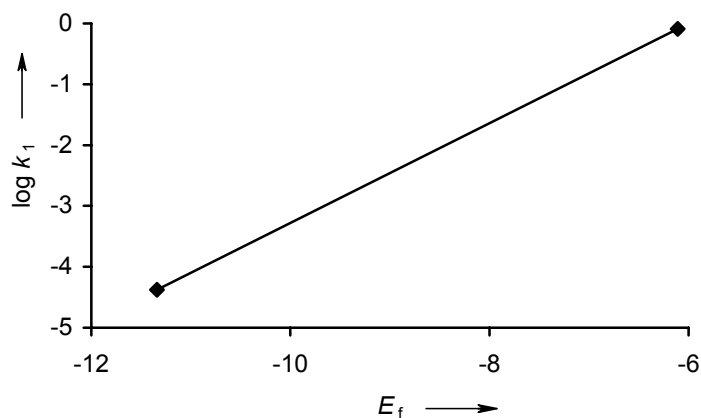


Abbildung 3.7: Auftragung der  $\log k_1$ -Werte der Solvolyse von Benzhydrylmesylaten **6** in 100E gegen die  $E_f$ -Parameter der entstehenden Benzhydryl-Kationen **1**.

Aus der Geradengleichung aus Abbildung 3.7 können  $N_f = 6.00$  und  $s_f = 0.82$  für Mesylate in 100E abgeschätzt werden ( $\log k_1 = 0.8203 E_f + 4.9218$ ).

Tabelle 3.6: Solvolysekonstanten des unsubstituierten Benzhydrylmesylats (**6l**) und des 3,3',5-Trichlorbenzhydrylmesylats (**6t**) in 80E.

Elektrofug <b>1</b>	$E_f$ - Parameter	$\Delta H^\ddagger$ [kJ mol <sup>-1</sup> ]	$\Delta S^\ddagger$ [J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ]	$k_1(25\text{ °C})$ [s <sup>-1</sup> ]	Log $k_1$
<b>l</b> <sup>[a]</sup> H, H	-6.11			$1.48 \times 10^{+1}$	1.17
<b>t</b> 3,3',5-(Cl) <sub>3</sub>	-11.34	--	--	$(6.57 \pm 0.74) \times 10^{-4}$	-3.182

[a] Daten aus der Literatur.<sup>[18]</sup>

### 3. Heterolyse von Benzhydryl-Derivaten

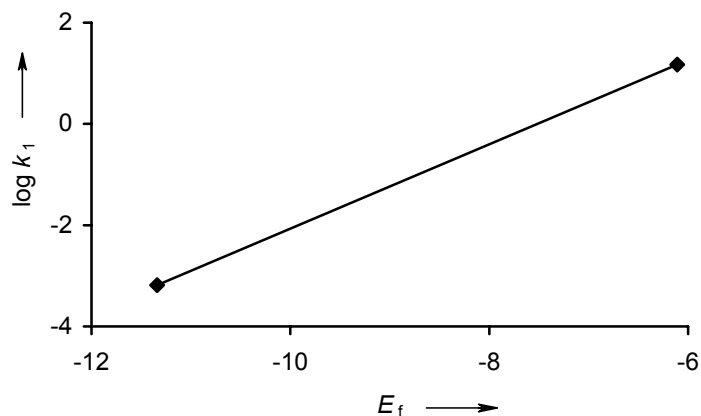


Abbildung 3.8: Auftragung der  $\log k_1$ -Werte der Solvolyse von Benzhydrylmesylaten **6** in 80E gegen die  $E_f$ -Parameter der entstehenden Benzhydryl-Kationen.

Die Korrelation aus Abbildung 3.8 liefert abgeschätzte Nukleofugie-Parameter ( $N_f = 7.52$ ,  $s_f = 0.83$ ) für Mesylate in 80E ( $\log k_1 = 0.8321 E_f + 6.2543$ ).

Tabelle 3.7: Ergebnis der solvolytischen Untersuchungen des 3,3',5-Trichlorbenzhydrylmesylats (**6**) in TFE

Elektrofug <b>1</b>	$E_f$	$\Delta H^\ddagger$	$\Delta S^\ddagger$	$k_1(25\text{ °C})$	$\log k_1$
X,Y	Parameter	[kJ mol <sup>-1</sup> ]	[J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ]	[s <sup>-1</sup> ]	
<b>t</b> 3,3',5-(Cl) <sub>3</sub>	-11.34	--	--	$\approx 5.02 \times 10^{-2}$	-1.299

Mit der Annahme, dass die Steigung für Mesylate und Tosylate vergleichbar ist, lässt sich ein Nukleofugie-Parameter von  $N_f = 9.9$  abschätzen.

### 3.4 Erweiterung der Referenz-Nukleofuge

Neben den in dieser Arbeit bestimmten Geschwindigkeitskonstanten (Kapitel 3.3) können in der Literatur eine Vielzahl von weiteren solvolytischen Geschwindigkeitskonstanten gefunden werden. Zum Beispiel wurden diverse Benzhydrylchloride **3** und -bromide **4** in 100 %igem Methanol (100M) vermessen. Die Geschwindigkeitskonstanten sind in Tabelle 3.8 bzw. 3.9 festgehalten.

Tabelle 3.8: Solvolysengeschwindigkeitskonstanten von Benzhydrylchloriden **3** in 100M.

Elektrofug <b>1</b>	$E_{\text{r}}$	$k_1(25\text{ °C})$	$\log k_1$	Ref.	
X,Y	Parameter	$[\text{s}^{-1}]$			
<b>g</b>	4-Me	-4.71	$1.98 \times 10^{-2}$	-1.70	[36]
<b>h</b>	3,5-(Me) <sub>2</sub> , H	-5.48	$3.87 \times 10^{-3}$	-2.41	[55]
<b>i</b>	4-OPh, 4'-NO <sub>2</sub>	-5.71	$2.18 \times 10^{-3}$	-2.66	[50]
<b>j</b>	4-F, H	-5.83	$1.38 \times 10^{-3}$	-2.86	[55]
<b>k</b>	3-Me, H	-5.82	$1.74 \times 10^{-3}$	-2.76	[55]
<b>k</b>	H, H	-6.11	$8.33 \times 10^{-4}$	-3.08	[38]
<b>m</b>	4-Cl, H	-6.58	$2.97 \times 10^{-4}$	-3.53	[55]
<b>n</b>	4-Br, H	-6.68	$2.39 \times 10^{-4}$	-3.62	[55]
<b>o</b>	4,4'-(Cl) <sub>2</sub>	-7.00	$1.15 \times 10^{-4}$	-3.94	[55]
<b>q</b>	3-Cl, H	-7.74	$1.93 \times 10^{-5}$	-4.71	[36]
<b>r</b>	3,4'-(Cl) <sub>2</sub>	-8.21	$8.21 \times 10^{-6}$	-5.09	[55]
<b>p</b>	4-NO <sub>2</sub> , H	-9.40	$5.50 \times 10^{-7}$	-6.23	[56]

Tabelle 3.9: Solvolysengeschwindigkeitskonstanten von Benzhydrylbromiden **4** in 100M.

Elektrofug <b>1</b>	$E_{\text{r}}$	$k_1(25\text{ °C})$	$\log k_1$	Ref.	
X,Y	Parameter	$[\text{s}^{-1}]$			
<b>i</b>	4-OPh, 4'-NO <sub>2</sub>	-5.71	$4.74 \times 10^{-2}$	-1.32	[50]
<b>j</b>	4-F, H	-5.83	$2.92 \times 10^{-2}$	-1.53	[57]
<b>l</b>	H, H	-6.11	$1.76 \times 10^{-2}$	-1.75	[57]
<b>q</b>	3-Cl, H	-7.74	$4.22 \times 10^{-4}$	-3.37	[57]
<b>p</b>	4-NO <sub>2</sub> , H	-9.40	$1.14 \times 10^{-5}$	-4.94	[57]

### 3. Heterolyse von Benzhydryl-Derivaten

Aus den Tabellen 3.8 und 3.9 können die Nukleofug-spezifischen Parameter für Chloride und Bromide in 100M ermittelt werden. Für die Chloride in 100M ergeben sich die Nukleofugie-Parameter  $N_f = 2.95$  und  $s_f = 0.98$ , sowie für die Bromide in 100M  $N_f = 4.27$  und  $s_f = 0.98$ .

Aus der Gesamtkorrelation der oben aufgeführten Geschwindigkeitskonstanten, der bereits in der Literatur angegebenen Geschwindigkeitskonstanten<sup>[39]</sup> und der aus den Tabellen 3.8 und 3.9 mit den Elektrofugie-Parameter  $E_f$  der eingesetzten Benzhydrylium-Ionen (**1a-u**) erhält man die  $N_f$ - und  $s_f$ -Parameter der Referenz-Nukleofuge (Tabelle 3.10).

**Tabelle 3.10:** Übersicht der Nukleofugie-Parameter für verschiedene Abgangsgruppen in verschiedenen Solventien.

	$N_f/s_f$						
	90A	80A	100E	100M	80E	TFE	HFIP
MsO	–	–	6.00/0.82 <sup>[a]</sup>	–	7.52/0.83 <sup>[a]</sup>	9.9 <sup>[b]</sup>	–
TsO	5.42/0.89	5.49/0.81	6.05/0.75	–	7.46/0.79	9.82/0.89 <sup>[a]</sup>	–
Br	2.31/1.00	3.04/0.90	2.97/0.92	4.27/0.98	4.39/0.94	6.20/0.92	8.1/1.0 <sup>[c]</sup>
Cl	0.69/0.99	1.98/1.02	1.87/1.00 <sup>[d]</sup>	2.95/0.98	3.28/0.98	5.56/0.82	7.9/0.9 <sup>[c]</sup>
CF <sub>3</sub> CO <sub>2</sub>	0.12/0.94	0.70/0.88	0.30/0.87	–	1.46/0.82	–	–
DNB	-2.57/1.18	-2.23/1.13	-2.04/1.10	–	-1.43/0.99	–	–
PNB	–	–	–	–	-2.84/0.94	–	–

<sup>[a]</sup> Nur zwei Solvolyse-Geschwindigkeitskonstanten stehen für eine provisorische Bestimmung von  $N_f/s_f$  zur Verfügung. <sup>[b]</sup> Aus einer einzelnen Geschwindigkeitskonstante abgeschätzter  $N_f$ -Parameter bei der Annahme der gleichen Steigung wie für das Tosylat in TFE. <sup>[c]</sup> Wegen schlechter Korrelation nur unzureichende Genauigkeit. <sup>[d]</sup> Per Definition festgesetzter Steigungsparameter  $s_f = 1$  für Chloride in 100E.

Da die Steigungsparameter der Nukleofuge sehr ähnlich sind ( $s_f \sim 1$ ), folgt, dass eine Variation des Elektrofugs einen vergleichbaren Effekt auf die Ionisationsgeschwindigkeit der verschiedenen Benzhydryl-Derivate in den verschiedenen Lösungsmitteln hat. Durch die Vernachlässigung des Steigungsparameters gelangt man zu einem qualitativen Vergleich der einzelnen Abgangsgruppen in den verschiedenen Solventien (Abbildung 3.9).



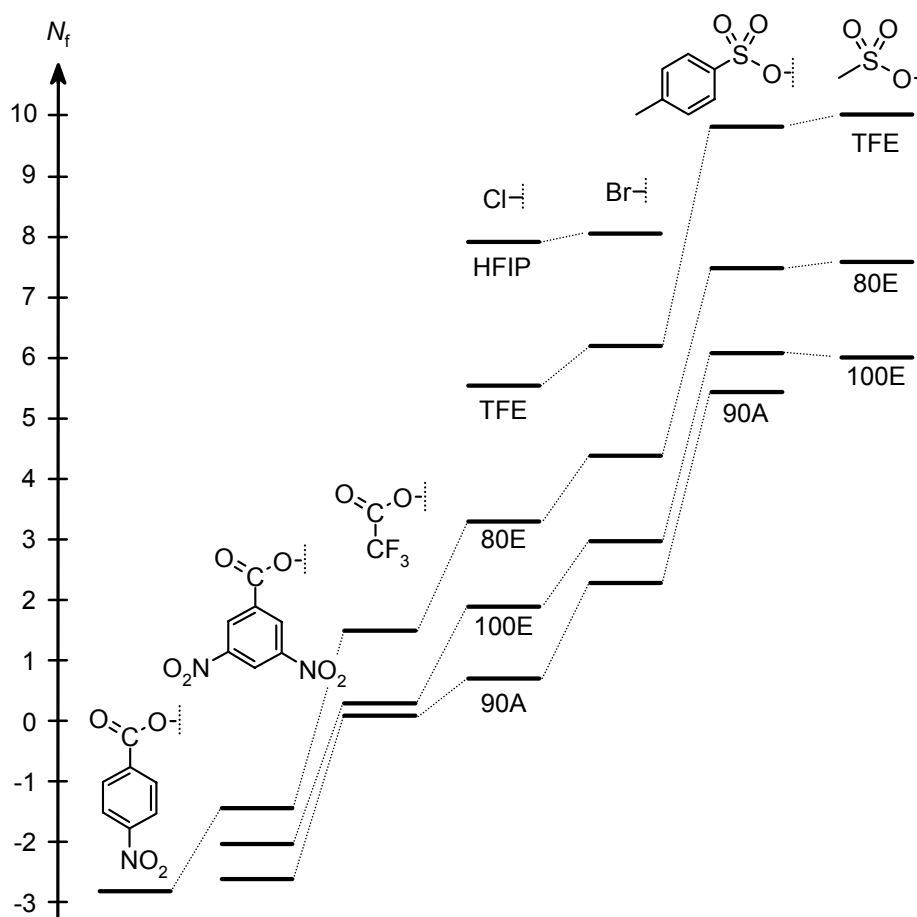


Abbildung 3.9: Nukleofugie-Parameter  $N_f$  für typische Abgangsgruppen in den Lösungsmitteln, die in dieser Arbeit verwendet wurden.

Aus Abbildung 3.9 kann der Anstieg der Nukleofugie vom 4-Nitrobenzoat bis zum Tosylat oder Mesylat in 80E über zehn Größenordnungen veranschaulicht werden. Da die meisten Abgangsgruppen eine ähnliche Reaktivität in 100E und in 80A aufweisen, wurden das Lösungsmittel 80A nicht in die Abbildung aufgenommen. Des Weiteren kann der große Einfluss des Lösungsmittels in Abbildung 3.9 veranschaulicht werden. So ist zum Beispiel das Chlorid in TFE ein besseres Nukleofug als das Tosylat in 90A, ebenso wie das Trifluoressigsäure ein besseres Nukleofug in 80E darstellt als das Chlorid in 90A.

#### 3.4.1 Vergleich der Sulfonate

Wie oben gezeigt, unterscheiden sich *p*-Tolylsulfonat und Methylsulfonat fast nicht in ihren Abgangsgruppen-Eigenschaften. In Tabelle 3.11 sind die Nukleofug-spezifischen Parameter  $N_f$  und  $s_f$  für die beiden Sulfonate in verschiedenen Lösungsmitteln gegenüber gestellt.

Tabelle 3.11: Vergleich der Nukleofug-spezifischen Parameter von Mesylat und *p*-Tosylat.

Lösungsmittel	$N_f (s_f)$	
	Tosylate	Mesylate
100E	6.05 (0.75)	6.00 (0.82) <sup>[a]</sup>
80E	7.46 (0.79)	7.52 (0.83) <sup>[a]</sup>
TFE	9.82 (0.89) <sup>[a]</sup>	9.9 (0.89) <sup>[b]</sup>

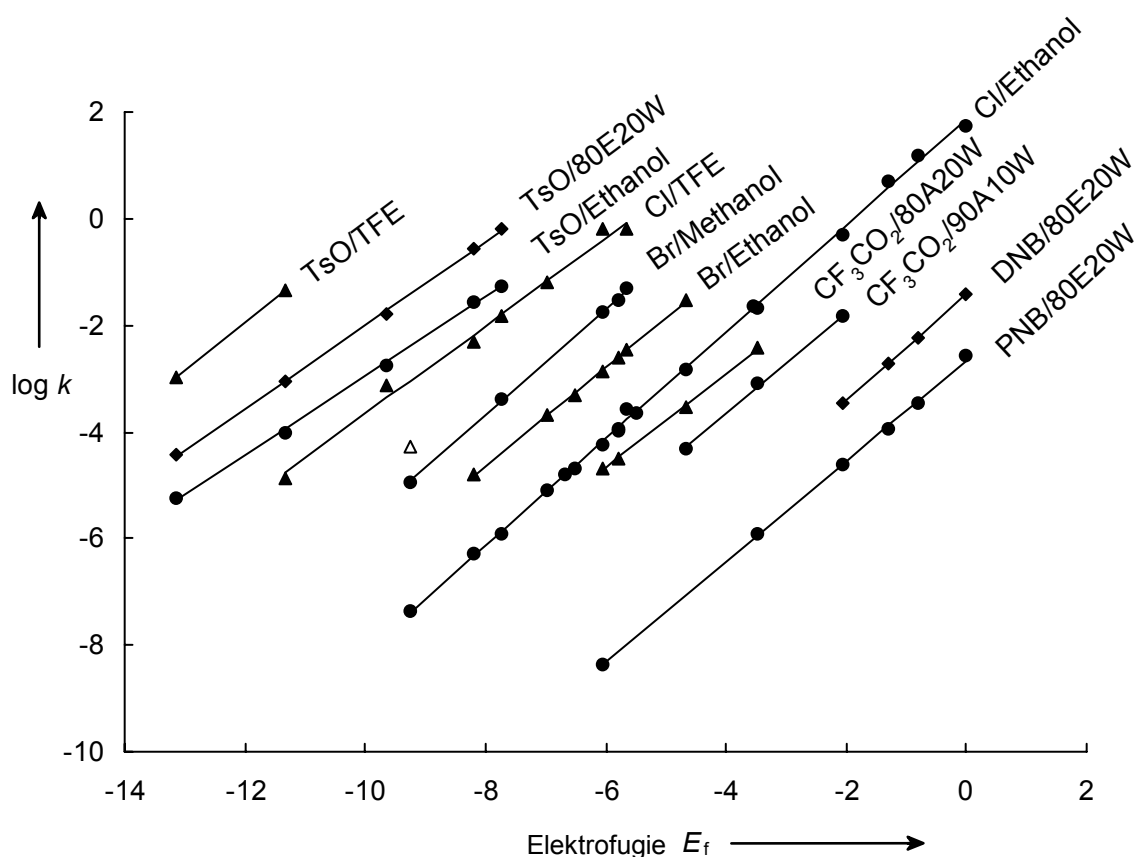
<sup>[a]</sup>Werte aus Geschwindigkeitskonstanten mit nur zwei Benzhydrylmesylaten ermittelt. <sup>[b]</sup>Annahme der gleichen Steigung wie beim Tosylat in TFE.

Der geringe Unterschied der Nukleofug-spezifischen Parameter verwundert nicht. Viele qualitative Argumentationen über die Abgangsgruppeneigenschaften eines Rests sind bis dato über die Basizität dieses Rests geführt worden. Vergleicht man die Basizität der beiden Sulfonat-Ionen oder gleichbedeutend die Acidität der konjugierten Säuren, so stellt man keine großen Unterschiede zwischen den beiden  $pK_a$ -Werten in Wasser fest ( $pK_a$  (para-Toluolsulfonsäure) = -2.8,  $pK_a$  (Methansulfonsäure) = -2.6).

Vergleichbare Abgangsgruppeneigenschaften der beiden Sulfonate sind sowohl von Bentley und Brown für sekundäre Alkyl-Derivate berichtet worden,<sup>[59]</sup> als auch von Noyce abgeschätzt worden.<sup>[14]</sup>

Durch die Auftragung aller oben angeführten Geschwindigkeitskonstanten gegen die Elektrofugie-Parameter aus Tabelle 3.2 bekommt man einen Überblick über die Nukleofugie der Abgangsgruppen in den jeweiligen Lösungsmitteln (Abbildung 3.10).

In Abbildung 3.10 sind aus Übersichtlichkeitsgründen nur 11 der 28 möglichen Korrelationen der Referenz-Systeme aufgetragen. Man kann daraus das Prinzip der überlappenden Korrelationen sehr gut erkennen.



**Abbildung 3.10:** Auftragung der Geschwindigkeitskonstanten  $\log k_1$  gegen die Elektrofugieparameter  $E_f$  der Benzhydryl-Kationen **1**. Lösungsmittelgemische sind in Volumenprozent angegeben; Lösungsmittel: A = Aceton, E = Ethanol, M = Methanol, TFE = 2,2,2-Trifluorethanol; Abgangsgruppen: PNB = *para*-Nitrobenzoat, DNB = 3,5-Dinitrobenzoat,  $\text{CF}_3\text{CO}_2$  = Trifluoracetat, Br = Bromid, Cl = Chlorid, TsO = Tosylat; die Geschwindigkeitskonstante des 4-Nitrobenzhydrylchlorids (**3p**) in TFE ( $\Delta$ ) ist nicht in die Gesamtkorrelation aufgenommen.

### 3.4.2 Charakterisierung weiterer Nukleofuge

Solvolysegeschwindigkeitskonstanten von Benzhydrylchloriden **3** und -bromiden **4** sind in vielen unterschiedlichen Lösungsmitteln untersucht worden. Die Geschwindigkeitskonstanten sind in Tabelle 3.12 aufgelistet.

### 3. Heterolyse von Benzhydryl-Derivaten

Tabelle 3.12 Solvolysegeschwindigkeitskonstanten  $k_1$  (25 °C) von X,Y-substituierten Benzhydrylchloriden **3** and –bromiden **4** in verschiedenen Lösungsmitteln.

AG	Nukleofug Lösungsmittel <sup>[a]</sup>	Elektrofug X, Y	$E_f$	$k_1$ [s <sup>-1</sup> ]	Ref.
Cl	90M10W	4-Me, H	-4.68	$9.16 \times 10^{-2}$	[36]
		4-OPh, 4-NO <sub>2</sub>	-5.64	$8.56 \times 10^{-3}$	[50]
		H, H	-6.05	$3.74 \times 10^{-3}$	[38]
		3-Cl, H	-7.74	$9.16 \times 10^{-5}$	[36]
		4-NO <sub>2</sub> , H	-9.26	$2.51 \times 10^{-6}$	[36]
Br	90M10W	4-OPh, 4-NO <sub>2</sub>	-5.64	$1.69 \times 10^{-1}$	[50]
		4-F, H	-5.78	$1.18 \times 10^{-1}$	[51]
		H, H	-6.05	$7.15 \times 10^{-2}$	[51]
		3-Cl, H	-7.74	$1.59 \times 10^{-3}$	[51]
		4-NO <sub>2</sub> , H	-9.26	$4.49 \times 10^{-5}$	[51]
Cl	80M20W	4-Me, H	-4.68	$3.26 \times 10^{-1}$	[36]
		4-OPh, 4-NO <sub>2</sub>	-5.64	$2.95 \times 10^{-2}$	[50]
		3-Cl, H	-7.74	$3.14 \times 10^{-4}$	[36]
		4-NO <sub>2</sub> , H	-9.26	$7.91 \times 10^{-6}$	[36]
Br	80M20W	4-OPh, 4-NO <sub>2</sub>	-5.64	$5.41 \times 10^{-1}$	[50]
		3-Cl, H	-7.74	$4.98 \times 10^{-3}$	[51]
		4-NO <sub>2</sub> , H	-9.26	$1.40 \times 10^{-4}$	[51]
Cl	2-Propanol	4-OMe, H	-2.06	$2.70 \times 10^{-2}$	[55a]
		4-Me, 4-Me	-3.47	$1.56 \times 10^{-3}$	[55b]
		4-Me, H	-4.68	$1.23 \times 10^{-4}$	[55a]
		3,5-(Me) <sub>2</sub> , H	-5.48	$2.14 \times 10^{-5}$	[55b]
		4-F, H	-5.78	$1.16 \times 10^{-5}$	[55a]
		3-Me, H	-5.78	$1.14 \times 10^{-5}$	[55a]
		H, H	-6.05	$6.06 \times 10^{-6}$	[55a]
		4-Cl, H	-6.52	$2.49 \times 10^{-6}$	[55a]
		4-Br, H	-6.67	$2.04 \times 10^{-6}$	[55a]
		4-Cl, 4-Cl	-6.96	$1.06 \times 10^{-6}$	[55b]
3-Cl, H	-7.74	$1.45 \times 10^{-7}$	[55a]		
Cl	90E10W	3,5-(Me) <sub>2</sub>	-5.48	$1.63 \times 10^{-3}$	[21b]
		4-OPh, 4-NO <sub>2</sub>	-5.64	$1.20 \times 10^{-3}$	[50]
		4-Me, H	-4.68	$1.06 \times 10^{-2}$	[36]
		3-Me, H	-5.78	$8.81 \times 10^{-4}$	[21b]
		H, H	-6.05	$4.93 \times 10^{-4}$	[21a]

Tabelle 3.12 Fortsetzung.

	Nukleofug	Elektrofug	$E_f$	$k_1$ [s <sup>-1</sup> ]	Ref.
AG	Lösungsmittel <sup>[a]</sup>	X, Y			
Cl	90E10W	4-Cl, H	-6.52	$1.91 \times 10^{-4}$	[21c]
		4-NO <sub>2</sub> , H	-9.26	$3.43 \times 10^{-7}$	[36]
Br	90E10W	4-OPh, 4-NO <sub>2</sub>	-5.64	$1.52 \times 10^{-2}$	[50]
		H, H	-6.05	$8.86 \times 10^{-3}$	[35]
		4-NO <sub>2</sub> , H	-9.26	$7.80 \times 10^{-6}$	[35]
Cl	70E30W	4-OPh, 4-NO <sub>2</sub>	-5.64	$1.04 \times 10^{-2}$	[50]
		H, H	-6.05	$6.03 \times 10^{-3}$	[36]
		4-Cl, 4-Cl	-6.96	$8.30 \times 10^{-4}$	[21c]
		3-Cl, H	-7.74	$9.02 \times 10^{-5}$	[36]
		4-NO <sub>2</sub> , H	-9.26	$4.59 \times 10^{-6}$	[36]
Br	70E30W	4-OPh, 4-NO <sub>2</sub>	-5.64	$1.46 \times 10^{-1}$	[50]
		4-F, H	-5.78	$1.39 \times 10^{-1}$	[51]
		H, H	-6.05	$9.27 \times 10^{-2}$	[51]
		3-Cl, H	-7.74	$1.58 \times 10^{-3}$	[51]
		4-NO <sub>2</sub> , H	-9.26	$6.39 \times 10^{-5}$	[51]
Cl	60E40W	4-OPh, 4-NO <sub>2</sub>	-5.64	$2.89 \times 10^{-2}$	[50]
		H, H	-6.05	$1.59 \times 10^{-2}$	[36]
		3-Cl, H	-7.74	$3.02 \times 10^{-4}$	[36]
Cl	70A30W	4-Me, H	-4.68	$1.21 \times 10^{-2}$	[36]
		4-OPh, 4-NO <sub>2</sub>	-5.64	$1.29 \times 10^{-3}$	[50]
		H, H	-6.05	$5.10 \times 10^{-4}$	[36]
		3-Cl, H	-7.74	$8.94 \times 10^{-6}$	[36]
		4-NO <sub>2</sub> , H	-9.26	$3.39 \times 10^{-7}$	[36]
Br	70A30W	4-OPh, 4-NO <sub>2</sub>	-5.64	$2.72 \times 10^{-2}$	[50]
		4-F, H	-5.78	$2.09 \times 10^{-2}$	[51]
		H, H	-6.05	$1.20 \times 10^{-2}$	[3a]
		3-Cl, H	-7.74	$2.30 \times 10^{-4}$	[51]
		4-NO <sub>2</sub> , H	-9.26	$1.15 \times 10^{-5}$	[51]
Cl	60A40W	4-OPh, 4-NO <sub>2</sub>	-5.64	$5.77 \times 10^{-3}$	[50]
		4-Me, H	-4.68	$6.16 \times 10^{-2}$	[36]
		3-Cl, H	-7.74	$4.80 \times 10^{-5}$	[36]
		H, H	-6.05	$2.76 \times 10^{-3}$	[36]
		4-NO <sub>2</sub> , H	-9.26	$1.95 \times 10^{-6}$	[36]

### 3. Heterolyse von Benzhydryl-Derivaten

Tabelle 3.12 Fortsetzung.

	Nukleofuge	Elektrofuge	$E_f$	$k_1$ [ $s^{-1}$ ]	Ref.
AG	Lösungsmittel <sup>[a]</sup>	X, Y			
Br	60A40W	4-OPh, 4-NO <sub>2</sub>	-5.64	$1.12 \times 10^{-1}$	[50]
		4-F, H	-5.78	$1.05 \times 10^{-1}$	[36]
		H, H	-6.05	$5.45 \times 10^{-2}$	[36]
		3-Cl, H	-7.74	$9.21 \times 10^{-4}$	[36]
		4-NO <sub>2</sub> , H	-9.26	$4.42 \times 10^{-5}$	[36]
Cl	50A50W	4-Me, H	-4.68	$6.65 \times 10^{-1}$	[36]
		4-OPh, 4-NO <sub>2</sub>	-5.64	$2.49 \times 10^{-2}$	[50]
		H, H	-6.05	$1.38 \times 10^{-2}$	[36]
		3-Cl, H	-7.74	$2.83 \times 10^{-4}$	[36]
		4-NO <sub>2</sub> , H	-9.26	$9.71 \times 10^{-6}$	[36]
Br	50A50W	4-Cl, 4-Cl	-6.96	$2.12 \times 10^{-2}$	[58b]
		3-Cl, H	-7.74	$4.13 \times 10^{-3}$	[51]
		4-NO <sub>2</sub> , H	-9.26	$1.62 \times 10^{-4}$	[51]
Cl	80T20E	4-OPh, 4-NO <sub>2</sub>	-5.64	$1.25 \times 10^{-1}$	[50]
		H, H	-6.05	$1.19 \times 10^{-1}$	[36]
		3-Cl, H	-7.74	$1.77 \times 10^{-3}$	[36]
		4-NO <sub>2</sub> , H	-9.26	$1.17 \times 10^{-5}$	[36]
Br	80T20E	4-OPh, 4-NO <sub>2</sub>	-5.64	1.07	[50]
		H, H	-6.05	$9.75 \times 10^{-1}$	[51]
		3-Cl, H	-7.74	$1.33 \times 10^{-2}$	[51]
		4-NO <sub>2</sub> , H	-9.26	$9.92 \times 10^{-5}$	[51]
Cl	60T40E	4-Me, H	-4.68	$7.57 \times 10^{-1}$	[36]
		4-OPh, 4-NO <sub>2</sub>	-5.64	$2.49 \times 10^{-2}$	[50]
		H, H	-6.05	$1.47 \times 10^{-2}$	[36]
		3-Cl, H	-7.74	$2.47 \times 10^{-4}$	[36]
		4-NO <sub>2</sub> , H	-9.26	$2.52 \times 10^{-6}$	[36]
Br	60T40E	4-OPh, 4-NO <sub>2</sub>	-5.64	$2.15 \times 10^{-1}$	[50]
		4-F, H	-5.78	$2.44 \times 10^{-1}$	[51]
		H, H	-6.05	$1.43 \times 10^{-1}$	[51]
		3-Cl, H	-7.74	$2.47 \times 10^{-3}$	[51]
		4-NO <sub>2</sub> , H	-9.26	$3.23 \times 10^{-5}$	[51]
Cl	40T60E	4-Me, H	-4.68	$7.03 \times 10^{-2}$	[36]
		4-OPh, 4-NO <sub>2</sub>	-5.64	$4.37 \times 10^{-3}$	[50]

Tabelle 3.12 Fortsetzung.

	Nukleofuge	Elektrofuge	$E_f$	$k_1$ [s <sup>-1</sup> ]	Ref.
AG	Lösungsmittel <sup>[a]</sup>	X, Y			
Cl	40T60E	H, H	-6.05	$2.10 \times 10^{-3}$	[36]
		4-OPh, 4-NO <sub>2</sub>	-5.64	$4.48 \times 10^{-2}$	[50]
		H, H	-6.05	$2.64 \times 10^{-2}$	[35]
Cl	60M40W	H, H	-6.05	$1.59 \times 10^{-1}$	[49]
Cl	40E60W	H, H	-6.05	$2.26 \times 10^{-1}$	[49]
Cl	60AN40W <sup>[b]</sup>	H, H	-6.05	$5.00 \times 10^{-3}$	[49]
Cl	50AN50W <sup>[b]</sup>	H, H	-6.05	$1.77 \times 10^{-2}$	[49]
Cl	40AN60W <sup>[b]</sup>	H, H	-6.05	$6.57 \times 10^{-2}$	[49]
Cl	30AN70W <sup>[b]</sup>	H, H	-6.05	$1.94 \times 10^{-1}$	[49]
Cl	90D10W	H, H	-6.05	$1.68 \times 10^{-6}$	[38]
Cl	80D20W	H, H	-6.05	$2.67 \times 10^{-5}$	[38]
Cl	70D30W	H, H	-6.05	$2.04 \times 10^{-4}$	[38]
Cl	60D40W	H, H	-6.05	$1.28 \times 10^{-3}$	[38]
Br	90D10W	H, H	-6.05	$4.35 \times 10^{-5}$	[38]
Br	80D20W	H, H	-6.05	$5.60 \times 10^{-4}$	[38]
Br	70D30W	H, H	-6.05	$3.77 \times 10^{-3}$	[38]
Br	60D40E	H, H	-6.05	$4.60 \times 10^{-5}$	[38]
Br	40D60E	H, H	-6.05	$1.86 \times 10^{-4}$	[38]
Br	20D80E	H, H	-6.05	$5.25 \times 10^{-4}$	[38]

<sup>[a]</sup> Lösungsmittelgemische sind als Volumen % angegeben, Lösungsmittel: W = Wasser, A = Aceton, AN = Acetonitril, D = 1,4-Dioxan, E = Ethanol, M = Methanol, T = 2,2,2-Trifluorethanol. <sup>[b]</sup> Lösungsmittelgemische sind als Gewichtsprozent % angegeben.

In Abbildung 3.11 wird an einigen Beispielen aus der Tabelle 3.12 die gute Korrelation der Solvolysengeschwindigkeitskonstanten der Chloride **3** mit den Elektrofugie-Parametern ( $E_f$ ) der entsprechenden Benzhydrylium-Ionen **1** dargestellt.

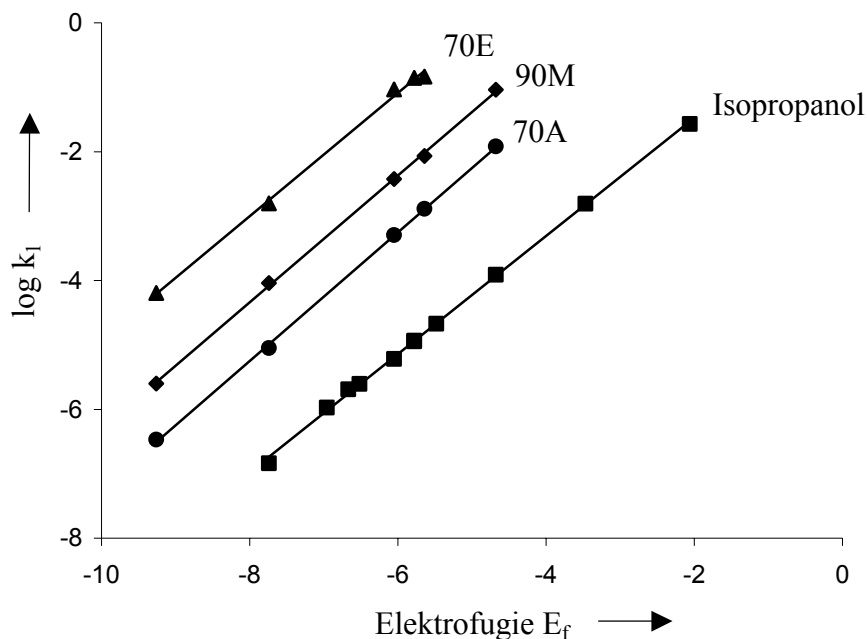


Abbildung 3.11 Korrelation der Geschwindigkeitskonstanten der Solvolysereaktionen von Benzhydrylchloriden **3** in verschiedenen Lösungsmitteln. Lösungsmittel: 70A = 70 % wässriges Aceton, 70E = 70 % wässriges Ethanol und 90M = 90 % wässriges Methanol.

Die Nukleofug-spezifischen Parameter  $N_f$  und  $s_f$  der Nukleofuge aus Tabelle 3.12 sind in Tabelle 3.13 zusammengefasst. Die  $N_f$ -Parameter sind aus den negativen Schnittpunkten der Korrelationsgeraden mit der Abzisse bestimmt und die  $s_f$ -Parameter entsprechen der Steigung der entsprechenden Korrelationsgeraden.

Tabelle 3.13: Nukleofugie-Parameter  $N_f$  und  $s_f$  für Chloride und Bromide in verschiedenen Lösungsmitteln.

Lösungsmittel <sup>[a]</sup>	$N_f (s_f)^{[b]}$	
	Chloride	Bromide
100M	2.95 (0.98) <sup>[c]</sup>	4.27 (0.98) <sup>[c]</sup>
90M10W	3.59 (0.99)	4.86 (0.98)
80M20W	4.16 (1.00)	5.38 (0.99)
60M40W	5.25 <sup>[d]</sup>	
100E	1.87 (1.00) <sup>[c]</sup>	2.97 (0.92) <sup>[c]</sup>
90E10W	2.66 (0.98)	3.75 (0.93)
80E20W	3.28 (0.98) <sup>[c]</sup>	4.39 (0.94) <sup>[c]</sup>
70E30W	3.64 (0.96)	4.86 (0.96)



Tabelle 3.13: Fortsetzung

Lösungsmittel <sup>[a]</sup>	$N_f (s_f)^{[b]}$	
	Chloride	Bromide
60E40W	4.11 (0.97)	
40E60W	5.40 <sup>[d]</sup>	
Isopropanol	0.39 (0.92)	
90A10W	0.69 (0.99) <sup>[c]</sup>	2.31 (1.00) <sup>[c]</sup>
80A20W	1.98 (1.02) <sup>[c]</sup>	3.04 (0.90) <sup>[c]</sup>
70A30W	2.75 (1.00)	3.99 (0.95)
60A40W	3.41 (0.98)	4.71 (0.97)
50A50W	4.29 (1.02)	5.15 (0.92)
90D10W	0.28 <sup>[d]</sup>	1.69 <sup>[d]</sup>
80D20W	1.48 <sup>[d]</sup>	2.80 <sup>[d]</sup>
70D30W	2.36 <sup>[d]</sup>	3.63 <sup>[d]</sup>
60D40W	3.16 <sup>[d]</sup>	
60AN40W <sup>[e]</sup>	3.75 <sup>[d]</sup>	
50AN50W <sup>[e]</sup>	4.30 <sup>[d]</sup>	
40AN60W <sup>[e]</sup>	4.87 <sup>[d]</sup>	
30AN70W <sup>[e]</sup>	5.34 <sup>[d]</sup>	
40E60D		1.71 <sup>[d]</sup>
60E40D		2.32 <sup>[d]</sup>
80E20D		2.77 <sup>[d]</sup>
100T	5.56 (0.82) <sup>[c]</sup>	6.20 (0.92) <sup>[c]</sup>
80T20E	5.14 (1.14)	5.89 (1.14)
60T40E	4.47 (1.15)	5.18 (1.08)
40T60E	3.49 (1.04)	4.47 <sup>[d]</sup>

<sup>[a]</sup> Lösungsmittelgemische sind in Volumenprozent angegeben, soweit nicht anders vermerkt. Lösungsmittel: A = Aceton, AN = Acetonitril, D = 1,4-Dioxan, E = Ethanol, M = Methanol, T = 2,2,2-Trifluorethanol, W = Wasser. <sup>[b]</sup> Die Nukleofugie-Parameter  $N_f$  und  $s_f$  sind aus Korrelationen zwischen  $\log k_1$  gegen  $E_f$  hergeleitet, soweit nicht anders angegeben. <sup>[c]</sup> Referenz-Systeme (siehe oben). <sup>[d]</sup>  $N_f$ -Parameter aus einzelnen Geschwindigkeits-konstanten der Solvolyse des unsubstituierten Benzhydrylchlorids (**31**) oder -bromids (**41**) aus Gleichung 1.7 unter der Annahme  $s_f = 1$ . <sup>[e]</sup> Lösungsmittelgemische in Gewichtsprozent.

### 3.5 Zusammenhang zwischen Ionisationsvermögen von Lösungsmitteln und den Nukleofugie-Parametern

Nachdem die meisten Steigungsparameter  $s_f$  in den Tabellen 3.10 und 3.13 sich nicht signifikant von 1 unterscheiden, ist zu erwarten, dass die Nukleofugie-Parameter  $N_f$  mit den Winstein-Grunwald-Parametern  $Y$  korrelieren. Das Ionisationsvermögen  $Y$  wurde von Winstein und Grunwald als Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten des *tert*-Butylchlorids ( $m = 1$ ) in einem bestimmten Lösungsmittel und in 80E ( $Y = 0$ ) bei 25 °C definiert (Gleichung 1.5).<sup>[32]</sup>

$$\log(k/k_0) = mY \quad (1.5)$$

Vergleicht man die Nukleofugie-Parameter mit Bentleys  $Y$ -Skalen,<sup>[29]</sup> die auf den 1-Adamantyl-Derivaten beruhen, so findet man einen Zusammenhang zwischen diesen Parametern (Abbildung 3.12).

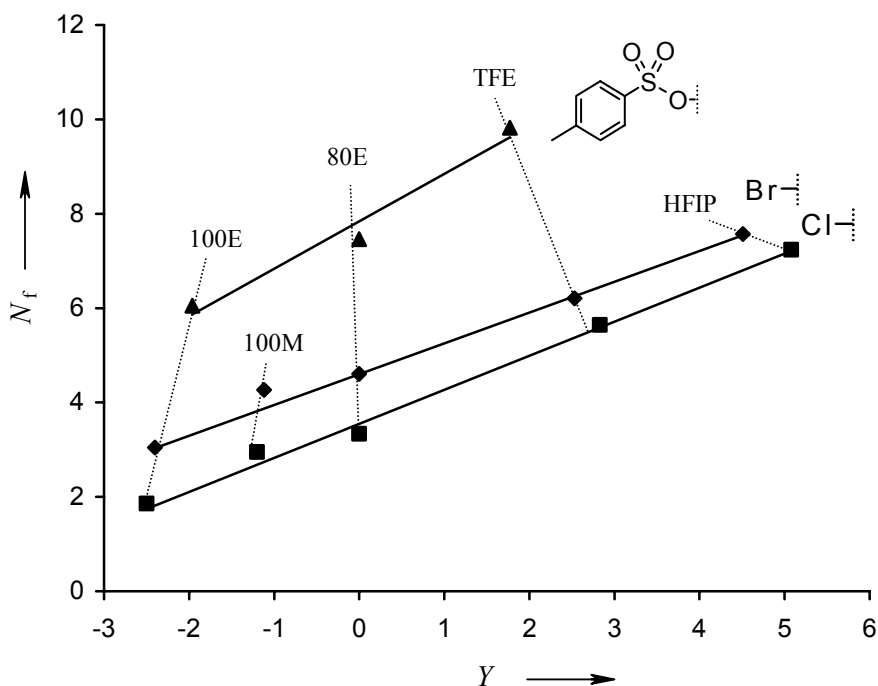


Abbildung 3.12: Korrelation der Nukleofugie-Parameter  $N_f$  für verschiedene Lösungsmittel in Alkoholen gegen die jeweiligen  $Y_{(Ad-X)}$ -Werte.

Für die Chloride und Bromide findet man ausgezeichnete Korrelationen ( $r^2_{(Cl)} = 0.9965$ ,  $r^2_{(Br)} = 0.9998$ ), für das Tosylat nur ein eher mäßiges Bestimmtheitsmaß ( $r^2 = 0.9701$ ). Jedoch

ist auch hier der Trend zu erkennen, dass  $N_f$  mit  $Y$ , dem Ionisationsvermögen eines Lösungsmittels, zunimmt.

Weitere  $Y$ -Skalen wurden aus den Solvolyskonstanten von sekundären Benzyl-Derivaten oder *tert*-Alkyl-Derivaten abgeleitet. Auftragungen der Nukleofugie-Parameter  $N_f$  gegen die Lösungsmittel-Ionisationsvermögen  $Y$ , basierend auf sekundären Benzyl-Derivaten, sind in Abbildung 3.13 dargestellt.

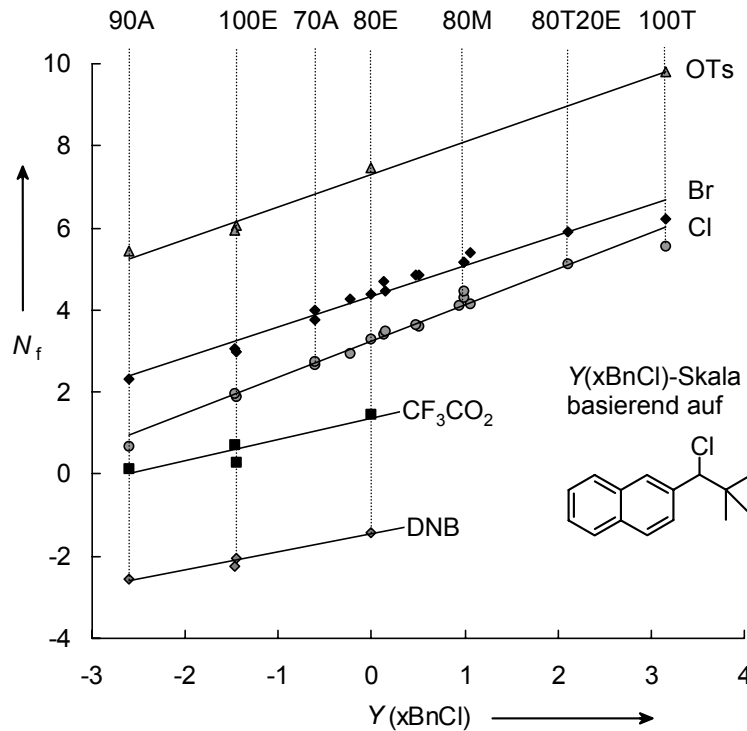


Abbildung 3.13 Korrelationen der Nukleofugie-Parameter  $N_f$  für verschiedene Abgangsgruppen gegen das Lösungsmittel-Ionisationsvermögen  $Y$ , basierend auf dem  $\alpha$ -*tert*-Butyl-(2-naphthyl)methylchlorid.

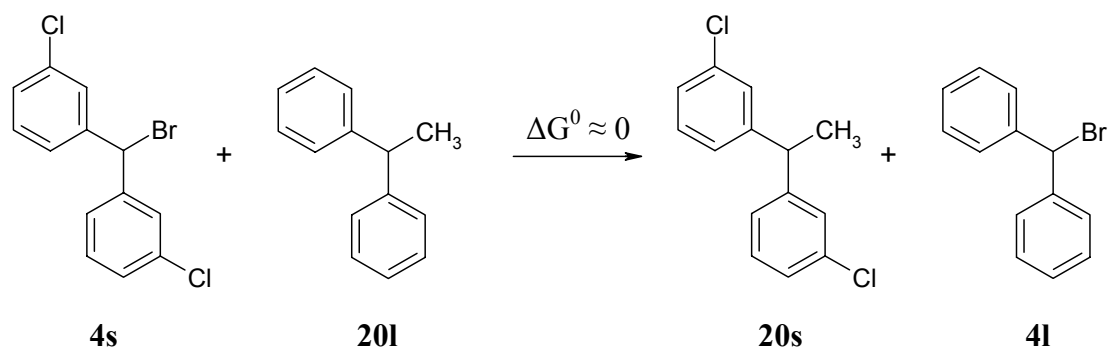
Die unterschiedlichen Steigungen der Geraden der einzelnen Abgangsgruppen aus Abbildung 3.13 spiegeln den unterschiedlichen Solvatisierungsbedarf der Anionen wider. Der Bedarf an Solvatisierung nimmt von  $\text{Cl} > \text{Br} \approx \text{OTs} > \text{CF}_3\text{CO}_2 > \text{DNB}$  ab, was mit der Lokalisierung der Ladung in einer anionischen Abgangsgruppe zusammenhängt. Je besser die Ladung in der anionischen Abgangsgruppe delokalisiert ist, desto flacher die Steigung der Geraden. Dies stimmt mit Beobachtungen von Bentley und Roberts überein, die eine Steigung von 0.7 ermittelt haben, als sie die Solvolysgeschwindigkeitskonstanten des 1-Adamantyltrifluoracetats in verschiedenen Lösungsmitteln gegen die Geschwindigkeitskonstanten der Solvolys von 1-Adamantylchloriden im gleichen Lösungsmittel bei 25 °C auftrugen. Eine

analoge Auftragung zwischen den Geschwindigkeitskonstanten der Solvolyse von 1-Adamantylpikraten und 1-Adamantylchloriden liefert eine Steigung von 0.5; dies zeigt die bessere Delokalisierung der Ladungsdichte in der Pikrat-Abgangsgruppe.

### 3.6 Die Elektrofugie-Parameter

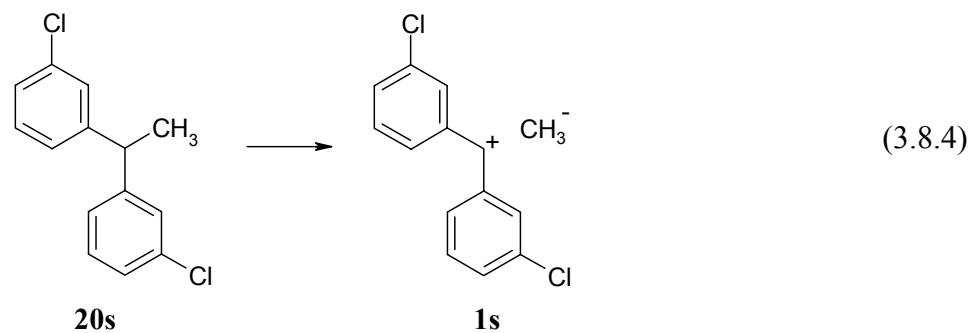
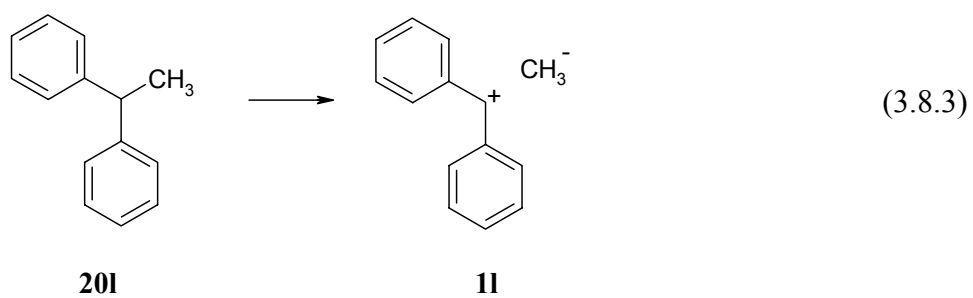
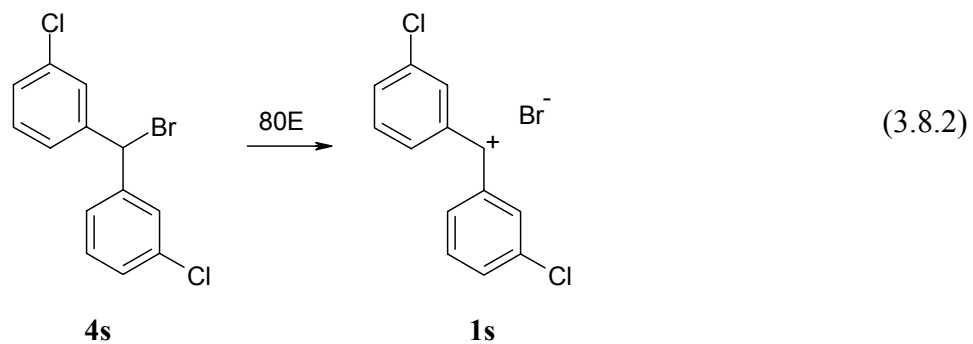
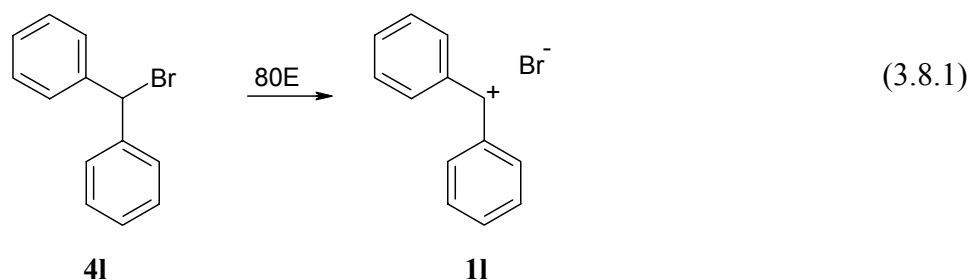
Thomas Singer<sup>[52]</sup> zeigte durch quantenchemische Berechnungen auf MP2(fc)/6-31G(d)//MP2(fc)/6-31G(d)-Niveau, dass die freie Reaktionsenthalpie ( $\Delta G^0$ ) für einen Austausch zweier Gruppen an verschieden reaktiven Benzhydrylium-Ionen **1** gleich 0 ist (Schema 3.7).

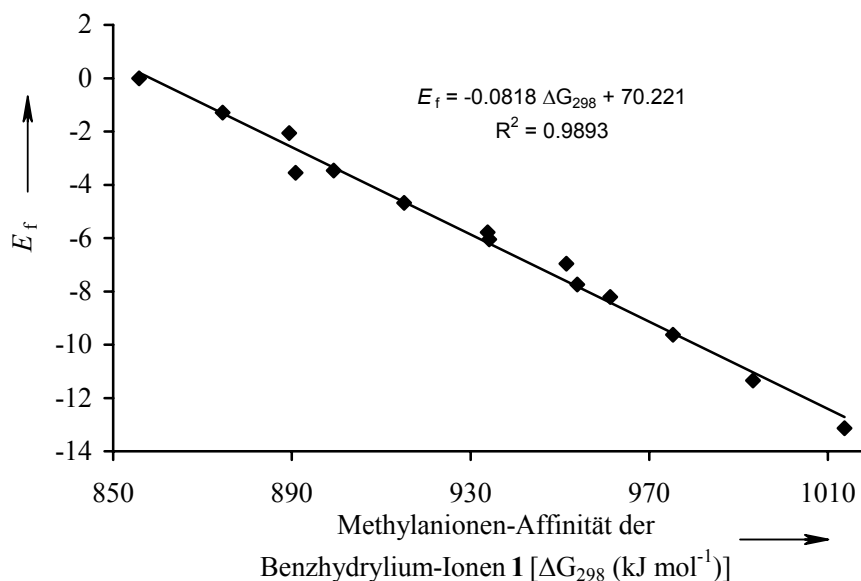
Schema 3.7 Bromid-Methyl-Austausch an unterschiedlich reaktiven Benzhydrylium-Ionen **1**.



Daraus ergibt sich, dass der Unterschied der Reaktionsenthalpien für die Ionisation der Bromide **4I** und **4s** in 80 % wässrigem Ethanol (Gleichungen 3.8.1, 3.8.2 in Schema 3.8) identisch dem Unterschied der Reaktionsenthalpien der Ionisation der Diarylethyl-Derivate **20I** und **20s** (Gleichung 3.8.3, 3.8.4 in Schema 3.8) ist. Aus diesem Grund ist es sinnvoll, die ermittelten Elektrofugie-Parameter  $E_f$  der Benzhydrylium-Ionen **1** (Tabelle 3.2) mit den von Thomas Singer berechneten Methylanionen-Affinitäten zu vergleichen. Dazu werden die  $E_f$ -Parameter der Benzhydrylium-Ionen **1** gegen die theoretisch berechneten Reaktionsenthalpien ( $\Delta G_{298}$ ) der heterolytischen Abspaltung des Methylanions aus den Diarylethyl-Derivaten **20** korreliert (Abbildung 3.14). Diese Berechnungen wurden für 298 K von Thomas Singer auf dem B3LYP/6-31G(d,p)-Niveau durchgeführt.<sup>[52]</sup>

Schema 3.8 Heterolysen der Diarylmethylbromide **4l** und **4s** und der Diarylethyl-Derivate **20l** und **20s**.





**Abbildung 3.14:** Korrelation der Elektrofugie-Parameter  $E_f$  der Benzhydrylium-Ionen **1** mit den theoretisch berechneten Methylanionenaffinitäten ( $\Delta G_{298}$ ) der Carbokationen **1**.

Die gute Korrelation ( $r^2 = 0.9893$ ) zeigt, dass die Elektrofugie  $E_f$  der Benzhydryl-Kationen **1** die thermodynamische Stabilität widerspiegelt ( $E_f = -0.0818 \Delta G_{298} + 70.221$ ).

Abbildung 3.15 zeigt die lineare Korrelation zwischen den Elektrofugie-Parametern  $E_f$  und der Summe der Hammett-Konstanten<sup>[53]</sup> ( $\Sigma\sigma^+$ ), wobei im Fall der *m*-Substitution die  $\sigma_m$ -Parameter verwendet werden. Die daraus resultierende Gerade hat die Gleichung  $E_f = -4.39 \Sigma\sigma^+ - 6.14$  und ein Bestimmtheitsmass von  $r^2 = 0.9917$ . In die Korrelation sind 20 Elektrofuge eingegangen, wobei der abweichende Punkt des (4-Nitrophenyl)-(4'-phenoxyphenyl)methylium-Ions (**1i**) nicht in der Korrelation enthalten ist. Das steht im Einklang mit den Ergebnissen von Tsuno und Fujio, die systematische Studien über die Abweichungen von donor/akzeptor-substituierten Systemen mit dieser Korrelation durchgeführt haben.<sup>[54]</sup>

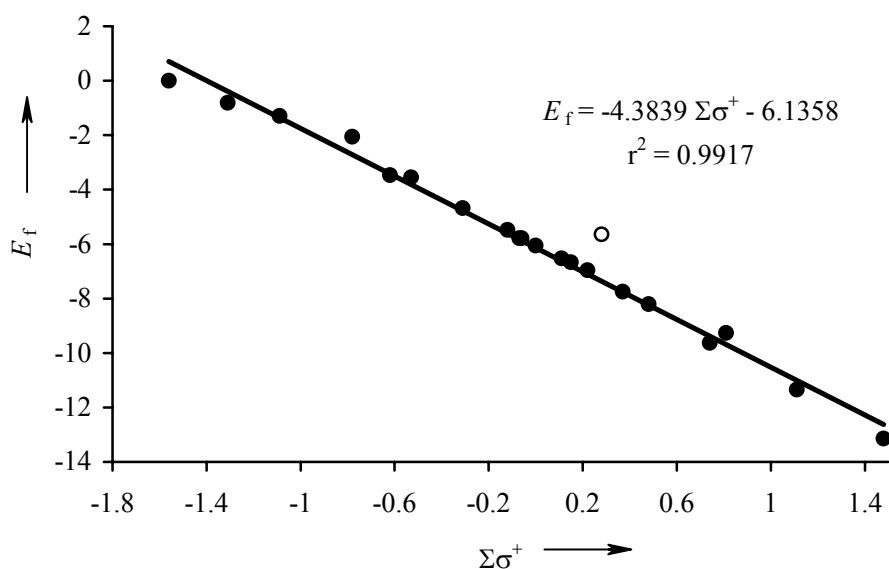


Abbildung 3.15: Korrelation der Elektrofugie-Parameter  $E_f$  der Benzhydrylium-Ionen **1** mit der Summe der Hammett-Konstanten  $\Sigma\sigma^+$ .

Nimmt man für den Steigungsparameter eins an ( $s_f = 1$ ), so entspricht die Geradensteigung in Abbildung 3.15 dem Hammettschen  $\rho$ -Wert. Tsuno und Fujio ermittelten für die Solvolyse von Benzhydrylchloriden **3** in 85 % wässrigen Aceton bei 0 °C und in 100 %igen Ethanol bei 25 °C für verschieden X,Y-Substituenten an den Chloriden **3** unterschiedliche  $\rho$ -Werte. So wurde für X = 4-OMe und Y = variabel in 85A bei 0 °C aus 13 verschiedenen Chloriden **3** einen  $\rho$ -Wert von -2.67 bestimmt. Betrachtet man in der Abbildung 3.15 nur die vier Punkte oben links, die die Methoxy substituierten Benzhydrylium-Ionen **1a-d** darstellen und legt eine Ausgleichsgerade durch, so erhalten wir eine Steigung von -2.60 (Abbildung 3.16). Tsuno und Fujio erhielten für X = 3-Cl und Y = variabel in 85A bei 0 °C einen  $\rho$ -Wert von -5.16 und in 100E bei 25 °C einen  $\rho$ -Wert von -4.47. Bei einer Auftragung der Elektrofugie-Parameter  $E_f$  der Systeme (X = 3-Cl und Y = variabel) gegen die  $\Sigma\sigma^+$ -Werte kann ein  $\rho$ -Wert von -4.92 ermittelt werden (Abbildung 3.16).

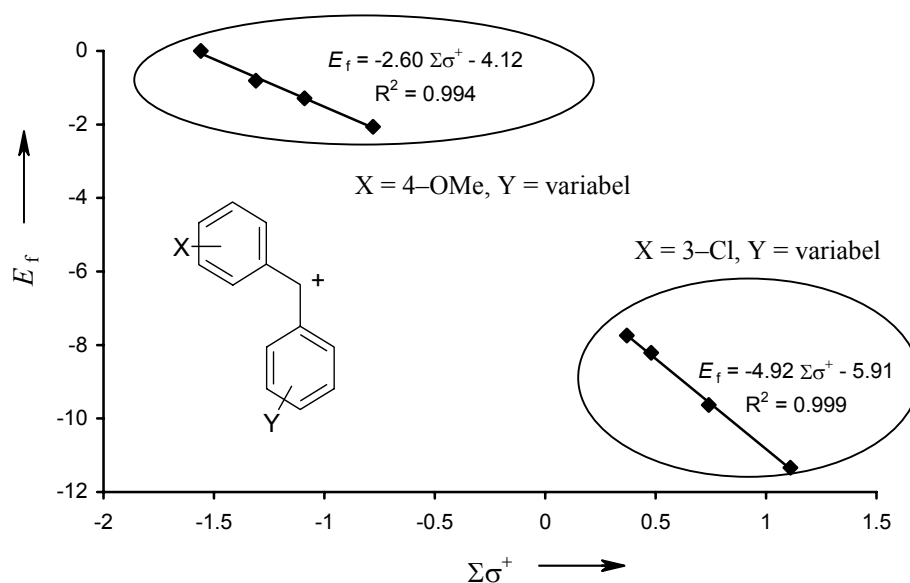


Abbildung 3.16: Auftragung der Elektrofugie-Parameter  $E_f$  verschiedener Benzhydrylium-Ionen **1** gegen die Summe der  $\sigma$ -Parameter ( $\Sigma\sigma^+$ ).

### 3.7 Elektrofugie strukturell unterschiedlicher Carbenium-Ionen

Bei Kenntnis der Nukleofugie-spezifischen Parameter  $N_f$  und  $s_f$  ist es möglich, aus den literaturbekannten, kinetisch untersuchten Solvolysereaktionen, in denen Carbenium-Ionen gebildet werden, Elektrofugie-Parameter  $E_f$  für die entstehenden Carbo-Kationen zu berechnen. Die  $E_f$ -Parameter, Lösungsmittel, Abgangsgruppen und Solvolyse-Geschwindigkeitskonstanten  $k_1$  [ $\text{s}^{-1}$ ] sind in Tabelle 3.14 aufgelistet.

Tabelle 3.14 Elektrofugie  $E_f$  von einigen ausgewählten strukturell unterschiedlichen Carbokationen  $R^+$  aus den Solvolysengeschwindigkeitskonstanten  $k_1$  von R-X hergeleitet.

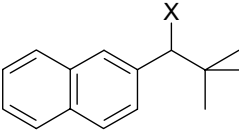
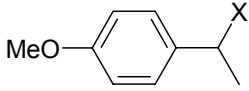
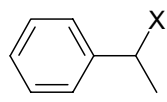
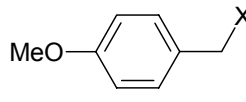
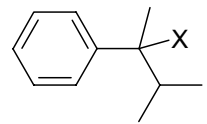
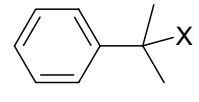
R-X	X / Lösungsmittel	$N_f$	$s_f$	$k_1$ [ $\text{s}^{-1}$ ]	$E_f^{[a]}$	Ref.
 <b>21</b>	Cl / 90A	0.69	0.99	$4.84 \times 10^{-10}$	-10.10	[36]
	Cl / 100E	1.87	1.00	$7.10 \times 10^{-9}$	-10.02	[36]
	Cl / 80A	1.98	1.02	$6.80 \times 10^{-9}$	-9.99	[36]
	Cl / 100M	2.95	0.98	$1.16 \times 10^{-7}$	-10.03	[36]
	$E_f = -9.96 \pm 0.29^{[b]}$ Cl / 80E	3.28	0.98	$1.99 \times 10^{-7}$	-10.12	[36]
	Br / 90A	2.31	1.00	$4.40 \times 10^{-8}$	-9.67	[35]
	Br / 100E	2.97	0.92	$2.79 \times 10^{-7}$	-10.09	[35]



Tabelle 3.14 Fortsetzung

R-X	X / Lösungsmittel	$N_f$	$s_f$	$k_1$ [ $s^{-1}$ ]	$E_f^{[a]}$	Ref.
	Br / 80A	3.04	0.90	$4.63 \times 10^{-7}$	-10.08	[35]
	Br / 100M	4.27	0.98	$5.57 \times 10^{-6}$	-9.63	[51]
	Br / 80E	4.39	0.94	$7.03 \times 10^{-6}$	-9.87	[51]
 <p><b>22</b> <math>E_f = -3.25 \pm 0.17^{[b]}</math></p>	Cl / 90A	0.69	0.99	$3.40 \times 10^{-3}$	-3.18	[60]
	Cl / 100E	1.87	1.00	$2.17 \times 10^{-2}$	-3.53	[34]
	Cl / 80A	1.98	1.02	$7.21 \times 10^{-2}$	-3.10	[34]
	Cl / 100M	2.95	0.98	$3.94 \times 10^{-1}$	-3.36	[60]
	Cl / 80E	3.28	0.98	1.55	-3.09	[60]
 <p><b>23</b> <math>E_f = -8.48 \pm 0.23^{[b]}</math></p>	Cl / 100E	1.87	1.00	$1.65 \times 10^{-7}$	-8.65	[61a]
	Cl / 80A	1.98	1.02	$6.80 \times 10^{-7}$	-8.03	[61b]
	Cl / 100M	2.95	0.98	$2.26 \times 10^{-6}$	-8.71	[61d]
	Cl / 80E	3.28	0.98	$1.00 \times 10^{-5}$	-8.38	[61e]
	Br / 100E	2.97	0.92	$6.28 \times 10^{-6}$	-8.62	[61c]
	Br / 100M	4.27	0.98	$5.10 \times 10^{-5}$	-8.65	[61c]
	Br / 80E	4.39	0.94	$2.02 \times 10^{-4}$	-8.32	[61f]
 <p><b>24</b> <math>E_f = -6.50 \pm 0.24^{[b]}</math></p>	Cl / 90A	0.69	0.99	$3.04 \times 10^{-6}$	-6.26	[61g]
	Cl / 100E	1.87	1.00	$1.67 \times 10^{-5}$	-6.65	[61g, 61f]
	Cl / 80A	1.98	1.02	$6.61 \times 10^{-5}$	-6.08	[61g]
	Cl / 100M	2.95	0.98	$2.90 \times 10^{-4}$	-6.56	[60]
	Cl / 80E	3.28	0.98	$1.16 \times 10^{-3}$	-6.28	[60]
	Br / 90A	2.31	1.00	$5.89 \times 10^{-5}$	-6.54	[60]
	Br / 100E	2.97	0.92	$2.35 \times 10^{-4}$	-6.91	[60]
	Br / 80A	3.04	0.90	$8.57 \times 10^{-4}$	-6.45	[60]
	Br / 100M	4.27	0.98	$3.31 \times 10^{-3}$	-6.80	[60]
	Br / 80E	4.39	0.94	$9.69 \times 10^{-3}$	-6.53	[60]
 <p><b>25</b> <math>E_f = -5.92 \pm 0.32^{[b]}</math></p>	Cl / 90A	0.69	0.99	$1.67 \times 10^{-5}$	-5.52	[61h]
	Cl / 100E	1.87	1.00	$3.71 \times 10^{-5}$	-6.30	[61h]
	Cl / 80A	1.98	1.02	$2.15 \times 10^{-4}$	-5.58	[61h]
	Cl / 100M	2.95	0.98	$7.33 \times 10^{-4}$	-6.15	[61h]
	Cl / 80E	3.28	0.98	$1.78 \times 10^{-3}$	-6.09	[61h]
 <p><b>26</b></p>	Cl / 90A	0.69	0.99	$1.24 \times 10^{-4}$	-4.64	[61i]
	Cl / 100E	1.87	1.00	$3.80 \times 10^{-4}$	-5.29	[61h]
	Cl / 80A	1.98	1.02	$1.79 \times 10^{-3}$	-4.67	[61h]
	Cl / 100M	2.95	0.98	$5.11 \times 10^{-3}$	-5.29	[61i]

### 3. Heterolyse von Benzhydryl-Derivaten

Tabelle 3.14 Fortsetzung

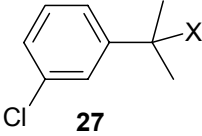
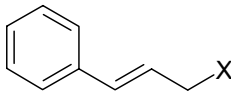
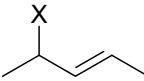
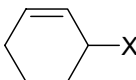
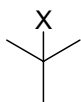
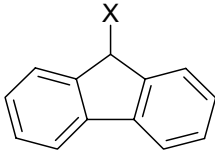
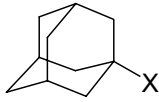
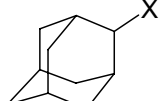
R-X	X / Lösungsmittel	$N_f$	$s_f$	$k_1$ [s <sup>-1</sup> ]	$E_f^{[a]}$	Ref.
$E_f = -4.99 \pm 0.29^{[b]}$	Cl / 80E	3.28	0.98	$1.73 \times 10^{-2}$	-5.08	[61h]
 <p><b>27</b></p>	Cl / 90A	0.69	0.99	$1.94 \times 10^{-6}$	-6.46	[61i]
	Cl / 100E	1.87	1.00	$6.86 \times 10^{-6}$	-7.03	[61i]
	Cl / 80A	1.98	1.02	$2.52 \times 10^{-5}$	-6.49	[34]
	Cl / 100M	2.95	0.98	$8.00 \times 10^{-5}$	-7.13	[61i]
$E_f = -6.81 \pm 0.28^{[b]}$	Cl / 80E	3.28	0.98	$2.60 \times 10^{-4}$	-6.94	[34]
 <p><b>28</b></p>	Cl / 100E	1.87	1.00	$8.39 \times 10^{-7}$	-7.95	[61i]
	Cl / 80A	1.98	1.02	$2.15 \times 10^{-6}$	-7.54	[61i]
	Cl / 100M	2.95	0.98	$8.51 \times 10^{-6}$	-8.12	[61i]
	Cl / 80E	3.28	0.98	$4.73 \times 10^{-5}$	-7.69	[61i]
	Br / 100E	2.97	0.92	$1.56 \times 10^{-5}$	-8.19	[61j]
	Br / 80A	3.04	0.90	$2.87 \times 10^{-5}$	-8.09	[61j]
	Br / 100M	4.27	0.98	$1.13 \times 10^{-4}$	-8.30	[61j]
	Br / 80E	4.39	0.94	$4.78 \times 10^{-4}$	-7.92	[61j]
 <p><b>29</b></p>	Cl / 90A	0.69	0.99	$3.5 \times 10^{-5}$	-5.19	[48]
	Cl / 100E	1.87	1.00	$4.57 \times 10^{-5}$	-6.21	[48]
	Cl / 80A	1.98	1.02	$5.64 \times 10^{-4}$	-5.17	[48]
	Cl / 100M	2.95	0.98	$5.8 \times 10^{-4}$	-6.25	[48]
	Cl / 80E	3.28	0.98	$4.3 \times 10^{-3}$	-5.69	[48]
 <p><b>30</b></p>	Br / 90A	2.31	1.00	$2.23 \times 10^{-4}$	-5.96	[18]
	Br / 100E	2.97	0.92	$2.09 \times 10^{-4}$	-6.97	[18]
	Br / 80A	3.04	0.90	$2.30 \times 10^{-3}$	-5.97	[18]
	Br / 80E	4.39	0.94	$1.16 \times 10^{-2}$	-6.45	[18]
 <p><b>31</b></p>	Cl / 90A	0.69	0.99	$1.27 \times 10^{-7}$	-7.66	[37]
	Cl / 100E	1.87	1.00	$8.60 \times 10^{-8}$	-8.94	[37]
	Cl / 80A	1.98	1.02	$1.97 \times 10^{-6}$	-7.57	[37]
	Cl / 100M	2.95	0.98	$7.53 \times 10^{-7}$	-9.20	[37]
	Cl / 80E	3.28	0.98	$9.26 \times 10^{-6}$	-8.42	[37]
	Br / 90A	2.31	1.00	$1.27 \times 10^{-5}$	-7.21	[61k]
	Br / 100E	2.97	0.92	$4.40 \times 10^{-6}$	-8.79	[61c]
	Br / 80A	3.04	0.90	$1.10 \times 10^{-4}$	-7.44	[32, 61k]
	Br / 100M	4.27	0.98	$3.44 \times 10^{-5}$	-8.82	[61c]
	Br / 80E	4.39	0.94	$3.58 \times 10^{-4}$	-8.06	[61c]

Tabelle 3.14 Fortsetzung

R-X	X / Lösungsmittel	$N_f$	$s_f$	$k_1$ [ $s^{-1}$ ]	$E_f^{[a]}$	Ref.
 <b>32</b> $E_f = -9.92 \pm 0.81^{[b]}$	OTs / 90A	5.42	0.89	$3.42 \times 10^{-4}$	-9.31	[62]
	OTs / 80A	5.49	0.81	$2.66 \times 10^{-3}$	-9.12	[62]
	OTs / 100E	6.05	0.75	$3.34 \times 10^{-3}$	-9.35	[62]
	OTs / 80E	7.46	0.79	$6.71 \times 10^{-2}$	-8.95	[62]
	Br / 80E	4.39	0.94	$2.45 \times 10^{-6}$	-10.36	[62]
	Br / 100M	4.27	0.98	$1.22 \times 10^{-6}$	-10.30	[62]
	Br / TFE	6.20	0.92	$1.05 \times 10^{-4}$	-10.52	[62]
	Cl / 80A	1.98	1.02	$5.86 \times 10^{-9}$	-10.05	[63]
	Cl / 80E	3.28	0.98	$3.01 \times 10^{-7}$	-9.93	[63]
	Cl / TFE	5.56	0.82	$5.92 \times 10^{-5}$	-10.72	[63]
 <b>18</b> $E_f = -11.12 \pm 0.67^{[b]}$	Cl / 80E	3.28	0.98	$7.6 \times 10^{-9}$	-11.6	[64]
	Cl / 97T	5.56	0.82	$5.41 \times 10^{-6}$	-12.0	[64]
	Br / 80E	4.39	0.94	$2.8 \times 10^{-7}$	-11.4	[64]
	Br / 97T	6.20	0.92	$9.5 \times 10^{-5}$	-10.6	[64]
	OTs / 80E	7.46	0.79	$4.03 \times 10^{-3}$	-10.5	[65]
	OTs / 100E	6.05	0.75	$4.40 \times 10^{-5}$	-11.9	[65]
	OTs / 80A	5.49	0.81	$4.61 \times 10^{-4}$	-10.1	[65]
	OTs / 90A	5.42	0.89	$4.16 \times 10^{-5}$	-10.3	[65]
	$^+SMe_2$ / 80E	2.42		$6.61 \times 10^{-10}$	-11.6	[66]
	OCOFC <sub>3</sub> / 80E	1.46	0.82	$5.97 \times 10^{-9}$	-11.5	[66]
OCOFC <sub>3</sub> / 80A	0.70	0.88	$1.28 \times 10^{-9}$	-10.8	[66]	
 <b>33</b> $E_f = -16.7^{[c]}$	OTs / 80E	7.46	0.79	$3.15 \times 10^{-4}$	-16.7	[66]

Lösungsmittelgemische sind in Volumenprozent angegeben; Lösungsmittel: A = Aceton, E = Ethanol, M = Methanol, T = 2,2,2-Trifluorethanol.<sup>[a]</sup> Individuelle Elektrofugie-Parameter  $E_f$ , berechnet für jede Reaktion aus  $E_f = [(\log k_1)/s_f] - N_f$ .<sup>[b]</sup>  $E_f$  wurde von allen zur Verfügung stehenden Geschwindigkeitskonstanten  $k_1$  für das jeweilige Kation  $R^+$  erhalten, indem der Fehler nach Gleichung 1.3 minimiert wurde.<sup>[c]</sup> Nur aus einer Solvolyskonstante abgeleitet.<sup>[59]</sup>

Mit Hilfe der von Mayr eingeführten Linearen-Freien-Energiebeziehung (Gleichung 1.7) kann nun eine Vielzahl strukturell sehr unterschiedlicher Elektrofuge miteinander verglichen werden, wobei eines der überzeugendsten Beispiele die 1-Adamantyl-Derivate sind. Der  $E_f$ -

Parameter ( $E_f = -11.12 \pm 0.67$ ) des 1-Adamantylum-Ions (**18**) ist durch Solvolysengeschwindigkeitskonstanten von verschiedensten Abgangsgruppen über einen Bereich von über sechs Größenordnungen ermittelt worden. So ist z.B. für das 1-Adamantyltosylat in 80E<sup>[59]</sup> eine Geschwindigkeitskonstante von  $k_1 = 4.03 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  und für das 1-Adamantyl-dimethylsulfonium-Ion eine Geschwindigkeitskonstante in 80E<sup>[57]</sup> von  $k_1 = 6.61 \times 10^{-10} \text{ s}^{-1}$  ermittelt worden. Trotz der unterschiedlichen Abgangsgruppen hat der ermittelte  $E_f$ -Parameter nur eine Unsicherheit von 0.67.

### 3.8 Wie schnell ionisieren R-X-Bindungen?

Halbwertszeiten  $\tau_{1/2}$  von Reaktionen erster Ordnung sind den Geschwindigkeitskonstanten erster Ordnung  $k_1$  umgekehrt proportional (Gleichung 3.6).

$$\tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_1} \quad (3.6)$$

Da bei bekannten Parametern  $E_f$ ,  $N_f$  und  $s_f$  die Geschwindigkeitskonstante  $k_1$  einfach berechnet werden kann, kann die Gleichung 1.7 für die Vorhersage der Halbwertszeiten von Solvolysereaktionen von R-X in verschiedenen Solventien zum Einsatz kommen. Einen Überblick über verschiedene Größenordnungen der Halbwertszeiten von Solvolysereaktionen, deren Geschwindigkeitskonstanten erster Ordnung und den Term  $s_f(E_f + N_f)$  aus Gleichung 1.7, findet sich in Tabelle 3.15.

Tabelle 3.15: Solvolyse-Halbwertszeiten für die Verbindungen R-X bei 25 °C.

$\tau_{1/2}$	$k_1 [\text{s}^{-1}]$	$s_f(E_f + N_f)$
1 Minute	$1.2 \times 10^{-2}$	-2.0
1 Stunde	$1.9 \times 10^{-4}$	-3.7
1 Tag	$8.0 \times 10^{-6}$	-5.1
1 Monat	$2.6 \times 10^{-7}$	-6.6

So lässt sich leicht vorhersagen, dass die Halbwertszeit der Solvolyse des 3-Chlorbenzhydrylchlorids (**3q**,  $E_f = -7.74$ ) in 90A bei über einem Monat liegt ( $s_f(E_f + N_f) \approx -7$ ), wohingegen die Halbwertszeit der Solvolyse des 3-Chlorbenzhydryltosylats (**5q**) im gleichen Lösungsmittel nur ungefähr eine Minute beträgt ( $s_f(E_f + N_f) \approx -2$ ). Für das 3,3'-Dichlorbenzhydrylchlorid (**3s**) liegt die Halbwertszeit in HFIP unter einer Minute ( $s_f(E_f + N_f) \approx -1.7$ ) und in 100M bei ungefähr einem Monat ( $s_f(E_f + N_f) \approx -6.6$ ).

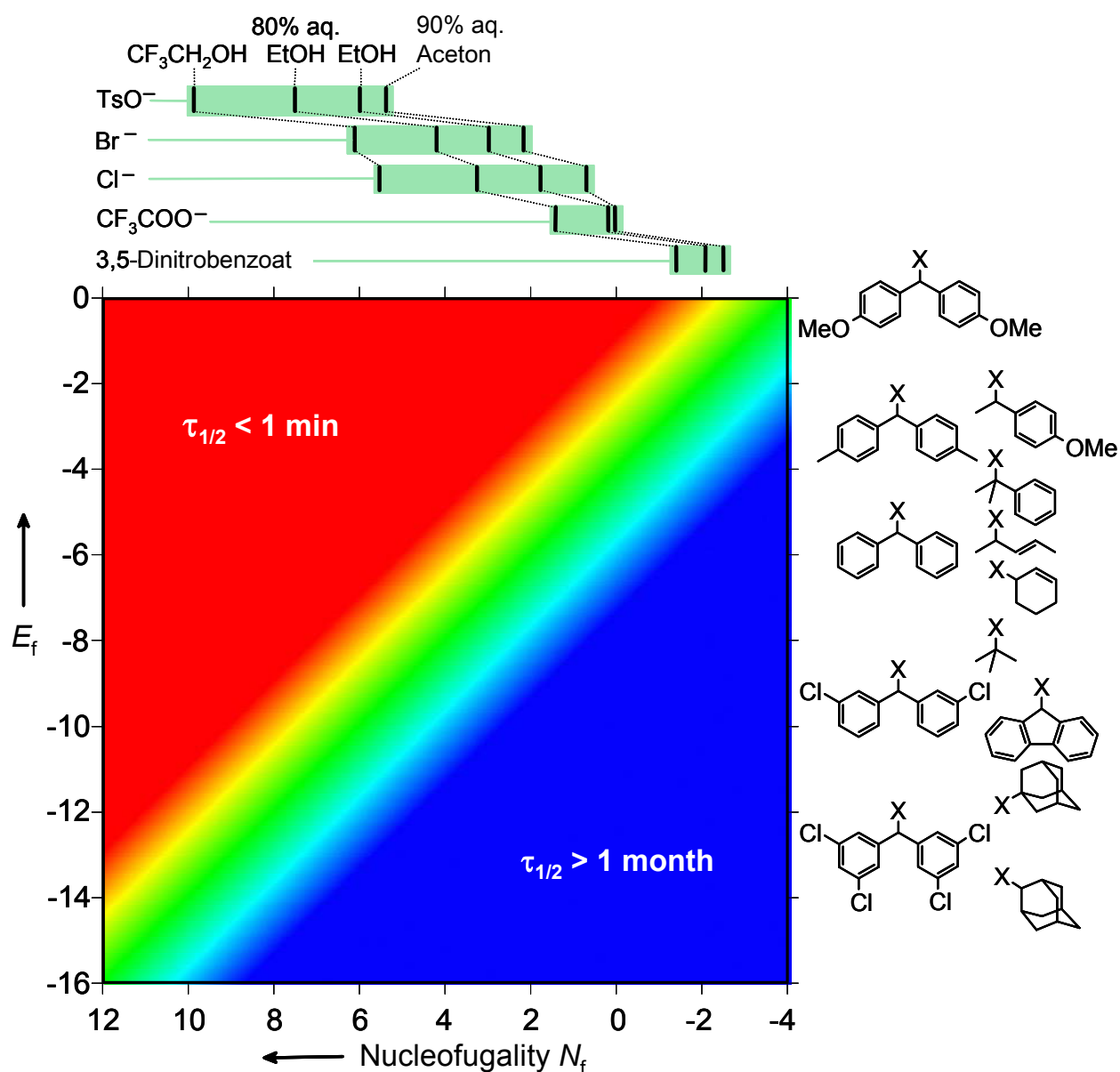
Wie oben bereits erwähnt, können die Steigungsparameter  $s_f$  für semiquantitative Betrachtungen, also die Abschätzung von Reaktionszeiten, vernachlässigt werden, da sie für die meisten Systeme nahe bei 1 liegen.

Da die meisten gemessenen Geschwindigkeitskonstanten im Bereich zwischen  $10^{-6} \text{ s}^{-1}$  und  $10^{-2} \text{ s}^{-1}$  liegen, ist die  $(E_f + N_f)$ -Summe im Allgemeinen ein kleiner Betrag, sodass auch die Multiplikation mit etwas von 1 abweichenden Steigungen  $s_f$  keinen großen Fehler zur Folge hat.

Ergibt sich für  $E_f + N_f$  ein positiver ( $E_f + N_f \geq 0$ ) oder stark negativer Wert ( $E_f + N_f < -6$ ), liegt ein Substrat vor, dessen Solvolysegeschwindigkeit außerhalb des üblichen Messbereichs liegt.

Durch eine Kombination der  $N_f$ -Parameter mit den  $E_f$ -Parametern erhält man ein einfaches Schema, um Ionisationsgeschwindigkeiten von Verbindungen des Typs R-X in verschiedenen Lösungsmitteln abzuschätzen (Abbildung 3.17).

### 3. Heterolyse von Benzhydryl-Derivaten



**Abbildung 3.17:** Ein semiquantitatives Modell zur Vorhersage von  $S_N1$ -Halbwertszeiten. Lösungsmittelgemische sind in Volumenprozent angegeben. Lösungsmittel:  $CF_3CH_2OH$  = 2,2,2-Trifluorethanol, EtOH = Ethanol, aq. = wässrig. Abgangsgruppen:  $TsO^-$  = *p*-Tosylat,  $CF_3COO^-$  = Trifluoracetat.

Solvolysen, die in den blauen Bereich der Abbildung 3.17 fallen, sind so langsam, dass sie bei Raumtemperatur fast nicht zu beobachten sind, wohingegen solche, die dem roten Bereich zuzuordnen sind, so schnell ablaufen, dass Lösungen des entsprechenden Substrats nur schwer bei Raumtemperatur gehandhabt werden können. In den Grenzgebieten der Abbildung, also im Bereich zwischen rot→gelb→grün und im Bereich zwischen grün

→hellblau→blau, hängt es von den Steigungsparametern  $s_f$  ab, ob eine kinetische Messung bei Raumtemperatur gelingt. Für kinetische Untersuchungen ist der grüne Bereich am leichtesten zugänglich.

Mit Hilfe der Abbildung 3.17 kann die Frage „Wie schnell können R-X-Bindungen ionisieren?“ leicht beantwortet werden. Verbindungen, die im blauen Bereich lokalisiert sind, sind stabil genug, um säulenchromatographische Reinigungen oder Umkristallisationen, aber auch synthetische Umsetzungen, in den jeweiligen Lösungsmitteln zu tolerieren. Hingegen sind solche Operationen im roten Bereich nicht möglich, ohne die Verbindung zu zerstören. Regioselektivitäten der Reaktionen von ambidenten Carbo-Kationen (Allyl- oder Propargyl-Kationen) mit Nukleophilen oder auch Reaktionen von ambidenten Anionen mit Carbenium-Ionen sind kinetisch kontrolliert, wenn die Produkte im blauen Bereich der Abbildung 3.17 liegen, jedoch thermodynamisch kontrolliert, wenn die Produkte im roten Bereich zu lokalisieren sind.

## 4 Reaktionen von Benzhydryl-Kationen mit Arenen und Alkenen

### 4.1 Einleitung und Aufgabenstellung

Die lineare freie Energiebeziehung (Gleichung 1.2) wurde von Mayr und Patz<sup>[11]</sup> 1994 eingeführt. Seitdem sind über 600 Reaktionen nach dieser Gleichung korreliert worden. Die so entstandene Elektrophilie-Skala umfasst 30 Größenordnungen. Die Nucleophilie-Skala deckt einen Bereich von 32 Größenordnungen ab. Diese Skalen bilden die Ausgangssituation für die Untersuchung der akzeptorsubstituierten Benzhydryl-Kationen. Ein Teil der Basissätze ist in Abbildung 4.1 abgebildet.<sup>[12]</sup>

Anhand der Skalengröße können Reaktionsgeschwindigkeiten vorhergesagt werden, die bis an die Diffusionsgeschwindigkeit im jeweiligen Lösungsmittel ( $k_2 \approx 5 \times 10^{+9} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) heranreichen, bis hin zu Reaktionen, die ein Vielfaches des Alters des Universums benötigen, um überhaupt messbare Umsätze zu erzielen und daher de facto nicht ablaufen.

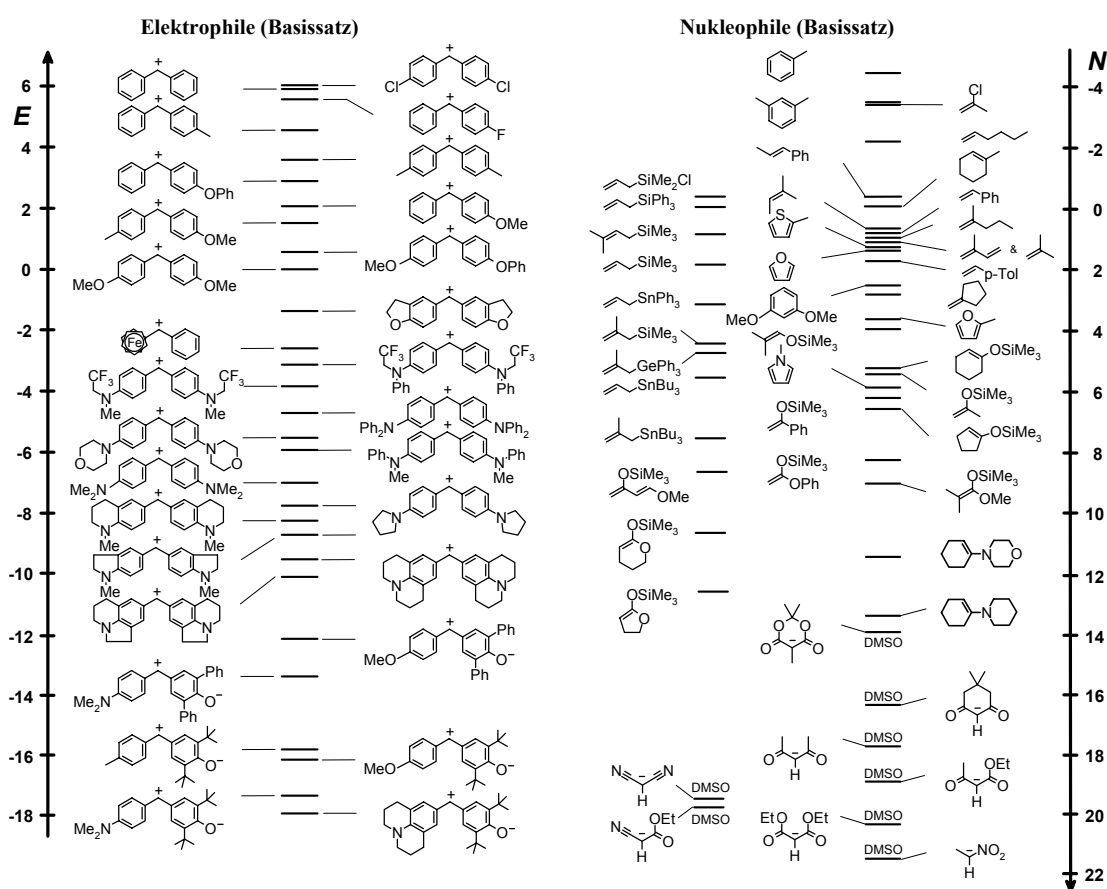


Abbildung 4.1: Auszug aus den Basissätzen der Elektrophile und Nucleophile.

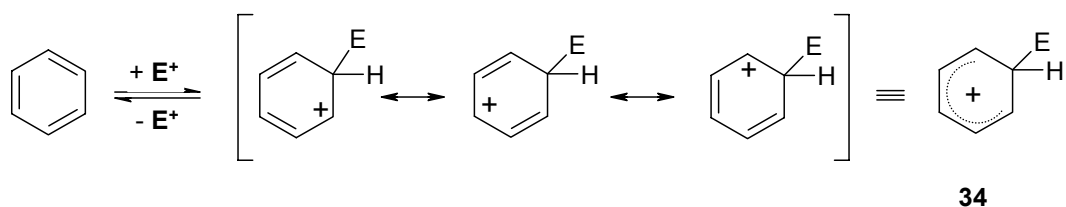


Die Erweiterung der Elektrophilie-Skala um reaktivere Benzhydrylium-Ionen **1** ( $E > 6$ ), sowie die Erweiterung der Nucleophilie-Skala um weniger reaktive Nucleophile ist Ziel dieser Arbeit. Die Synthese der Vorstufe der Benzhydrylium-Ionen **1** ist in Kapitel 2 beschrieben. Als weniger reaktive Nucleophile bieten sich die schwach bis nicht aktivierten Arene an, die durch Friedel-Crafts-Alkylierung von den Diarylcarbenium-Ionen **1** angegriffen werden. Eine weitere Möglichkeit für weniger reaktive Nucleophile sind die chlorierten Alkene, die durch reaktive Carbokationen elektrophil alkyliert werden können.

#### 4.1.1 Friedel-Crafts-Alkylierungen an Arenen mit Diarylcarbenium-Ionen

In der Vergangenheit wurde die elektrophile Substitution intensiv an aromatischen Verbindungen sowohl kinetisch als auch mechanistisch untersucht.<sup>[67, 68]</sup> Das Ergebnis ist eine zweistufige Reaktionsfolge, die als Arenium-Ion Mechanismus<sup>[69]</sup> bezeichnet wird, wobei ein positiv geladenes Teilchen ( $E^+$ ) oder Dipol, den aromatischen Ring angreift. Dabei wird ein Elektronenpaar aus dem Aromatensextett entfernt und es entstehen Cyclohexadienyl-Kationen (**34**)(Schema 4.1).

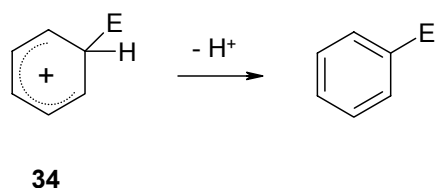
Schema 4.1



Das entstehende Carbokation kann durch die in Schema 4.1 gezeigten Resonanzstrukturen beschrieben werden, die in der Formel **34** zusammengefasst werden. Diese Zwischenstufen werden sowohl Wheland-Intermediate,  $\sigma$ -Komplexe oder Arenium-Ionen genannt.

Im zweiten Schritt wird das Elektrofug, im oben gezeigten Fall  $H^+$ , entfernt, um eine Wiederherstellung des aromatischen Sextetts zu erhalten (Schema 4.2).

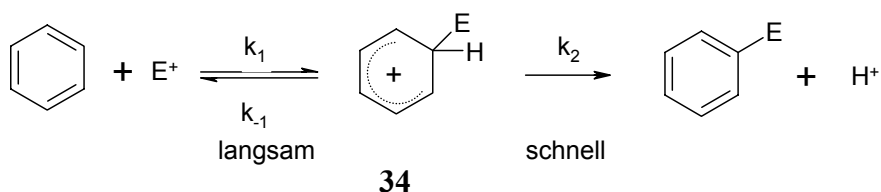
Schema 4.2



#### 4. Reaktionen von Benzhydryl-Kationen mit Arenen und Alkenen

Bei der elektrophilen aromatischen Substitution ist der zweite Teilschritt (Schema 4.2) fast immer schneller als der Erste (Schema 4.1); daher ist meist der Angriff des Elektrophils an die Arene der geschwindigkeitsbestimmende Schritt (Schema 4.3).

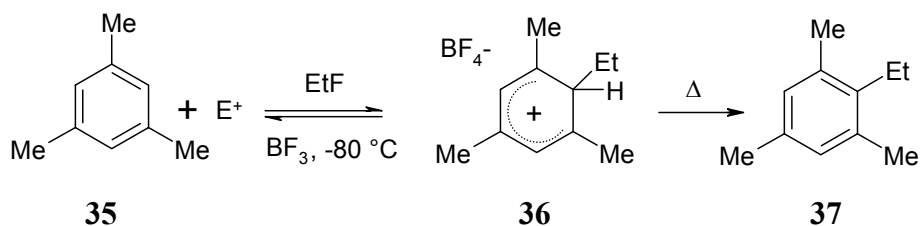
Schema 4.3



Es gibt zwei Hinweise auf den Arenium-Ion Mechanismus: Zum Einen den Hinweis durch Isotopen-Effekte.<sup>[70]</sup> Deuterierte Verbindungen müssten die Substitution langsamer eingehen, als nicht deuterierte Verbindungen, wenn im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt eine C–H Bindung gebrochen wird. Da ein Austausch des Wasserstoffatoms durch Deuterium am angegriffenen Kohlenstoff bei den meisten elektrophilen Substitutionen keinen Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit hat, also keine Isotopen-Effekte gefunden wurden, kann dieser Schritt nicht geschwindigkeitsbestimmend sein.<sup>[71]</sup> Allerdings gibt es auch hier Ausnahmen, wenn die Rückreaktion ( $k_{-1}$ ) schneller oder mit ähnlicher Geschwindigkeit abläuft als die Rearomatisierung ( $k_2$ ). Dies ist zum Beispiel der Fall bei großen sterischen Hinderungen, wie Sulfonierungen oder der Angriff von Diazonium-Ionen auf substituierte Naphthaline.<sup>[72]</sup>

Der zweite Hinweis wurde durch die Isolation der Arenium-Ionen Intermediate erbracht. Besonders seien hier Olahs und Reeds Arbeiten erwähnt.<sup>[73, 74]</sup> Olah konnte bereits 1971 bei der Reaktion von Mesitylen (35) mit Ethylfluorid in Gegenwart von Bortrifluorid bei  $-80\text{ °C}$  einen  $\sigma$ -Komplex (36) als Feststoff mit einem Schmelzpunkt von  $-15\text{ °C}$  isolieren (Schema 4.4). Bei Erwärmung spaltet sich das Proton ab und damit entsteht das normale Substitutionsprodukt (37).

Schema 4.4



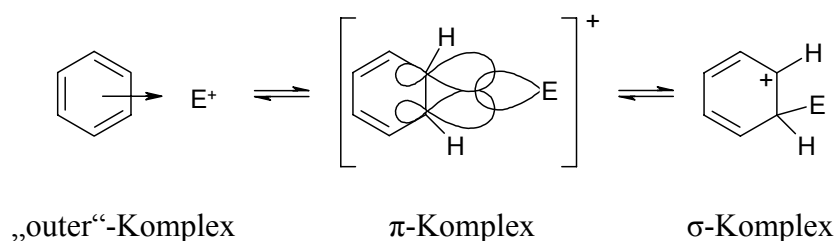
Bei Raumtemperatur stabile Wheland-Intermediate konnte Reed erstmals 1999 beschreiben.<sup>[74a]</sup> Ihm war es möglich, durch die Wahl geeigneter Gegenionen protonierte

Arene als Feststoffe zu isolieren. So konnten zum Beispiel das Hexamethylcyclohexadienyl-Kation mit dem Hexachloro-Carboran-Anion  $[(C_6Me_6H)^+][[(CB_{11}H_6Cl_6)]^-]$  isoliert werden. Ein weiteres Gegenion zum stabilisieren der Arenium-Ionen ist das perfluorierte Tetraphenylborat. Reed war es möglich das 1,3,5-Trimethylcyclohexadienyl-Kation sowohl mit dem Hexachlorocarboran Anion als auch mit dem perfluorierten Tetraphenylborat zu isolieren. Reed konnte 2003 sogar das protonierte Toluol mit dem Hexabromo-Carboran-Anion isolieren und die Struktur durch Röntgenkristallstrukturanalyse aufklären.<sup>[74b]</sup>

Somit läßt sich die Geschwindigkeitskonstante  $k_1$  der aromatischen Substitution (Schema 4.3) bestimmen, solange diese dem geschwindigkeitsbestimmenden Schritt zuzuordnen ist.

In der elektrophilen aromatischen Substitution kann ein weiteres Intermediat auftreten, das die Orientierung des Produkts beeinflussen kann. Dewar<sup>[75]</sup> schlug bereits 1949 den  $\pi$ -Komplex vor, der bei Annäherung eines Elektrophils an einen Aromaten durchlaufen wird. Olah spezifiziert den Reaktionsablauf für stark exotherme elektrophile aromatische Substitutionen (Schema 4.5).<sup>[76]</sup> Dabei wird zuerst ein schwacher Reagenz-Substrat-Komplex, der sogenannte „outer complex“,<sup>[76]</sup> gebildet, der bei weiterer Annäherung der Reaktanten zu dem  $\pi$ -Komplex führt. Dabei überlappt das höchst liegende besetzte  $\pi$ -Orbital des Aromaten mit einem leeren Orbital des Elektrophils und bildet eine Zwei-Elektronen-Dreizentren-Bindung. Nach der Öffnung der Dreizentren-Bindung entsteht das Cyclohexadienyl-Kation ( $\sigma$ -Komplex).

Schema 4.5



Quantenchemische Berechnungen<sup>[77]</sup> von Heidrich ergaben, dass für den Angriff eines Protons an Benzol und den Angriff der Methyl- und Isopropyl-Kationen an Benzol keine  $\pi$ -Komplexe durchlaufen werden. Die einzigen Minima, die bei den quantenchemischen Rechnungen gefunden wurden, waren die  $\sigma$ -Komplexe. Jedoch konnte Heidrich für den Angriff des schwächeren Elektrophils, *tert.*-Butylkation (**31**), an Benzol (**38**) einen  $\pi$ -Komplex beschreiben, der dem  $\sigma$ -Komplex vorangeht. Bei diesem Komplex ist die

Aufenthaltswahrscheinlichkeit des *tert.*-Butylkations (**31**), definiert durch die Position des zentralen C-Atoms des Kations **31**, über den C-Atomen und den Ringbindungen der Aromaten am größten. Auf der gegenüberliegenden Seite des Rings bildet sich eine Wasserstoffbrückenbindung zwischen einem positivierten H-Atom der *tert.*-Butyl-CH<sub>3</sub>-Gruppe und dem  $\pi$ -Elektronengürtel aus, was für das System einen weiteren Energiegewinn bedeutet. Das bedeutet, dass bei Reaktionen die nicht diffusionskontrolliert ablaufen, ein  $\pi$ -Komplex durchlaufen wird.

Thomas Singer konnte den  $\pi$ -Komplex für die Annäherung des Benzhydrylium-Ions (**11**) an Benzol (**38**) quantenchemisch berechnen (Abbildung 4.2).

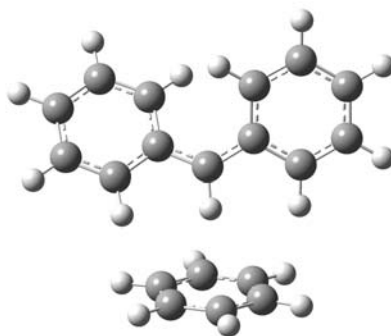
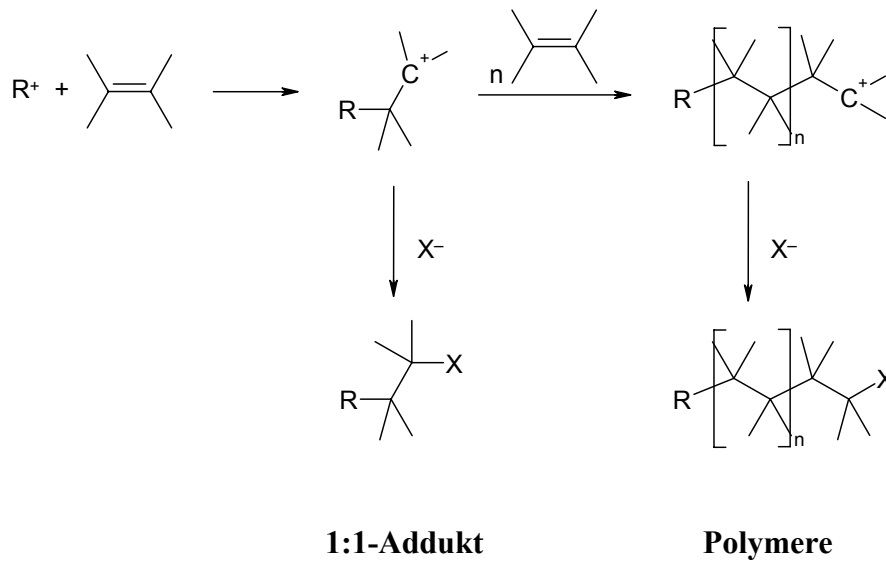


Abbildung 4.2: CT-Komplex der Annäherung des Benzhydryl-Kations (**11**) an Benzol (**38**) aus quantenchemischen Berechnungen [MP2(FC)/6-31G(d)].<sup>[52]</sup>

#### 4.1.2 Elektrophile Alkylierung von Alkenen

Eine Möglichkeit der Knüpfung von Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen ist die Addition von Carbenium-Ionen an Alkene. In der Vergangenheit haben Lewis-Säure-induzierte CC-Verknüpfungen große Bedeutung in der organischen Synthese erlangt.<sup>[78]</sup> Industrielle Bedeutung hat diese Reaktion vor allem in der kationischen Polymerisation.<sup>[79]</sup> Jedoch ist es unter bestimmten Bedingungen möglich, die Polymerisation zu unterbinden, um ausschließlich zum 1:1-Addukt zu gelangen (Schema 4.6).

Schema 4.6:



Bei nicht vollständiger Ionisation des Elektrophils kann die Polymerisation durch die Wahl der Elektrophile verhindert werden, indem im Additionsschritt ein stabileres Carbokation in ein weniger stabiles umgewandelt wird.<sup>[80, 81]</sup> Des Weiteren besteht die Möglichkeit durch Zusatz eines Salzes mit nukleophilem Gegen-Ion die Polymerisation zu vermeiden und somit zum 1:1-Addukt zu gelangen.<sup>[82]</sup>

Die Addition von Carbenium-Ionen an Alkene verläuft wie bei den Protonen-initiierten HX-Additionen<sup>[83, 84]</sup> streng regioselektiv, wobei die Orientierung durch die Stabilität der intermediären Carbenium-Ionen bestimmt wird (Markownikow-Regel).<sup>[85, 86]</sup>

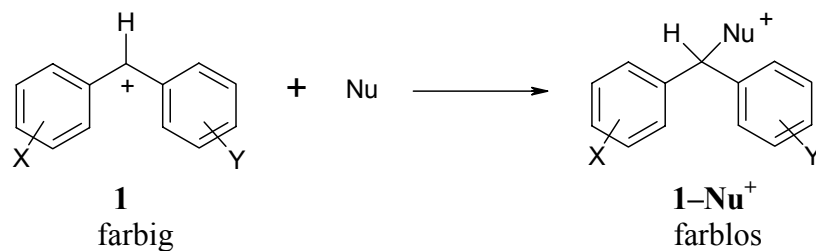
## 4.2 Messmethode und Auswertung

### 4.2.1 Photometrische Messungen

Die eingesetzten Elektrophile **1** besitzen ein ausgedehntes konjugiertes  $\pi$ -Elektronensystem und sind farbig. Durch die Reaktion zwischen den Benzhydrylium-Ionen **1** und den Nucleophilen wird das konjugierte  $\pi$ -Elektronensystem unterbrochen (Schema 4.7) und es tritt nahezu vollständige Entfärbung auf.

Die entstehenden Reaktionsprodukte absorbieren im Allgemeinen bei deutlich kürzeren Wellenlängen.

Schema 4.7



Da zwischen der Absorption  $A$  und der Konzentration  $c$  bei geringen Konzentrationen nach dem Lambert-Beerschen Gesetz (Gleichung 4.1) ein linearer Zusammenhang besteht, kann mit der zeitlichen Änderung der Absorption die Konzentrationsänderung beobachtet werden. Die Absorption  $A$  in Gleichung 4.1 setzt sich aus dem Produkt der molaren Absorptionskoeffizienten  $\varepsilon$ , der Konzentration  $c$  und der Schichtdicke  $d$  der Messzelle zusammen.

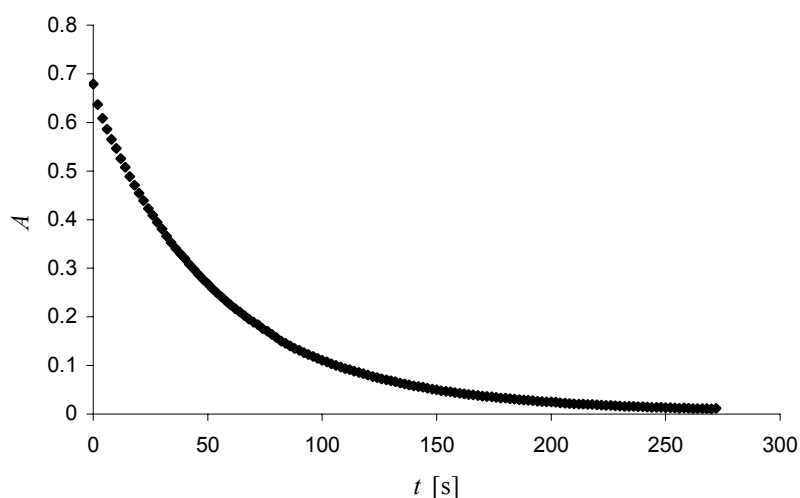
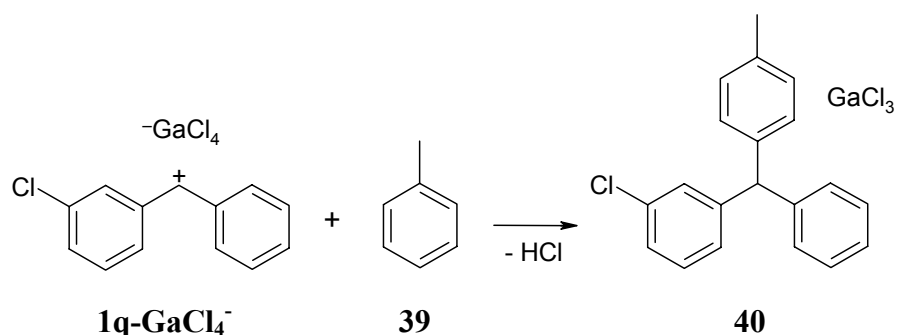
$$A = \varepsilon \cdot c \cdot d \quad (4.1)$$

Bei der Auswertung einer photometrischen Messung wird nur die Veränderung der Absorption ( $\Delta A$ ) berücksichtigt, daher hat der absolute Wert der Absorption für die Auswertung keine Bedeutung. Weil der Absorptionskoeffizient  $\varepsilon$  und auch die Schichtdicke  $d$  während der Messung konstant bleiben, kann direkt von der Absorptionänderung  $\Delta A$  auf die Konzentrationsänderung  $\Delta c$  geschlossen werden.

## 4.2.2 Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten pseudo-erster Ordnung

Die Auswertungen der experimentell erhaltenen Absorptions-Zeit-Verläufe werden mit einem Fit-Programm (ExpoFit V 1.1 von Dr. Bernhard Kempf) durchgeführt. So liefert die Reaktion des 3-Chlorbenzhydrylium-tetrachlorogallats ( $\mathbf{1q-GaCl_4^-}$ ) mit 50 Äquivalenten Toluol ( $\mathbf{39}$ ) in Dichlormethan bei  $-75.1\text{ °C}$  den in Abbildung 4.3 gezeigten Absorptions-Zeit-Verlauf.

Schema 4.8



**Abbildung 4.3:** Absorptions-Zeit-Verlauf für die Reaktion des 3-Chlorbenzhydrylium-Ions ( $\mathbf{1q}$ ) mit 50 Äquivalenten Toluol ( $\mathbf{39}$ ) in Dichlormethan bei  $-75.1\text{ °C}$  und dem Tetrachlorogallat ( $\text{GaCl}_4^-$ ) als Gegenion.

Dazu wird eine nach Gleichung 4.2 berechnete Kurve so angenähert, dass die Abweichungsquadrate zwischen berechnetem und experimentellem Kurvenverlauf minimal sind.

$$A = A_0 \cdot e^{-(k_1 \cdot t)} + \text{const.} \quad (4.2)$$

Daraus können die Geschwindigkeitskonstanten erster Ordnung ( $k_1$ ) direkt bestimmt werden. Für die Reaktion aus Schema 4.8 und dem dazugehörigen Absorptions-Zeit-Verlauf aus Abbildung 4.3 ergibt sich eine Geschwindigkeitskonstante pseudo-erster Ordnung  $k_{1\psi} = 1.73 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ .

#### 4.2.3 Reaktionen zweiter Ordnung

Die Reaktionen zwischen einem Nukleophil  $Nu$  und einem Elektrophil  $E$  gehorchen in der Regel einem Geschwindigkeitsgesetz zweiter Ordnung (Gleichung 4.3).

$$\frac{d[E]}{dt} = -k_2[E][Nu] \quad (4.3)$$

Setzt man einen großen Überschuss an Nukleophil zu, so kann die Konzentration des Nukleophils während des Reaktionsverlaufs als konstant angesehen werden und Gleichung 4.3 vereinfacht sich zu Gleichung 4.4, einem Geschwindigkeitsgesetz pseudo-erster Ordnung.

$$\frac{d[E]}{dt} = -k_{1\psi}[E] \quad \text{mit} \quad k_{1\psi} = k_2[Nu] \quad (4.4)$$

Werden die bei verschiedenen Nukleophil-Konzentrationen  $[Nu]$  bestimmten Geschwindigkeitskonstanten pseudo-erster Ordnung gegen  $[Nu]$  aufgetragen, ergeben sich bei Gültigkeit von Gleichung 4.2 Ursprungsgeraden mit der Steigung  $k_2$ . Eine Auftragung der Geschwindigkeitskonstanten pseudo-erster Ordnung gegen die Nukleophil-Konzentration ist für die Reaktionen des unsubstituierten Benzhydrylium-Tetrachlorgallats (**11-GaCl<sub>4</sub><sup>-</sup>**) mit 1,1-Dichlorethen (**41**) in Dichlormethan bei -29.6 °C gezeigt (Schema 4.9, Abbildung 4.4).



Schema 4.9

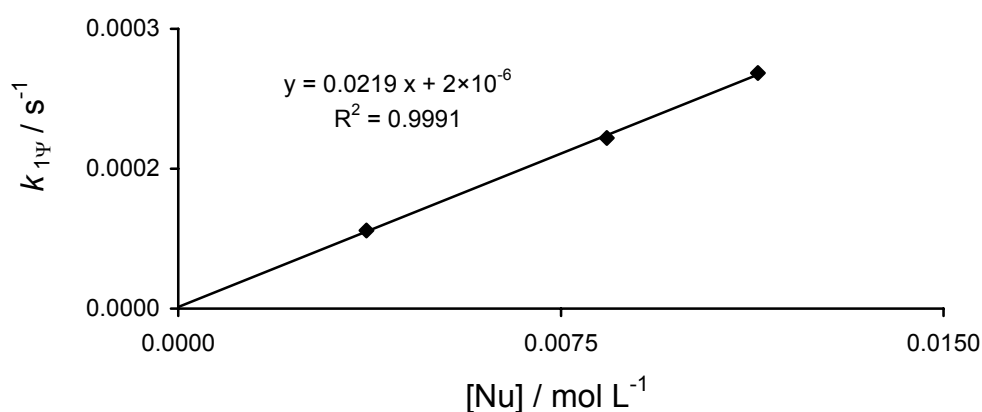
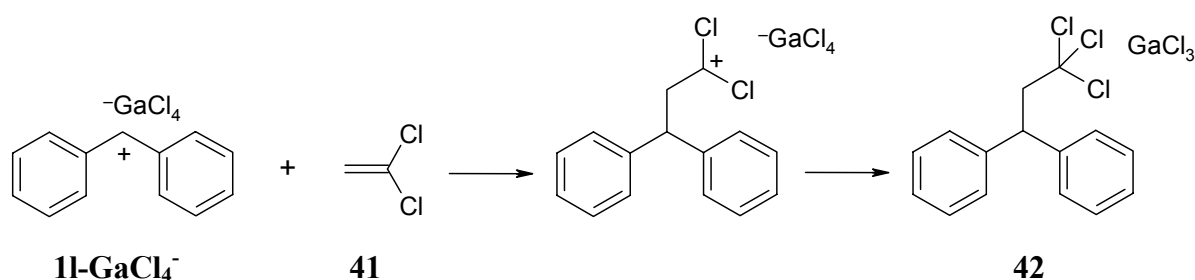


Abbildung 4.4: Auftragung der Geschwindigkeitskonstanten pseudo-erster Ordnung  $k_{1\psi} [\text{s}^{-1}]$  gegen die Konzentration an Nukleophil  $[\text{Nu}]$  für die Reaktion des Benzhydrylium-Ions (**II**) mit 1,1-Dichlorethen (**41**) ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{GaCl}_4^-$  als Gegenion,  $-29.6^\circ\text{C}$ , 452 nm).

Die Geschwindigkeitskonstante zweiter Ordnung ist in diesem Fall (Abbildung 4.4)  $k_2$  ( $-29.6^\circ\text{C}$ ) =  $2.19 \times 10^{-2} \text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1}$ .

#### 4.2.4 Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten

Eine allgemeine Beschreibung der Temperaturabhängigkeit von Geschwindigkeitskonstanten findet sich in Kapitel 3.2.3.

In dieser Arbeit werden alle temperaturabhängigen Messungen der Kombination, für die keine Geschwindigkeitskonstanten pseudo-erster Ordnung ( $k_{1\psi}$ ) bei  $20^\circ\text{C}$  gemessen werden können, aus den Eyring-Parametern auf  $20^\circ\text{C}$  extrapoliert.

### 4.3 Untersuchungen der Friedel-Crafts-Alkylierung mit Benzhydrylium-Ionen 1

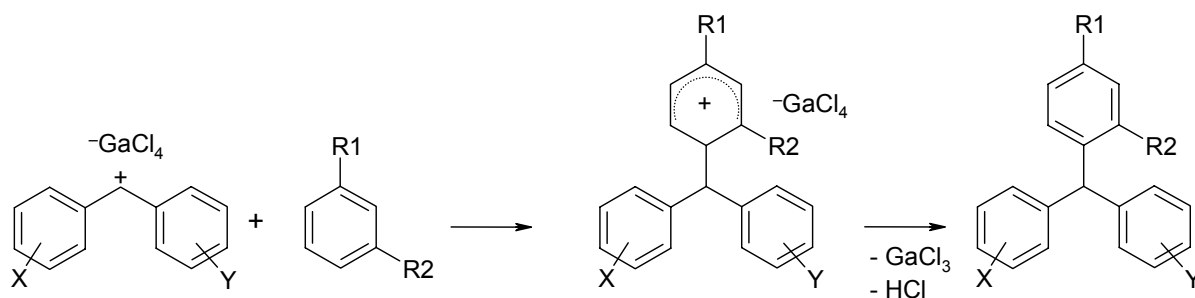
#### 4.3.1 Untersuchung der elektrophilen aromatischen Substitution mit Benzhydrylium-Ionen 1

Bartl<sup>[87, 88]</sup> konnte 1990 zeigen, dass eine direkte Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten für den elektrophilen Angriff von Carbenium-Ionen **1** an Aromaten möglich ist. Bei geeigneter Wahl und ausreichenden Überschüssen der Lewis-Säuren kommt es zu einer vollständigen Ionisation der Diarylmethylchloride **3**. Die Wahl der Lewis-Säure wird aufgrund der  $pK_{R^+}$ -Werte der Carbenium-Ionen **1** getroffen.<sup>[89]</sup> Bei den in dieser Arbeit vermessenen chlorierten Benzhydryl-Kationen **1o-t** musste als Lewis-Säure Galliumtrichlorid gewählt werden. Die benötigten Kationen werden aus den Benzhydrylchloriden **3** in Dichlormethan mit Galliumtrichlorid erzeugt. Im zweiten Reaktionsschritt (Schema 4.3) ist die deprotonierende Base das zuvor entstandene Tetrachlorogallatanion.

Zur Vermeidung von Mehrfachalkylierung, sollte die Aromatenkonzentration  $[Nu]$  so gewählt werden, dass mindestens ein 10-facher Überschuss gegenüber dem Elektrophil vorliegt, wodurch auch Reaktionsbedingungen pseudoerster Ordnung erreicht werden. Jedoch war es bei einigen Systemen unvermeidlich, den Überschuss auf ca. 6 Äquivalente zu reduzieren, da die Geschwindigkeit der Reaktion sonst außerhalb des messbaren Bereichs liegt. Dies war sowohl bei der Untersuchung der Reaktionen des 3-Chlorbenzhydrylium-Ions (**1q**) mit Xylol (**43**), als auch bei den Reaktionen der 3,3'-Dichlorbenzhydrylium- und 3,3',4-Trichlorbenzhydrylium-Ionen (**1s** und **1v**) mit Toluol (**39**), nötig.

Der allgemeine Reaktionsablauf des Angriffs der Benzhydrylium-Ionen **1** an die Arene ist in Schema 4.10 dargestellt.

Schema 4.10



Die Produktstudien für die Reaktionen der Benzhydrylium-Ionen **1** mit den Arenen werden in Dichlormethan bei -78 °C unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Dazu werden die in Dichlormethan gelösten Benzhydrylchloride **3** zu einer temperierten Lösung der Lewis-Säure zugegeben, wodurch sich die Lösung gelb bis orange färbt. Im Anschluß wird zuerst eine Lösung des Triethylbenzylammoniumchlorids (0.5 Äquivalente bezogen auf die Lewis-Säure) und dann die Lösung des  $\pi$ -Nucleophils zugegeben. Nach Zugabe des Arens entfärbt sich die Lösung und das Rohprodukt kann aufgearbeitet werden (Tabelle 4.1).

**Tabelle 4.1:** Ausbeuten und Reaktionsbedingungen der elektrophilen Alkylierung von Arenen mit Benzhydryl-Kationen **1**.

Nr.	Elektrophil-Vorläufer	Nr.	Aren	$\frac{c[\text{Aren}]_{[a]}}{c[\text{E}]}$	$\frac{c[\text{LS}]_{[b]}}{c[\text{3}]}$	$\frac{c[\text{TEBA}]_{[c]}}{c[\text{3}]}$	Ausbeute
	X, Y		R1, R2				
<b>3q</b>	3-Cl, H	<b>43</b>	CH <sub>3</sub> , CH <sub>3</sub>	1.5	2.7	1.3	85 % <sup>[d]</sup>
<b>3q</b>	3-Cl, H	<b>39</b>	CH <sub>3</sub> , H	1.7	2.7	1.3	89 % <sup>[e]</sup>
<b>3s</b>	3-Cl, 3-Cl	<b>39</b>	CH <sub>3</sub> , H	2.0	4.0	2.1	91 % <sup>[e]</sup>
<b>3r</b>	4-Cl, 4-Cl	<b>44</b>	Ph, H	2.5	1.1	0.6	95 % <sup>[d]</sup>
<b>3s</b>	3-Cl, 3-Cl	<b>38</b>	H, H	2.1	4.2	2.1	82 % <sup>[d]</sup>

<sup>[a]</sup>Nu = Nucleophil, E = Elektrophilvorläufer. <sup>[b]</sup> LS = Lewis-Säure (GaCl<sub>3</sub>). <sup>[c]</sup> TEBA = Triethylbenzyl-ammoniumchlorid. <sup>[d]</sup> Prozentangaben bezogen auf das Rohprodukt; eine Reinigung war auf Grund der aufgetretenen Hautkrankheit nicht möglich. <sup>[e]</sup> Regioisomerenbestimmung in Tabelle 4.2.

Die elektrophile aromatische Substitution am Toluol (**39**) läuft vornehmlich am *para*-Kohlenstoff des Aromaten ab, wie die Untersuchung der Produkte aus dem 3-Chlorbenzhydrylium-Ion (**1q**) und dem 3,3'-Dichlorbenzhydrylium-Ion (**1s**) und des von J. Bartl<sup>[88]</sup> mit dem 4,4'-Dichlorbenzhydrylium-Ion (**1o**) erhaltenen Produkts zeigen (Schema 4.11, Tabelle 4.2).

**Schema 4.11**

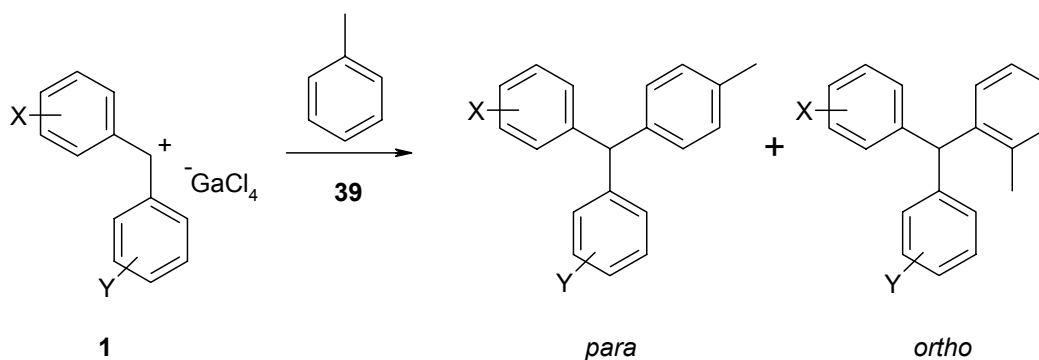


Tabelle 4.2 Regioselektivität des elektrophilen Angriffs des Benzhydryl-Kations **1** am Toluol (39)

<b>1</b>	Elektrophil X, Y	Orientierung des Angriffs	
		para	ortho
<b>o</b> <sup>[a]</sup>	4-Cl, 4-Cl	93 %	7 %
<b>q</b>	3-Cl, H	95 %	5 %
<b>s</b>	3-Cl, 3-Cl	94 %	6 %

[a] Daten von J. Bartl<sup>[88]</sup>

Die Aktivierungsparameter und die daraus abgeleiteten Geschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung der Reaktionen der Benzhydrylium-Ionen **1** mit den Arenen **38-39** und **43-44** sind in Tabelle 4.3 zusammengefasst.

Tabelle 4.3: Aktivierungsparameter und Geschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung für die Reaktionen der Benzhydrylium-Ionen **1** mit den Arenen.

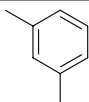
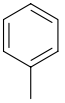
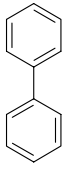

Nukleo- phil	Elektrophil <sup>[a]</sup> <b>1</b> X,Y	$\Delta H^\ddagger$ [kJ mol <sup>-1</sup> ]	$\Delta S^\ddagger$ [J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ]	$k_2$ (20 °C) [L mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> ]	log $k_2$
 <b>43</b>	<b>e</b> <sup>[b]</sup> 4,4'-(Me) <sub>2</sub>	35.7	-124	1.19	-0.077
	<b>g</b> <sup>[b]</sup> 4-Me, H	32.1	-101	$6.38 \times 10^1$	1.805
	<b>x</b> <sup>[b]</sup> 4,4'-(F) <sub>2</sub>	22.6	-109	$1.20 \times 10^3$	3.078
	<b>l</b> <sup>[b]</sup> H, H	21.9	-97	$6.45 \times 10^3$	3.809
	<b>o</b> <sup>[b]</sup> 4,4'-(Cl) <sub>2</sub>	15.6	-115	$1.01 \times 10^4$	4.004
	<b>q</b> 3-Cl, H	$21.96 \pm 0.48$	$-88.19 \pm 3.00$	$(1.86 \pm 0.26) \times 10^4$	4.267
 <b>39</b>	<b>x</b> <sup>[b]</sup> 4,4'-(F) <sub>2</sub>	31.0	-118	$1.43 \times 10^1$	1.154
	<b>j</b> <sup>[b]</sup> F, H	28.8	-117	$2.98 \times 10^1$	1.474
	<b>l</b> <sup>[b]</sup> H, H	28.0	-112	$8.56 \times 10^1$	1.931
	<b>o</b> <sup>[b]</sup> 4,4'-(Cl) <sub>2</sub>	24.9	-121	$1.04 \times 10^2$	2.016
	<b>q</b> 3-Cl, H	$15.58 \pm 0.40$	$-145.10 \pm 1.92$	$(2.69 \pm 0.17) \times 10^2$	2.430
	<b>r</b> 3,4'-(Cl) <sub>2</sub>	$16.72 \pm 0.41$	$-135.03 \pm 1.99$	$(5.67 \pm 0.40) \times 10^2$	2.749
	<b>s</b> 3,3'-(Cl) <sub>2</sub>	$13.26 \pm 0.45$	$-115.02 \pm 2.11$	$(2.61 \pm 0.18) \times 10^4$	4.417
	<b>v</b> 3,3',4-(Cl) <sub>3</sub>	$15.60 \pm 0.31$	$-106.88 \pm 1.50$	$(2.65 \pm 0.15) \times 10^4$	4.423

Tabelle 4.3: Fortsetzung.

Nukleo- phil	Elektrophil <b>1</b> X,Y	$\Delta H^\ddagger$ [kJ mol <sup>-1</sup> ]	$\Delta S^\ddagger$ [J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ]	$k_2$ (20 °C) [L mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> ]	log $k_2$		
	<b>o</b>	4,4'-(Cl) <sub>2</sub>	47.33 ± 1.10	-53.69 ± 4.83	(3.53 ± 0.46) × 10 <sup>1</sup>	1.548	
	<b>q</b>	3-Cl, H	27.66 ± 0.55	-111.85 ± 2.58	(1.03 ± 0.09) × 10 <sup>2</sup>	2.013	
	<b>r</b>	3,4'-(Cl) <sub>2</sub>	25.83 ± 0.46	-114.20 ± 2.25	(1.65 ± 0.14) × 10 <sup>2</sup>	2.217	
	<b>s</b>	3,3'-(Cl) <sub>2</sub>	19.86 ± 0.75	-97.77 ± 3.73	(1.38 ± 0.19) × 10 <sup>4</sup>	4.140	
	<b>l</b> <sup>[b]</sup>	H, H	34.5	-137	3.04 × 10 <sup>-1</sup>	-0.517	
	<b>q</b>	3-Cl, H	14.81 ± 0.60	-193.92 ± 0.95	1.04 ± 0.04	0.017	
	<b>38</b>	<b>r</b>	3,4'-(Cl) <sub>2</sub>	29.46 ± 0.85	-129.00 ± 3.86	6.28 ± 0.73	0.798
	<b>s</b>	3,3'-(Cl) <sub>2</sub>	31.24 ± 1.57	-92.09 ± 7.51	(2.10 ± 0.40) × 10 <sup>2</sup>	2.408	
	<b>t</b> <sup>[c]</sup>	3,3',5-(Cl) <sub>3</sub>	19.77 ± 0.84	-114.72 ± 4.04	(1.86 ± 0.26) × 10 <sup>3</sup>	3.270	

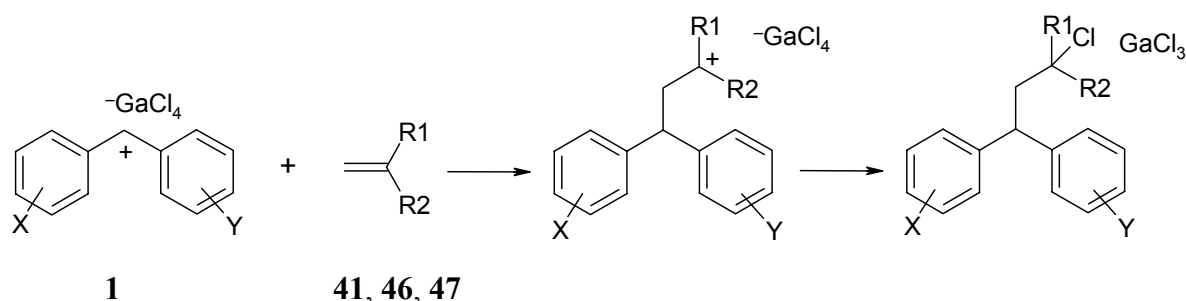
<sup>[a]</sup> Als Elektrophil-Vorläufer werden die Chloride **3** verwendet. <sup>[b]</sup> Daten von J. Bartl.<sup>[88]</sup> <sup>[c]</sup> Als Elektrophil-Vorläufer wurde das 3,3',5-Trichlorbenzhydrylbromid (**4t**) verwendet.

In Tabelle 4.3 fallen besonders die aus der Reihe fallenden Aktivierungsentropien für die Reaktionen des 4,4'-Dichlorbenzhydrylium-Ions (**1o**) mit dem Biphenyl (**44**) und des 3-Chlorbenzhydrylium-Ions (**1q**) mit dem Benzol (**38**) auf. Ein Fehler aufgrund nicht vollständiger Ionisation, kann ausgeschlossen werden, da bei jeder Messreihe getestet wurde, ob eine weitere Zugabe an Galliumtrichlorid die Absorption des Kations **1** erhöht. Dies konnte bei jedem Elektrophil verneint werden. Auch kann ein Einfluss der Lewis-Säure-Konzentration auf die Geschwindigkeitskonstante ausgeschlossen werden, da bei der Untersuchung des 3,4'-Dichlorbenzhydrylium-Ions (**1r**) mit dem Biphenyl (**44**) bei der gleichen Temperatur (-81.4 ± 0.2) °C unterschiedliche Überschüsse der Lewissäure (106 bzw. 212 Äquivalente bezüglich des Benzhydrylchlorids **3**, 0.54 bzw. 2.7 Äquivalente bezüglich des Arens) zu vergleichbaren Geschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung führten (Tabelle 7.8).

## 4.3.2 Untersuchungen der elektrophilen Alkylierung von Alkenen

Es konnte schon früher gezeigt werden, dass der Angriff eines Carbokations an eine Doppelbindung häufig der geschwindigkeitsbestimmende Schritt in der aliphatischen Friedel-Crafts-Reaktion ist.<sup>[90]</sup> Diarylmethyl-Kationen **1** eignen sich gut zur Untersuchung der elektrophilen Alkylierung von Alkenen, weil die Addukte langsamer ionisieren als die Reaktanten **1** (Schema 4.12). Dies ist aus den Umsetzungen der Benzhydrylium-Ionen **1** mit den Alkenen **41**, **46**, **47** zu sehen, die in guten Ausbeuten 1:1-Produkte lieferten (Tabelle 4.4).

Schema 4.12

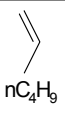





Tabelle 4.4: Ausbeuten und Reaktionsbedingungen der elektrophilen Alkylierung von Alkenen mit Benzhydrylium-Ionen **1**.

Nr.	Elektrophil-Vorläufer	Nr.	Alken	$\frac{c[\text{Alken}]}{c[\text{E}]}$ <sup>[a]</sup>	$\frac{c[\text{LS}]}{c[3]}$ <sup>[b]</sup>	$\frac{c[\text{TEBA}]}{c[3]}$ <sup>[c]</sup>	Ausbeute
	X, Y		R1, R2				
<b>3l</b>	H, H	<b>41</b>	Cl, Cl	2.0	4.0	3.0	94 %
<b>3s</b>	3-Cl, 3-Cl	<b>41</b>	Cl, Cl	2.0	4.0	3.1	87 %
<b>3t</b>	3,5-Cl <sub>2</sub> , 3-Cl	<b>41</b>	Cl, Cl	1.2	0.6	0.4	68 %
<b>3q</b>	3-Cl, H	<b>46</b>	Cl, CH <sub>3</sub>	2.0	0.8	0.5	88 %
<b>3s</b>	3-Cl, 3-Cl	<b>47</b>	Cl, CH <sub>2</sub> Cl	1.2	0.6	0.4	82 % <sup>[d]</sup>

<sup>[a]</sup>Nu = Nukleophil, E = Elektrophilvorläufer. <sup>[b]</sup>LS = Lewis-Säure (GaCl<sub>3</sub>). <sup>[c]</sup> TEBA = Triethylbenzylammoniumchlorid. <sup>[d]</sup> Prozentangaben bezogen auf das Rohprodukt; eine Reinigung war auf Grund der aufgetretenen Hautkrankheit nicht möglich.

Die Aktivierungsparameter und die daraus abgeleiteten Geschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung der Reaktionen der Benzhydrylium-Ionen **1** mit den Alkenen **41**, **45-49** sind in Tabelle 4.5 zusammengefasst.

Tabelle 4.5: Aktivierungsparameter und Geschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung für die Reaktionen der Benzhydrylium-Ionen **1** mit Alkenen.

Nukleo- phil	Elektrophil <sup>[a]</sup> <b>1</b> X,Y	$\Delta H^\ddagger$ [kJ mol <sup>-1</sup> ]	$\Delta S^\ddagger$ [J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ]	$k_2$ (20 °C) [L mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> ]	log $k_2$
 <b>45</b>	<b>e</b> <sup>[b]</sup> Me, Me			$1.93 \times 10^1$	1.286
	<b>g</b> <sup>[b]</sup> Me, H			$2.75 \times 10^2$	2.440
	<b>j</b> <sup>[b]</sup> F, H			$1.69 \times 10^3$	3.227
	<b>l</b> <sup>[b]</sup> H, H			$3.96 \times 10^3$	3.597
	<b>q</b> 3-Cl, H	$21.52 \pm 0.56$	$-85.33 \pm 1.47$	$(3.13 \pm 0.28) \times 10^4$	4.496
	<b>w</b> 4,4'-(F) <sub>2</sub>	$30.40 \pm 0.42$	$-78.10 \pm 1.90$	$(1.95 \pm 0.11) \times 10^3$	3.290
 <b>46</b>	<b>e</b> <sup>[b]</sup> Me, Me			2.32	0.365
	<b>g</b> <sup>[b]</sup> Me, H			$1.85 \times 10^1$	1.267
	<b>j</b> <sup>[b]</sup> F, H			$8.95 \times 10^2$	2.952
	<b>l</b> <sup>[b]</sup> H, H			$2.23 \times 10^3$	3.347
	<b>q</b> 3-Cl, H	$16.24 \pm 0.41$	$-109.97 \pm 1.13$	$(1.41 \pm 0.09) \times 10^4$	4.173
 <b>41</b>	<b>l</b> H, H	$30.13 \pm 0.06$	$-151.15 \pm 2.66$	$(3.33 \pm 0.23) \times 10^{-1}$	-0.478
	<b>q</b> 3-Cl, H	$28.71 \pm 0.39$	$-118.20 \pm 1.81$	$(3.14 \pm 0.18) \times 10^1$	1.497
	<b>s</b> 3,3'-(Cl) <sub>2</sub>	$20.04 \pm 0.34$	$-123.49 \pm 1.55$	$(5.01 \pm 0.34) \times 10^2$	2.670
	<b>t</b> 3,3',5-(Cl) <sub>3</sub>	$17.66 \pm 0.40$	$-115.17 \pm 1.87$	$(4.20 \pm 0.25) \times 10^3$	3.623
 <b>47</b>	<b>q</b> 3-Cl, H	$23.74 \pm 0.36$	$-155.55 \pm 1.65$	$2.70 \pm 0.13$	0.431
	<b>r</b> 3,4'-(Cl) <sub>2</sub>	$26.53 \pm 0.34$	$-146.27 \pm 1.57$	$2.62 \pm 0.12$	0.418
	<b>s</b> 3,3'-(Cl) <sub>2</sub>	$24.52 \pm 0.24$	$-123.73 \pm 1.09$	$(9.01 \pm 0.30) \times 10^1$	1.955
	<b>t</b> 3,3',5-(Cl) <sub>3</sub>	$22.15 \pm 0.52$	$-113.18 \pm 2.49$	$(8.48 \pm 0.74) \times 10^2$	2.928
 <b>48</b>	<b>p</b> 3,4'-(Cl) <sub>2</sub>	$21.02 \pm 0.41$	$-163.77 \pm 2.53$	$3.06 \pm 0.16$	0.486
	<b>s</b> 3,3'-(Cl) <sub>2</sub>	$24.85 \pm 1.17$	$-119.57 \pm 5.49$	$(1.29 \pm 0.23) \times 10^2$	2.111
	<b>t</b> 3,3',5-(Cl) <sub>3</sub>	$52.56 \pm 0.80$	$-14.20 \pm 3.90$	$(4.77 \pm 0.67) \times 10^2$	2.679
 <b>49</b>	<b>t</b> 3,3',5-(Cl) <sub>3</sub>	$9.61 \pm 0.15$	$-239.86 \pm 0.62$	$(3.51 \pm 0.08) \times 10^{-2}$	-1.455

<sup>[a]</sup> Als Elektrophil-Vorläufer werden die Benzhydryl-Chloride **3** verwendet. <sup>[b]</sup> Daten aus der Literatur<sup>[12]</sup>.

Besonders fallen in der Tabelle 4.5 die Aktivierungs-Parameter der Reaktion des 3,3',5-Trichlorbenzhydrylium-Ions (**1t**) mit dem Trichlorethen (**48**) und dem Tetrachlorethen (**49**) auf. Diese Unregelmäßigkeiten können von mir zu diesem Zeitpunkt nicht erklärt werden.

### 4.4 Erweiterung der Elektrophilie- und Nukleophilie-Basissätze

#### 4.4.1 Einschränkungen der freien Korrelationsanalyse

Die Elektrophilie-Parameter ( $E$ ) der neuen chlorierten Benzhydrylium-Ionen **1** sowie die Nukleophil-spezifischen Parameter ( $N, s$ ) der vermessenen Arene und Alkene werden durch eine Fehlerminimierungsanalyse der Geschwindigkeitskonstanten aus Tabellen 4.3 und 4.5 nach Gleichung 1.3 bestimmt.

Dabei werden die bisher als Referenzelektrophile definierten Benzhydryl-Kationen **1** ( $E \leq 6.02$ ) in der Fehlerminimierungsanalyse als unveränderlich angenommen. Die daraus resultierenden Steigungen der unreaktiven Nukleophile (Tabelle 4.6, Abbildung 4.5) erscheinen zu groß ( $1.38 < s < 2.18$ ), da die meisten Nukleophile in Dichlormethan Steigungen von ungefähr eins haben ( $s \approx 1$ ). Ebenso erscheinen die  $E$ -Parameter (Tabelle 4.7, Abbildung 4.5) als viel zu niedrig. Dies liegt an dem mathematischen Zusammenhang der überlappenden Korrelationen. Die Nukleophile, die zum Anschluss der neuen reaktiven Elektrophile herangezogen werden können, sind die vier bis dahin bestimmten wenig reaktiven Nukleophile ( $N < -2$ ). Mit Ausnahme des 1-Hexens (**45**) ( $s = 0.99$ ) sieht man sehr deutlich, dass die Steigungen der Systeme im Vergleich zu allen anderen sehr groß sind. Für die Arene *m*-Xylol (**43**) und Toluol (**39**) wurden Steigungen von  $s = 1.62$  (**43**) und  $s = 1.32$  (**39**) ermittelt. Vergleichbar groß ist die Steigung für das 2-Chlorpropen (**46**), die bei  $s = 1.35$  liegt. Durch die Anbindung der neuen Systeme durch Nukleophile mit großer Steigung müssen die  $E$ -Parameter zwangsläufig sehr dicht aneinander liegen und folglich zu klein sein.

Tabelle 4.6: Nukleophil-spezifische Parameter ( $N/s$ ) der vermessenen Arene und Alkene aus der freien Fehlerminimierungsanalyse.

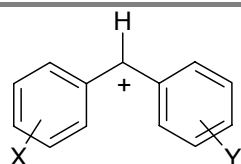
Nr.	Nukleophil	$N$	$s$
<b>43</b>	<i>m</i> -Xylol	-3.48	1.54
<b>39</b>	Toluol	-4.78	1.64
<b>44</b>	Biphenyl	-5.33	1.98
<b>38</b>	Benzol	-6.27	2.18



Tabelle 4.6: Fortsetzung.

Nr.	Nukleophil	<i>N</i>	<i>s</i>
45	1-Hexen	-2.42	1.07
46	2-Chlorpropen	-3.47	1.38
41	1,1-Dichlorethen	-5.95	2.00
47	2,3-Dichlorpropen	-6.24	1.84
48	1,1,2-Trichlorethen	-6.22	1.76
49	1,1,2,2-Tetrachlorethen	-8.6	1.76 <sup>[a]</sup>

<sup>[a]</sup> Das 1,1,2,2-Tetrachlorethen (**49**) ist mit nur einem Elektrophil vermessen worden. Der Steigungsparameter wurde daher gleich dem des 1,1,2-Trichlorethens gesetzt.

Tabelle 4.7: Elektrophilie-Parameter der Benzhydrylium-Ionen **1** ( $E \geq 0$ ) aus der freien Fehlerminimierungsanalyse.

Nr.	X	Y	<i>E</i>
1a	4-OMe	4-OMe	0.00 <sup>[a]</sup>
1b	4-OMe	4-OPh	0.61 <sup>[b]</sup>
1c	4-OMe	4-Me	1.48 <sup>[b]</sup>
1d	4-OMe	H	2.11 <sup>[b]</sup>
1f	4-OPh	H	2.90 <sup>[b]</sup>
1e	4-Me	4-Me	3.63 <sup>[b]</sup>
1g	4-Me	H	4.55 <sup>[b]</sup>
1i	4-F	4-F	5.48
1j	4-F	H	5.60 <sup>[b]</sup>
1l	H	H	5.90 <sup>[b]</sup>
1o	4-Cl	4-Cl	6.02 <sup>[b]</sup>
1q	3-Cl	H	6.41
1r	3-Cl	4-Cl	6.51
1s	3-Cl	3-Cl	7.38
1v	3,4-(Cl) <sub>2</sub>	3-Cl	7.47 <sup>[c]</sup>
1t	3,5-(Cl) <sub>2</sub>	3-Cl	7.78

<sup>[a]</sup> Der *E*-Parameter des 4,4'-Dimethoxybenzhydrylium-Ions (**1a**) ist als  $E = 0$  definiert. <sup>[b]</sup> Referenzsysteme werden bei der Gesamtkorrelation nach Gleichung 1.3 als unveränderlich angesehen. <sup>[c]</sup> Der *E*-Parameter des 3,3',4-Trichlorbenzhydryl-Kation (**1v**) ist nur aus einer einzelnen Messung bestimmt worden.

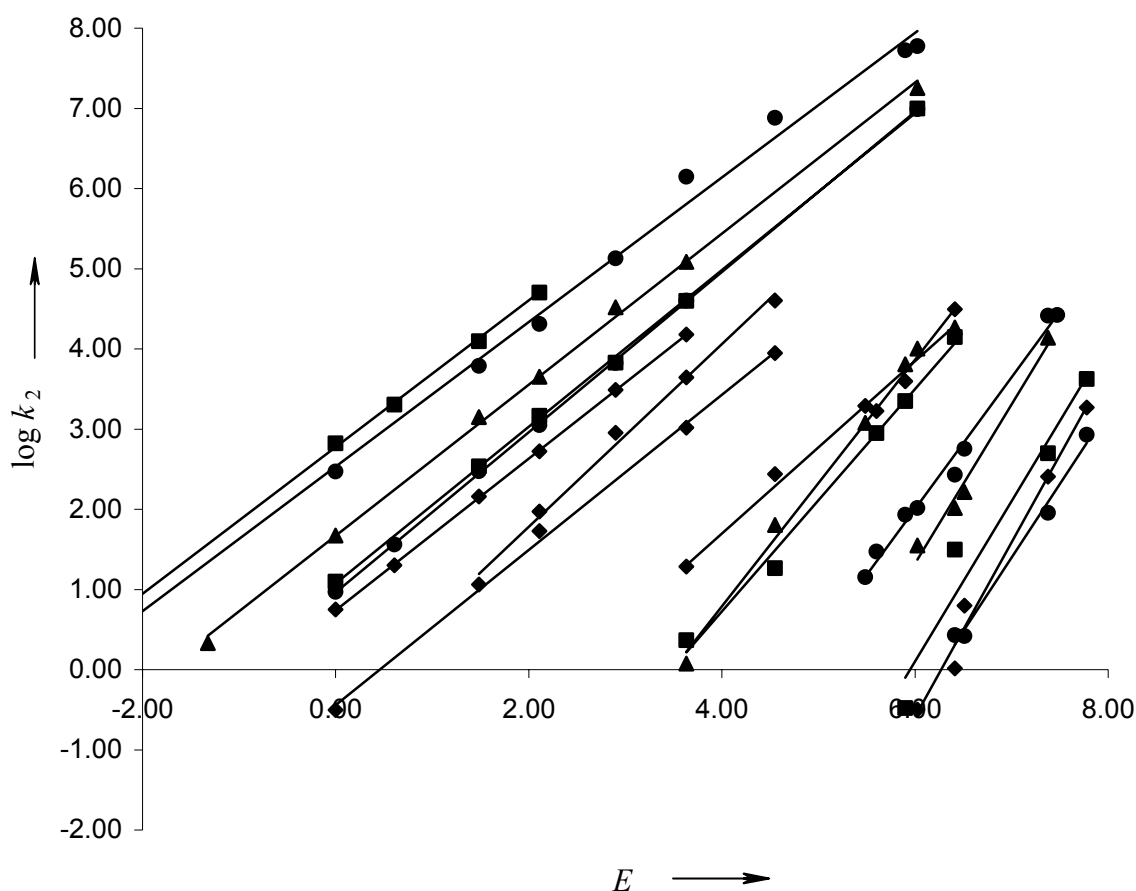


Abbildung 4.5: Auftragung der Geschwindigkeitskonstanten  $\log k_2$  (20 °C) gegen die Elektrophilie-Parameter  $E$  (aus der freien Fehlerminimierungsanalyse) der Reaktion von Benzhydryl-Kationen **1** mit ausgewählten  $\pi$ -Nukleophilen.

Drei Hinweise sprechen gegen die zu klein erscheinenden  $E$ -Parameter und damit auch gegen die zu groß erscheinenden Steigungsparameter der wenig reaktiven Nukleophile: Der erste Hinweis findet sich in der publizierten Korrelation zwischen den  $E_f$ - und  $E$ -Parametern,<sup>[58]</sup> die eine ausgezeichnete lineare Korrelation der Elektrofugie-Parameter  $E_f$  mit den Elektrophilie-Parametern  $E$  zeigt. (Gleichung 4.5)

$$E_f = -1.02 E + 0.04 \quad (4.5)$$

Vor diesem Hintergrund lässt sich aus dem  $E_f$ -Parameter des 3,3'-Dichlorbenzhydryl-Kations (**1s**) ein Elektrophilie-Parameter von  $E = 9.40$  abschätzen, während der, aus Abbildung 4.5 (Tabelle 4.7) ermittelte  $E$ -Parameter für dieses System bei  $E = 7.38$  liegt.

Der zweite Hinweis auf einen Fehler bei der Korrelation in Abbildung 4.5 kann aus der Auftragung der Summe der Hammett-Parameter  $\Sigma\sigma^+$  gegen die  $E$ -Parameter der Referenzelektrophile abgelesen werden (Abbildung 4.6). Dazu werden die früher ermittelten  $E$ -Parameter mit  $\Sigma\sigma^+$  korreliert.

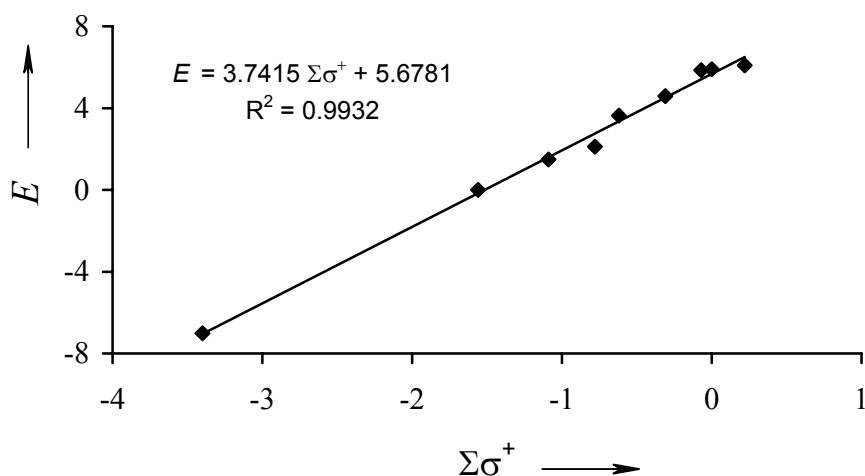
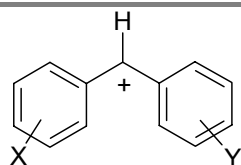


Abbildung 4.6: Auftragung der Summe der Hammett-Parameter gegen die entsprechenden  $E$ -Parameter der Diarylmethyl-Kationen **1**.

Extrapoliert man diese Korrelation, ergeben sich für die hier bestimmten Diarylmethyl-Kationen die in Tabelle 4.8 angegebenen  $E$ -Werte, die deutlich von den aus Abbildung 4.5 entnommenen abweichen.

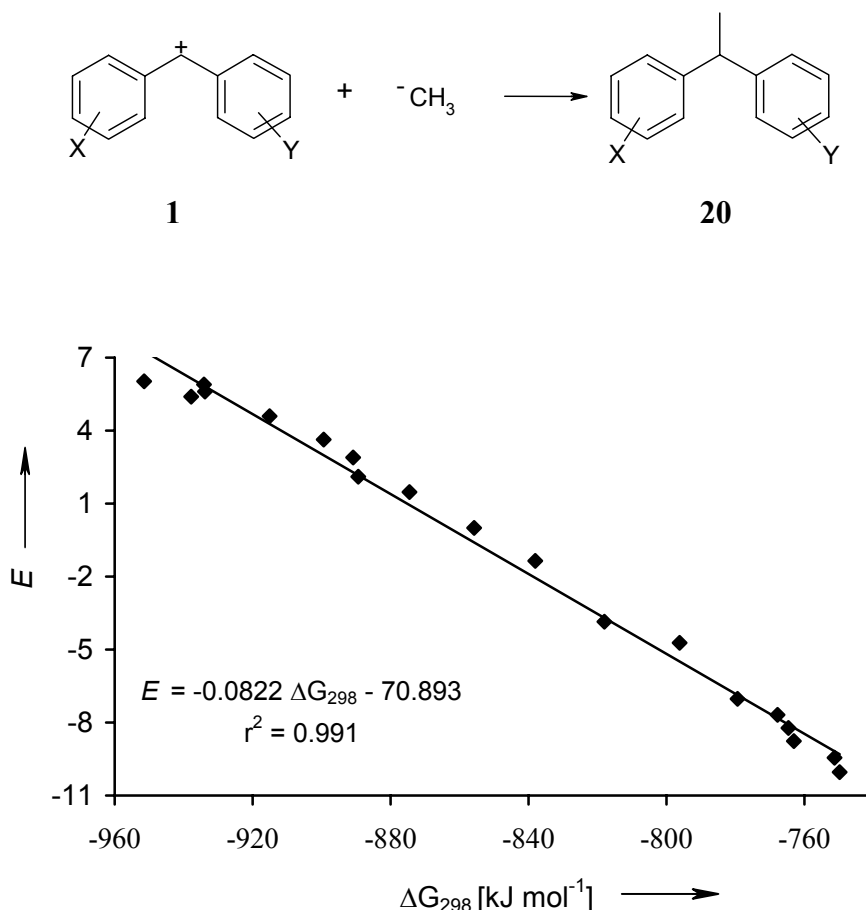
Tabelle 4.8: Elektrophilie-Parameter der Benzhydrylium-Ionen **1** ( $E > 6.10$ ) aus der Korrelation aus Abbildung 4.6.



Nr.	X	Y	$E$
<b>1q</b>	3-Cl	H	7.06
<b>1r</b>	3-Cl	4-Cl	7.47
<b>1s</b>	3-Cl	3-Cl	8.45
<b>1v</b>	3,4-(Cl) <sub>2</sub>	3-Cl	8.86
<b>1t</b>	3,5-(Cl) <sub>2</sub>	3-Cl	9.83

Den dritten Hinweis liefern die quantenchemischen Berechnungen der Methylanionen-affinitäten der Benzhydrylium-Ionen (**1**) (Schema 4.13), die von Herrn Thomas Singer durchgeführt wurden.<sup>[52]</sup> Dazu werden die *E*-Parameter der Benzhydrylium-Ionen **1** gegen die theoretisch berechneten Reaktionsenthalpien, zwischen den jeweiligen Diarylmethyl-Kationen **1** mit dem Methylanion bei 298 K, korreliert (Abbildung 4.7).

**Schema 4.13:** Berechnung der Methylanion-Affinitäten der Benzhydrylium-Ionen **1**.



**Abbildung 4.7:** Auftragung der *E*-Parameter der Referenzbenzhydryl-Kationen **1** gegen die theoretisch berechneten freien Reaktionsenthalpien auf B3LYP/6-31G(d,p)-Niveau.

Setzt man nun die theoretisch berechnete freie Reaktionsenthalpie des 3,3'-Dichlorbenzhydrylium-Ions (**1s**) mit dem Methylanion bei 298 K ( $\Delta G_{298} = -975.311766\ kJ\ mol^{-1}$ ) in diese Korrelationsgleichung ein, ergibt sich der *E*-Parameter des 3,3'-Dichlorbenzhydrylium-Ions (**1s**) zu  $E = 9.28$ . Daher ist für die Korrelation der neuen Benzhydrylium-Ionen **1** eine weitere Einschränkung vorgenommen worden: der *E*-Parameter des 3,3'-Dichlorbenzhydrylium-Ions (**1s**) wurde auf  $E = 9.28$  festgelegt und erneut eine Fehlerminimierungsanalyse nach Gleichung 1.3 durchgeführt.

4.4.2 Die Elektrophilie-Parameter ( $E$ ) der reaktiven Benzhydrylium-Ionen **1**

Aus der Fehlerminierungsanalyse nach Gleichung 1.3 und den in Kapitel 4.4.1 festgelegten Bedingungen erhält man für die hoch reaktiven Benzhydrylium-Ionen **1** die in Tabelle 4.9 aufgelisteten  $E$ -Parameter.

Tabelle 4.9: Elektrophilie-Parameter  $E$  von ausgewählten Referenz-Elektrophilen ( $E \geq 0$ ) und den neu ermittelten chlorierten Benzhydrylium-Ionen.

Nr.	X	Y	$E$
<b>1a</b>	4-OMe	4-OMe	0.00 <sup>[a]</sup>
<b>1b</b>	4-OMe	4-OPh	0.61 <sup>[b]</sup>
<b>1c</b>	4-OMe	4-Me	1.48 <sup>[b]</sup>
<b>1d</b>	4-OMe	H	2.11 <sup>[b]</sup>
<b>1f</b>	4-OPh	H	2.90 <sup>[b]</sup>
<b>1e</b>	4-Me	4-Me	3.63 <sup>[b]</sup>
<b>1g</b>	4-Me	H	4.55 <sup>[b]</sup>
<b>1i</b>	4-F	4-F	5.47
<b>1j</b>	4-F	H	5.60 <sup>[b]</sup>
<b>1l</b>	H	H	5.90 <sup>[b]</sup>
<b>1o</b>	4-Cl	4-Cl	6.02 <sup>[b]</sup>
<b>1q</b>	3-Cl	H	6.66
<b>1r</b>	3-Cl	4-Cl	7.12
<b>1v</b>	3,4-(Cl) <sub>2</sub>	3-Cl	9.2 <sup>[c]</sup>
<b>1s</b>	3-Cl	3-Cl	9.28 <sup>[d]</sup>
<b>1t</b>	3,5-(Cl) <sub>2</sub>	3-Cl	10.28

<sup>[a]</sup> Der  $E$ -Parameter des 4,4'-Dimethoxybenzhydrylium-Ions (**1a**) ist als  $E = 0$  definiert. <sup>[b]</sup> Referenzsysteme werden bei der Gesamtkorrelation nach Gleichung 1.3 als unveränderlich angesehen. <sup>[c]</sup> Der  $E$ -Parameter des 3,3',4-Trichlorbenzhydrylium-Ions (**1v**) ist nur aus einer einzelnen Messung bestimmt worden. <sup>[d]</sup> Das 3,3'-Dichlorbenzhydrylium-Ion (**1s**) wurde aufgrund der quantenchemischen Rechnungen (Kapitel 4.4.1) zu  $E = 9.28$  festgelegt.

Die Elektrophilie-Skala konnte durch Einführung der chlorierten Benzhydrylium-Ionen ( $E \geq 6.66$ ) um über vier Größenordnungen erweitert werden. Der Elektrophilie-Parameter des 3,3',4-Trichlorbenzhydrylium-Ions (**1v**) ist nur durch eine einzelne Messung bestimmt worden, daher können genauere Angaben nicht gemacht werden. Jedoch ist es auffällig, dass sich der  $E$ -Parameter des Kations **1v** durch das Einführen eines Chlor-Atoms in *para*-Stellung gegenüber dem 3,3'-Dichlorbenzhydrylium-Ion (**1s**) fast nicht ändert. Ein Vergleich der neu ermittelten Elektrophilie-Parameter mit den Hammett-Konstanten findet sich in Kapitel 4.7, mit den Elektrofugie-Parametern in Kapitel 4.8 und mit den quantenchemischen Rechnungen in Kapitel 4.9.

#### 4.4.3 Die Nukleophil-spezifischen Parameter ( $N/s$ ) der wenig reaktiven Arene und Alkene

Die Auftragungen der Geschwindigkeitskonstanten  $\log k_2$  der Reaktion der Benzhydrylium-Ionen **1** mit den Aromaten (Tabelle 4.5) gegen die entsprechenden  $E$ -Parameter der Benzhydryl-Kationen **1** (Tabelle 4.6) zeigen gute Korrelationen (Abbildung 4.8), doch scheint *m*-Xylol (**43**) bezüglich seiner Steigung von den anderen Arenen abzuweichen. Dies scheint jedoch nur ein Artefakt zu sein. Vergleicht man das Reaktivitätsverhältnis **1q/1x**, erhält man für *m*-Xylol (15) einen ähnlichen Quotienten wie für Toluol (19). Auch das Verhältnis **1q/1l** zeigt für Benzol (3.4), Toluol (3.1) und *m*-Xylol (2.9) ähnliche Verhältnisse, aus denen keine höhere Steigung der *m*-Xylol Korrelationsgeraden hervorgeht. Die hohe Steigung scheint somit auf die sehr kleinen Geschwindigkeitskonstanten der Reaktionen mit dem 4-Methylbenzhydrylium-Ion (**1g**) und dem 4,4'-Dimethylbenzhydrylium-Ion (**1e**) zurückzuführen sein, was möglicherweise auf einen reversiblen CC-Verknüpfungsschritt bei diesen beiden Reaktionen hindeutet. Diese Frage sollte noch einmal experimentell überprüft werden.

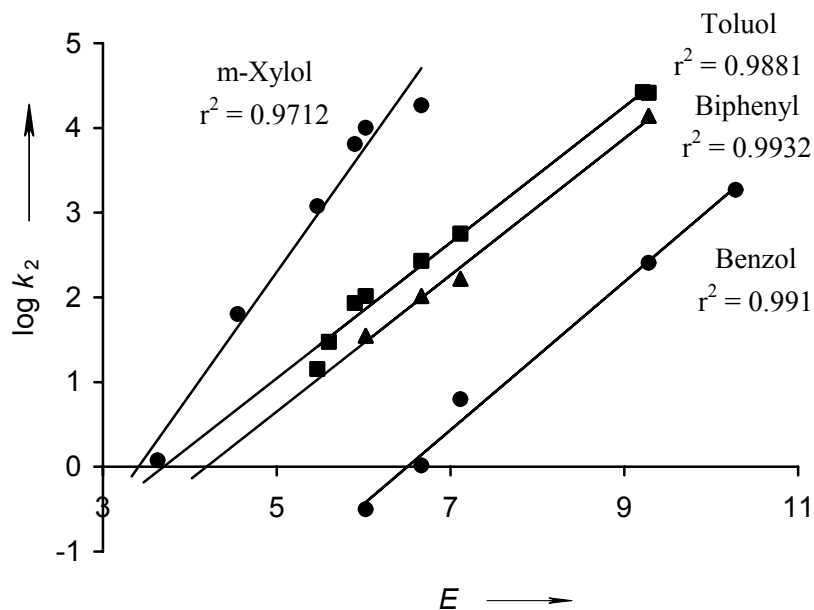


Abbildung 4.8: Übersicht der vermessenen Arene.

Aus dem Schnittpunkt der einzelnen Geraden der Arene mit der Abszisse können die  $N$ -Parameter als negative  $E$ -Parameter der jeweiligen Verbindung abgelesen werden. Die Nukleophil-spezifischen Parameter der Arene, die in dieser Arbeit bestimmt worden sind, sind in der Tabelle 4.7 aufgelistet.

In gleicher Weise wie bei den Arenen können die Nukleophil-spezifischen Parameter der vermessenen Alkene bestimmt werden (Abbildung 4.9). Auffällig sind hier die ungewöhnlich schlechten Korrelationen für die Reaktionen mit dem 1,1-Dichlorethen (**41**), deren Ursache unklar ist, sowie die schon früher publizierte hohe Steigung für 2-Chlorpropen, die auf Reversibilität der CC-Verknüpfung mit wenig elektrophilen Carbenium-Ionen hinweisen könnte.

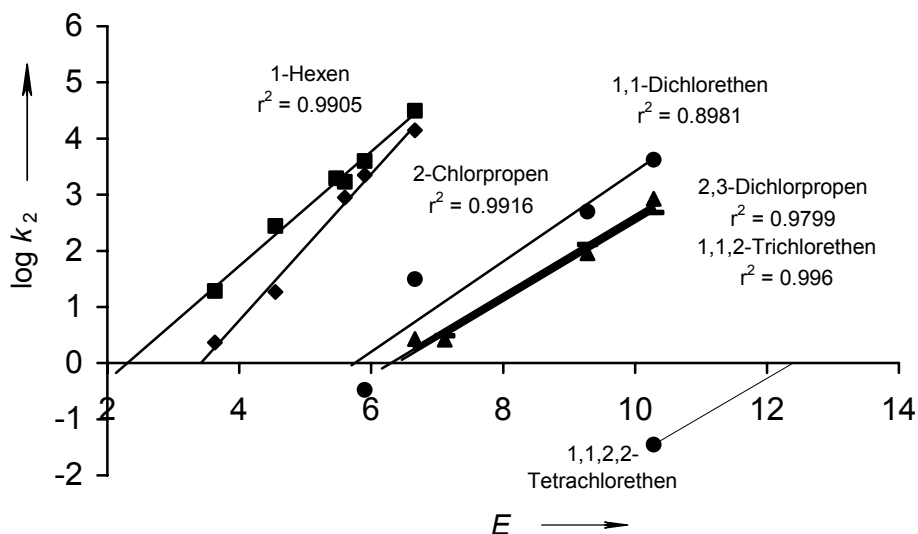


Abbildung 4.9: Übersicht der vermessenen Olefine.

Ebenso wie bei den Arenen können die Nukleophil-spezifischen Parameter der Alkene aus der Abbildung 4.9 abgelesen werden. Aus den negativen Schnittpunkten der einzelnen Geraden mit der Abzisse können die  $N$ -Parameter bestimmt werden und die Steigung der jeweiligen Korrelationsgeraden stellen die  $s$ -Parameter der jeweiligen Olefine dar (Tabelle 4.7).

Zusammenfassend ergeben sich für die vermessenen Arene und Alkene die in Tabelle 4.7 aufgelisteten Nukleophil-spezifischen Parameter ( $N/s$ ).

Tabelle 4.7: Nukleophil-spezifische Parameter ( $N/s$ ) der vermessenen Arene und Alkene.

Nr.	Nukleophil	$N$	$s$	[a] Das 1,1,2,2-Tetrachlorethen
43	<i>m</i> -Xylol	-3.41	1.44	(49) ist mit nur einem Elektrophil vermessen worden. Der Steigungsparameter wurde daher gleich dem des 1,1,2-Trichlorethens gesetzt.
39	Toluol	-3.70	0.80	
44	Biphenyl	-4.19	0.81	
38	Benzol	-6.50	0.87	
45	1-Hexen	-2.30	1.02	
46	2-Chlorpropen	-3.41	1.30	
41	1,1-Dichlorethen	-5.75	0.81	
47	2,3-Dichlorpropen	-6.30	0.70	
48	1,1,2-Trichlorethen	-6.39	0.70	
49	1,1,2,2-Tetrachlorethen	(-12.4	0.70) <sup>[a]</sup>	



Trotz der guten Korrelation muss auch der *N*- und *s*-Parameter von **48** als fraglich angesehen werden, da auf Grund der aufgetretenen Hautkrankheit keine Produktstudien mehr angefertigt wurden.

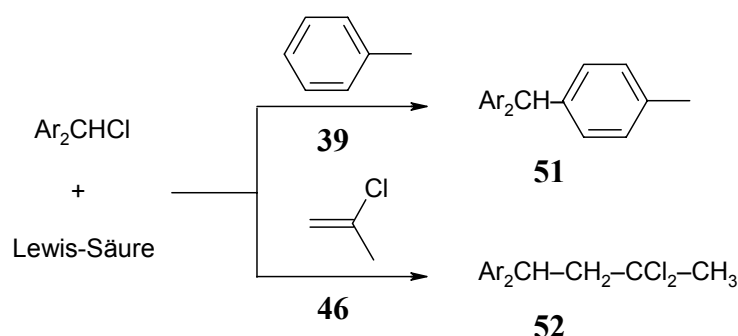
Der Unterschied der gefundenen Nukleophilie-Parameter stimmen mit den Befunden von Bott überein,<sup>[91]</sup> der die größere Reaktionsgeschwindigkeit des *p*-Nitrobenzylum-Ions, 4,4'-Dinitrobenzhydrylium-Ions, 2-Norbornylium-Ions und 1-Adamantyl-Kationen (**34**) mit dem 1,1-Dichlorethen (**41**) im Vergleich zu Trichlorethen (**48**) auf die geringere Basizität von **48** zurückgeführt hat.

#### 4.4.4 Bestimmung relativer Reaktivität durch Konkurrenzexperimente

Zur Überprüfung der im vorigen Abschnitt bestimmten Geschwindigkeitskonstanten wurden Konkurrenzexperimente herangezogen. Die relative Reaktivität von 2-Chlorpropen (**46**) und Toluol (**39**) wird bestimmt, indem Diarylcarbenium-Ionen **1** in situ aus Diarylmethylchloriden **3** und Lewis-Säuren in Gegenwart eines Überschusses der zwei konkurrierenden Nukleophile erzeugt werden.<sup>[82, 92, 93]</sup>

Hierzu muss unter Bedingungen gearbeitet werden, unter denen Folgereaktionen der 1:1-Produkte mit den im Überschuss vorliegenden Nukleophilen **46** und **39** auszuschließen sind. Dann lässt sich das Reaktivitätsverhältnis der beiden Nukleophile aus dem Verhältnis der Additionsprodukte **51** und **52** ermitteln (Schema 4.14).

Schema 4.14



Zur Durchführung der Konkurrenzexperimente wird eine definierte Menge Benzhydrylchlorid **3e**, **3p** bzw. **3s** mit unterschiedlich zusammengesetzten Gemischen aus **46** und **39** in Methylenechlorid gelöst, mit TEBA versetzt und bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  mit einer Lewis-Säure versetzt. Nach einer Reaktionszeit von 1 h wurde das Reaktionsgemisch hydrolysiert und ohne weitere Reinigung NMR-spektroskopisch untersucht.

#### 4. Reaktionen von Benzhydryl-Kationen mit Arenen und Alkenen

Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum unterscheiden sich die chemischen Verschiebungen der CH-Gruppe des Alken-Aduktes **52** (Triplett,  $J \sim 6.2$  Hz) von der des Aren-Aduktes **51** (Singulett). Daraus lässt sich das Verhältnis der Reaktionsprodukte durch die Integrale der Protonen ermitteln. Mit Hilfe der Gleichung 4.6 kann dann die Konkurrenzkonstante  $k_{39}/k_{46}$  der Reaktion berechnet werden.<sup>[94]</sup> Um die Konkurrenzkonstante abzusichern, werden die Experimente mehrfach und mit unterschiedlichen Alken/Aren-Verhältnissen durchgeführt (Tabellen 4.8, 4.9 und 4.10).

$$\kappa = \frac{k_{39}}{k_{46}} = \frac{\log\left(1 - \frac{[\text{E}^+]_0 * \text{R}}{[\mathbf{46}]_0 * (\text{R} + 1)}\right)}{\log\left(1 - \frac{[\text{E}^+]_0}{[\mathbf{39}]_0 * (\text{R} + 1)}\right)} \quad \text{mit } \text{R} = \frac{[\mathbf{52}]}{[\mathbf{51}]} \quad (4.6)$$

Tabelle 4.8: Bestimmung des Reaktivitäts-Verhältnisses von 2-Chlorpropen (**46**) und Toluol (**39**) gegenüber dem Bis(4-tolyl)methylium-Ion (**1e**).

$[\mathbf{46}]_0 /$ $[\mathbf{3e}]_0$	$[\mathbf{39}]_0 /$ $[\mathbf{3e}]_0$	$[\mathbf{39}]_0 /$ $[\mathbf{46}]_0$	$[\text{TiCl}_4]_0 /$ $[\mathbf{3e}]_0$	$[\text{TiCl}_4]_0 /$ $[\text{TEBA}]$	$\kappa$
2.00	2.31	1.16	1.44	1.20	132.1

Tabelle 4.9: Bestimmung des Reaktivitäts-Verhältnisses von 2-Chlorpropen (**46**) und Toluol (**39**) gegenüber dem 3-Chlorbenzhydrylium-Ion (**1q**).

$[\mathbf{46}]_0 /$ $[\mathbf{3q}]_0$	$[\mathbf{39}]_0 /$ $[\mathbf{3q}]_0$	$[\mathbf{39}]_0 /$ $[\mathbf{46}]_0$	$[\text{GaCl}_3]_0 /$ $[\mathbf{3q}]_0$	$[\text{GaCl}_3]_0 /$ $[\text{TEBA}]_0$	$\kappa$
2.23	2.31	1.03	0.50	4.74	5.15
2.23	4.63	2.08	0.50	5.02	6.77
2.48	2.14	0.82	0.99	1.99	16.95
3.46	2.04	0.82	0.50	1.00	12.54
2.20	3.94	1.79	0.78	15.6	10.99
1.99	5.82	2.92	0.76	15.7	11.28
1.83	9.60	5.24	0.72	15.3	7.84

Als Mittelwert erhält man für  $\kappa = 10.22 \pm 3.99$ .

Tabelle 4.10: Bestimmung des Reaktionsverhältnisses von 2-Chlorpropen (**46**) und Toluol (**39**) gegenüber dem 3,3'-Dichlorbenzhydrylium-Ion (**1s**).

$[46]_0 / [3s]_0$	$[39]_0 / [3s]_0$	$[39]_0 / [46]_0$	$[GaCl_3]_0 / [3s]_0$	$[GaCl_3]_0 / [TEBA]_0$	$\kappa$
2.23	1.96	0.88	1.02	0.84	6.68
1.41	5.18	3.68	0.51	5.02	6.36

Als Mittelwert erhält man für  $\kappa = 6.52 \pm 0.23$ .

Der Quotient der kinetisch bestimmten Geschwindigkeitskonstanten  $k_2$  der Reaktionen des 3-Chlorbenzhydrylium-Ions (**1q**) mit den Nukleophilen 2-Chlorpropen **46** und Toluol **39** beträgt 44 und ist somit deutlich größer als der durch Konkurrenzexperimente ermittelte Wert von 5 bis 17. Wegen der aufgetretenen Allergie war es nicht mehr möglich, den Grund für die extrem starken Schwankungen der Konkurrenzkonstanten und deren Abweichen vom Verhältnis der direkt bestimmten Geschwindigkeitskonstanten zu ermitteln.

#### 4.4.5 Korrelationen vom Hammett-Typ

Substituenteneffekte auf die Geschwindigkeit des elektrophilen Angriffs an Benzol-Derivaten können durch die Hammett-Brown-Gleichung beschrieben werden (Gleichung 4.7).

$$\log \frac{k}{k_H} = \rho \cdot \sigma^+ \quad (4.7)$$

Dabei ist  $k$  die Geschwindigkeitskonstante für den Angriff eines Elektrophils auf eine Position des substituierten Aromaten,  $k_H$  ist die Geschwindigkeitskonstante für den Angriff auf eine Position des Benzols (**38**). Der  $\sigma^+$ -Parameter<sup>[53]</sup> gibt den Einfluss eines Substituenten am Aromaten relativ zum Wasserstoff an. Der Steigungsfaktor  $\rho$  drückt die Empfindlichkeit aus, mit der die Geschwindigkeit einer Reaktion auf Substituentenvariation am Aromaten reagiert. Da die  $\sigma^+_{Aren}$ -Parameter die Nukleophilie der Arene in der Hammett-Brown-Gleichung (Gleichung 4.7) verkörpern ist es nicht verwunderlich, dass es eine Korrelation zwischen  $N$  und  $\sigma^+$  gibt. Eine Auftragung der Nukleophilie-Parameter  $N$  der Arene aus Tabelle 4.7 gegen die Summe der  $\sigma^+$ -Parameter liefert die Gerade in Abbildung 4.10.

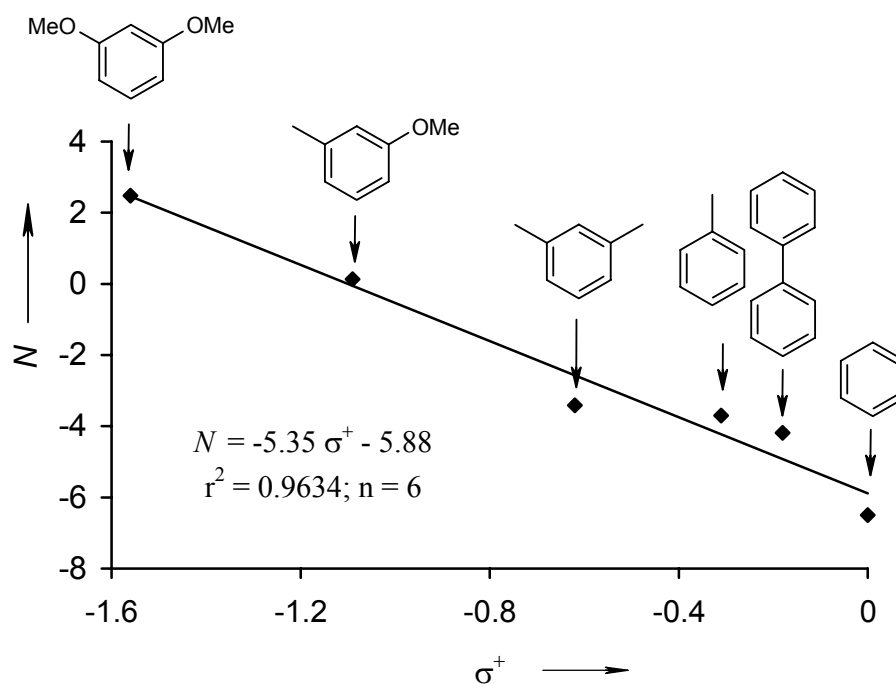


Abbildung 4.10: Korrelation der Nucleophilie-Parameter  $N$  der in Tabelle 4.7 aufgelisteten und bereits publizierten Arene gegen die  $\sigma^+$ -Konstanten verschiedener Substituenten.

Aus der Geradengleichung aus Abbildung 4.10 kann ein Zusammenhang zwischen dem Nucleophilieparameter  $N$  dem  $\sigma^+_{\text{Aren}}$ -Parameter abgelesen werden (Gleichung 4.8).

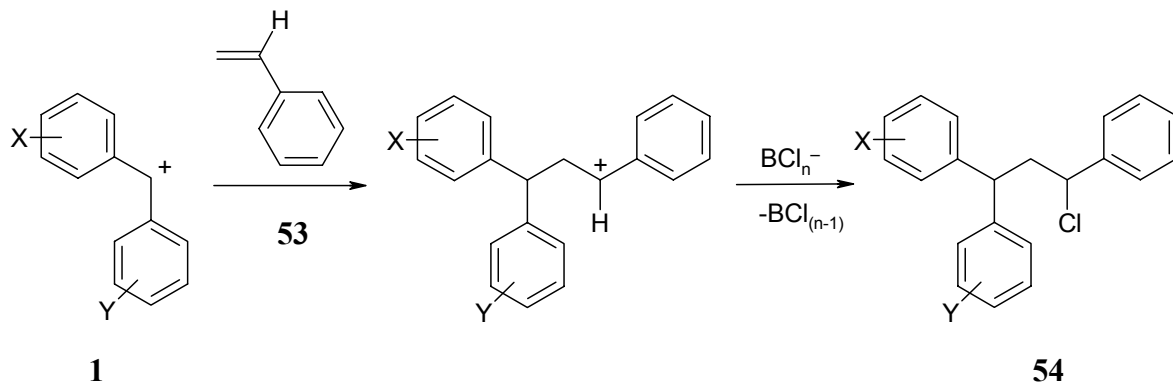
$$N = -5.35 \cdot \sigma^+ - 5.88 \quad (4.8)$$

## 4.5 Elektrophile Alkylierung von Styrolen

### 4.5.1 Einleitung und Aufgabenstellung

Da der Einfluss von Halogen-Substituenten auf die Nukleophilie von Alkenen noch nicht systematisch untersucht worden ist, soll dieser nun an Hand von  $\alpha$ -Halogenstyrolen untersucht werden. Diese Systeme eignen sich, da sie in einem Reaktivitätsbereich der Skala liegen, in dem ausreichend Referenzelektrophile zu Verfügung stehen, um gesicherte kinetische Untersuchungen vorzunehmen. Der elektrophile Angriff von Diarylmethyl-Kationen **1** an Styrol (**53**) ist ausgiebig von Schneider und Mayr<sup>[10]</sup> präparativ wie auch kinetisch untersucht worden. Der elektrophile Angriff erfolgt am terminalen Kohlenstoff und nach Aufnahme eines Chlorid-Ions kommt es zur Ausbildung des 1-Chlor-3-benzhydryl-1-phenylpropan (**54**) (Schema 4.15).

Schema 4.15:

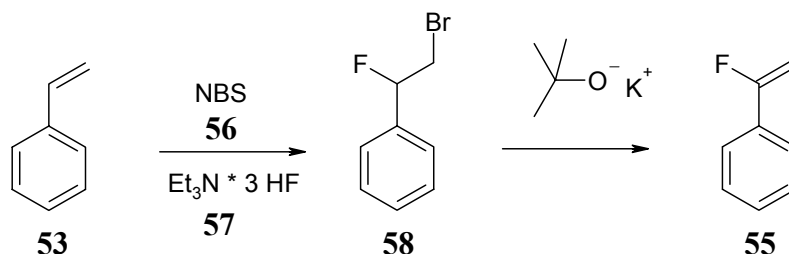


Die Nukleophil-spezifischen Parameter für das unsubstituierte Styrol (**53**) sind literaturbekannt ( $N = 0.78$ ,  $s = 0.95$ ).<sup>[12]</sup>

4.5.2 Synthese des  $\alpha$ -Fluorstyrols (**55**)

Das  $\alpha$ -Fluorstyrol (**55**) ist durch eine einfache zweistufige Synthese aus dem Styrol (**53**) herzustellen.<sup>[96]</sup> Dazu wird Styrol (**53**) mit N-Bromsuccinimid (**56**) in Gegenwart eines Überschusses an Triethylamin-trihydrofluorid (**57**) behandelt. Das intermediär entstehende Bromonium-Ion wird durch das im Überschuss vorliegende Fluorid selektiv am  $\alpha$ -Kohlenstoff geöffnet und es entsteht das 2-Brom-1-fluor-1-phenyl-ethan (**58**). Im zweiten Reaktionsschritt wird Bromwasserstoff durch Zugabe eines Alkoholats eliminiert; eine anschließende Destillation liefert das 1-Fluor-1-phenyl-ethen ( $\alpha$ -Fluorstyrol) (**55**) in sehr guter Reinheit (Schema 4.16).

Schema 4.16

4.5.3 Kinetische Untersuchungen der elektrophilen Alkylierung von  $\alpha$ -Fluorstyrol (**55**)

Zwei Effekte des Fluoratoms, das geminal zum Phenylring angeordnet ist, wirken auf die Doppelbindung ein. Als erstes ist der  $-I$ -Effekt zu nennen, der durch die Elektronegativität des Fluors bedingt ist. Als zweites wirkt der  $+M$ -Effekt, da die gefüllten p-Orbitale des Fluors mit der  $\pi$ -Bindung wechselwirken können. Damit kann die positive Ladung bei einem elektrophilen Angriff delocalisiert werden. Die Geschwindigkeitskonstanten der elektrophilen Alkylierung des  $\alpha$ -Fluorstyrols (**55**) sind in Tabelle 4.11 aufgetragen. Die Auftragung der Geschwindigkeitskonstanten  $\log k_2$  gegen die Elektrophilie-Parameter liefert die Nukleophil-spezifischen Parameter ( $N, s$ ) (Abbildung 4.11).

Tabelle 4.11: Geschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung für Reaktionen der Benzhydrylium-Ionen **1** mit dem  $\alpha$ -Fluorstyrol (**55**).

Elektrophil <b>1</b>	$E$ - Parameter	$\Delta H^\ddagger$ [kJ mol <sup>-1</sup> ]	$\Delta S^\ddagger$ [J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ]	$k_2$ (20 °C) [L mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> ]	log $k_2$
<b>x</b> Fur, Fur	-1.36	--	--	$(2.00 \pm 0.04) \times 10^{-1}$	-0.700
<b>a</b> 4,4'-(OMe) <sub>2</sub>	0.00	--	--	$4.52 \pm 0.07$	0.655
<b>d</b> OMe, H	2.11	$19.91 \pm 0.26$	$-124.68 \pm 1.20$	$(5.33 \pm 0.02) \times 10^2$	2.727

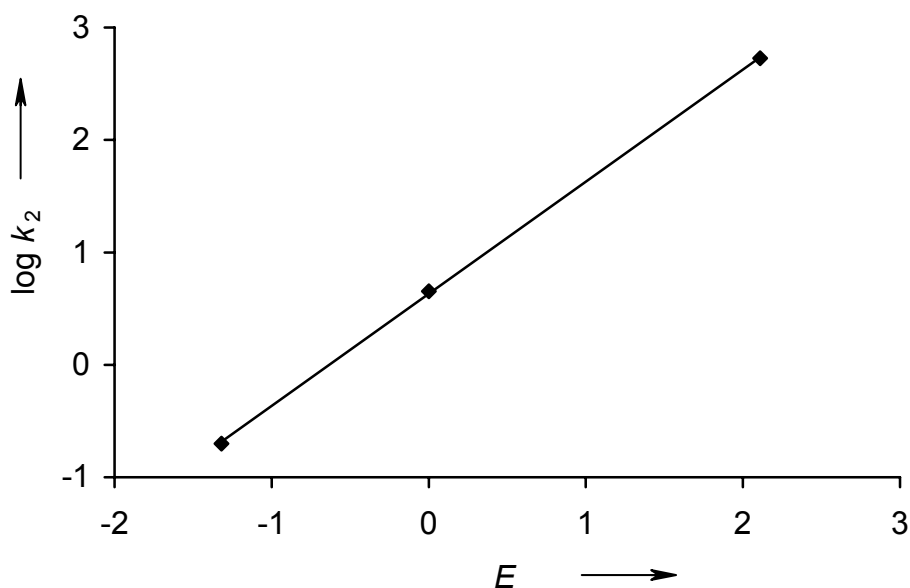


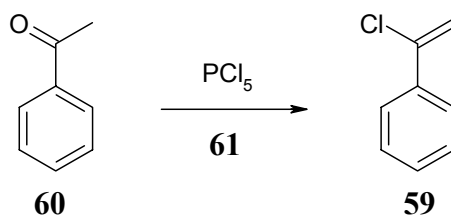
Abbildung 4.11: Auftragung der log  $k_2$ -Werte für die Reaktionen des  $\alpha$ -Fluorstyrols (**55**) mit Benzhydrylium-Ionen **1** gegen die zugehörigen  $E$ -Parameter zur Ermittlung der Nukleophil-spezifischen Parameter des  $\alpha$ -Fluorstyrols (**55**).

Die hervorragende Korrelation ( $r^2 = 0.9998$ ) aus Abbildung 4.11 liefert die Nukleophil-spezifischen Parameter des 1-Fluor-1-phenyl-ethens (**55**) mit  $N = 0.63$ ,  $s = 1.00$  ( $\log k_2 = 0.9976 E + 0.6304$ ).

4.5.4 Synthese des  $\alpha$ -Chlorstyrols (**59**)

Die Ausgangssubstanz für das  $\alpha$ -Chlorstyrol (**59**) ist das Acetophenon (**60**). Dieses wird mit Phosphorpentachlorid (**61**) in einer einstufigen Synthese zum  $\alpha$ -Chlorstyrol (**59**) umgesetzt (Schema 4.17).<sup>[97]</sup>

Schema 4.17

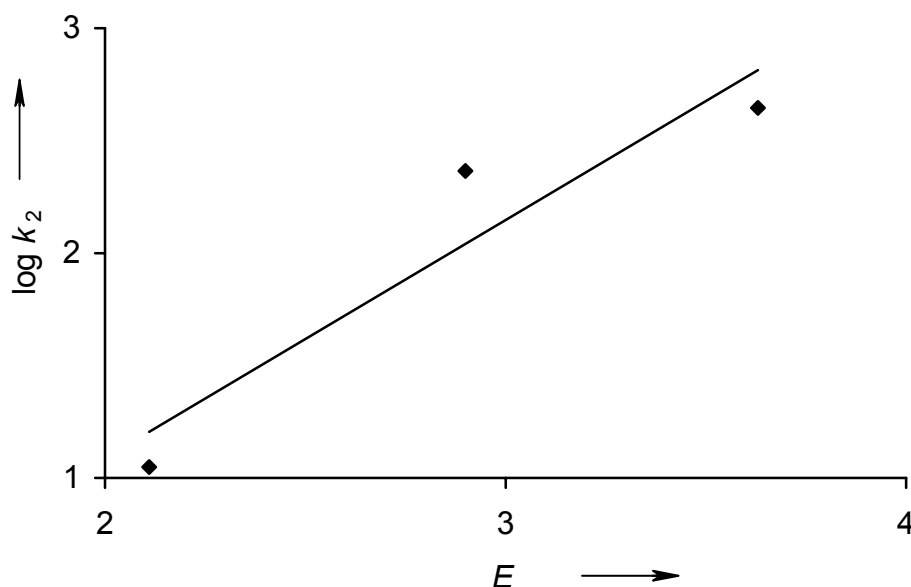
4.5.5 Kinetische Untersuchungen der elektrophilen Alkylierung von  $\alpha$ -Chlorstyrol (**59**)

Ebenso wie beim Fluor sind beim Chlor zwei Effekte auf die Reaktivität der Doppelbindung zu beobachten. Jedoch ist der +M-Effekt wegen der Größe des Chlors schwach. Die Resonanzform des gebildeten Carbo-Kations, bei der die positive Ladung am Chlor lokalisiert ist, hat nur geringe Bedeutung. Der -I-Effekt sollte die Reaktivität der Doppelbindung im Vergleich zum Styrol (**53**) verringern. Die Geschwindigkeitskonstanten der elektrophilen Alkylierung des  $\alpha$ -Chlorstyrols (**59**) mit den Benzhydrylium-Ionen **1** sind in Tabelle 4.12 aufgetragen. Die Auftragung der Geschwindigkeitskonstanten  $\log k_2$  gegen die Elektrophilie-Parameter der jeweiligen Benzhydryle liefert die Nukleophil-spezifischen Parameter ( $N, s$ ) (Abbildung 4.12).

Tabelle 4.12: Geschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung für Reaktionen mit dem  $\alpha$ -Chlorstyrol (**59**).

Elektrophil <b>1</b>	<i>E</i> -Parameter	$\Delta H^\ddagger$ [kJ mol <sup>-1</sup> ]	$\Delta S^\ddagger$ [J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ]	$k_2$ (20 °C) [L mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> ]	$\log k_2$
<b>d</b> OMe, H	2.11	16.78 ± 0.65	-167.49 ± 2.75	(1.12 ± 0.08) × 10 <sup>1</sup>	1.049
<b>f</b> OPh, H	2.90	16.45 ± 0.64	-143.39 ± 2.96	(2.32 ± 0.21) × 10 <sup>2</sup>	2.365
<b>e</b> Me, Me	3.63	15.89 ± 0.39	-139.93 ± 2.06	(4.42 ± 0.24) × 10 <sup>2</sup>	2.645





**Abbildung 4.12:** Auftragung der  $\log k_2$ -Werte für die Reaktionen des  $\alpha$ -Chlorstyrols (**59**) mit den Benzhydrylium-Ionen **1** gegen die zugehörigen  $E$ -Parameter zur Ermittlung der Nukleophil-spezifischen Parameter des  $\alpha$ -Chlorstyrols (**59**).

Aus der äußerst schlechten Korrelation in Abbildung 4.12 können die Nukleophil-spezifischen Parameter des 1-Chlor-1-phenylethens ( $\alpha$ -Chlorstyrol) (**59**) mit  $N \approx -1.0$ ,  $s \approx 1.0$  nur abgeschätzt werden ( $\log k_2 = 1.0584 E - 1.0286$ ;  $r^2 = 0.8893$ ).

#### 4.5.6 Übersicht über die Reaktivitäten von Styrol-Derivaten

In Abbildung 4.13 sind die Geschwindigkeitskonstanten der neu bestimmten und im Arbeitskreis bereits vermessenen Styrol-Derivate gegen die Elektrophilie-Parameter der Benzhydrylium-Ionen **1** aufgetragen. Man kann deutlich erkennen, dass  $\alpha$ -Fluorstyrol (**55**) eine ähnliche Reaktivität besitzt wie das unsubstituierte Styrol (**53**). Dies ist leicht verständlich, da die Hammett-Konstante ( $\sigma^+$ ) des Fluors nur unwesentlich von Null abweicht ( $\sigma^+ = -0.07$ ). Dahingegen ist das  $\alpha$ -Chlorstyrol (**59**) viel weniger nukleophil.

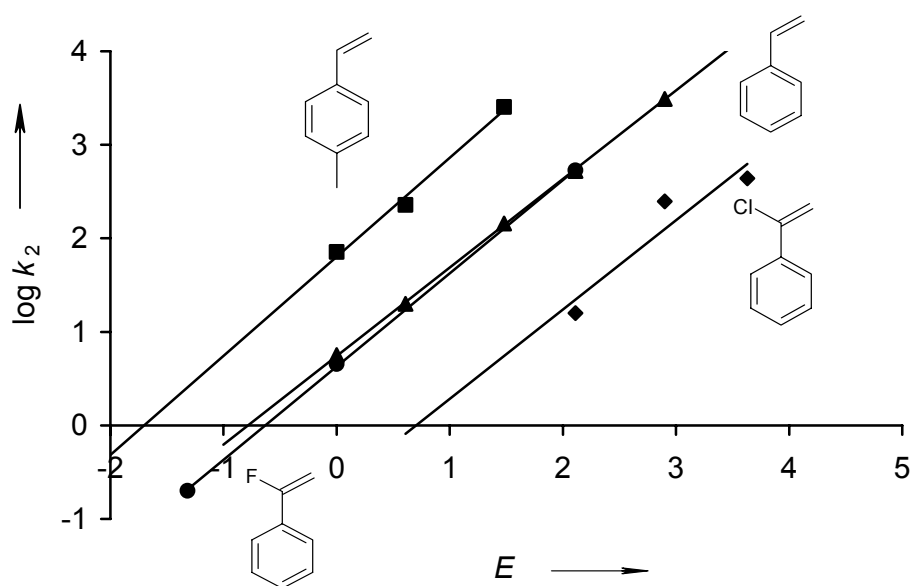


Abbildung 4.13: Auftragung der Geschwindigkeitskonstanten der Styrol-Derivate gegen die Elektrophilie-Parameter der vermessenen Benzhydryl-Kationen 1.

## 4.6 Übersicht

Die neuen chlorierten Benzhydryl-Kationen **1** konnten mit einigen Arenen und Alkenen vermessen und somit an die bereits bestehenden Systeme angeschlossen werden. Dadurch hat sich die Elektrophilieskala zu reaktiveren Systemen um ca. vier Größenordnungen erweitert, obwohl hier zwei Einschränkungen zu machen sind. Die neuen Systeme sollten nicht als Referenzsysteme bewertet werden, da mindestens ein oder vielleicht auch alle chlorierten Benzhydryl-Derivate Hautkrankheiten auslösen und deren weitere Wirkung auf den menschlichen Körper nicht bekannt ist. Außerdem müssten zur vollständigen Aufnahme der Systeme zum Referenzbasissatz Nucleophile gesucht werden, deren *N*-Parameter im Bereich von minus drei bis minus fünf liegen, um eine bessere Überlappung der Korrelationen zu gewährleisten. Die neuen Systeme sind in Abbildung 4.14 zum bestehenden Basissatz zugefügt.

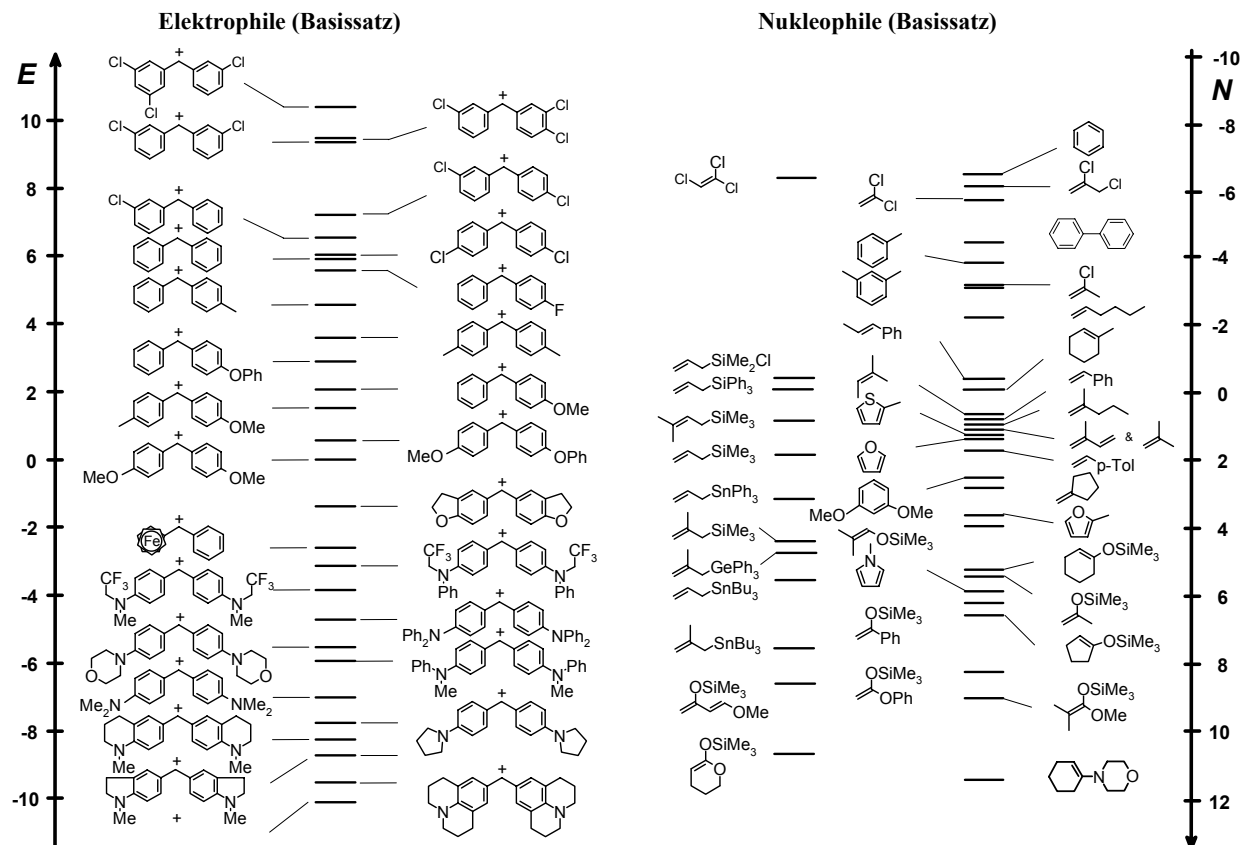


Abbildung 4.14: Erweiterung der Basissätze.

#### 4.7 Korrelation zwischen $E$ -Parameter und Hammett-Konstanten

Eine Auftragung der Summe der Hammett-Parameter  $\Sigma\sigma^+$  gegen die Elektrophilie-Parameter der Benzhydrylium-Ionen **1** zeigt eine gute Korrelation (Abbildung 4.15). Auch wenn bekannt ist, dass in unsymmetrisch substituierten Benzhydrylen der Verdrehungswinkel der beiden Aromaten unterschiedlich ist,<sup>[54]</sup> können die neuen (unsymmetrischen) Systeme mit den bereits bekannten Referenzsystemen unter Inkaufnahme einer schlechteren Korrelation aufgetragen werden. Da keine  $\sigma_m^+$ -Parameter für den Chlorsubstituenten zur Verfügung standen, wurden die  $\sigma_m$ -Parameter für diese gewählt.<sup>[53]</sup>

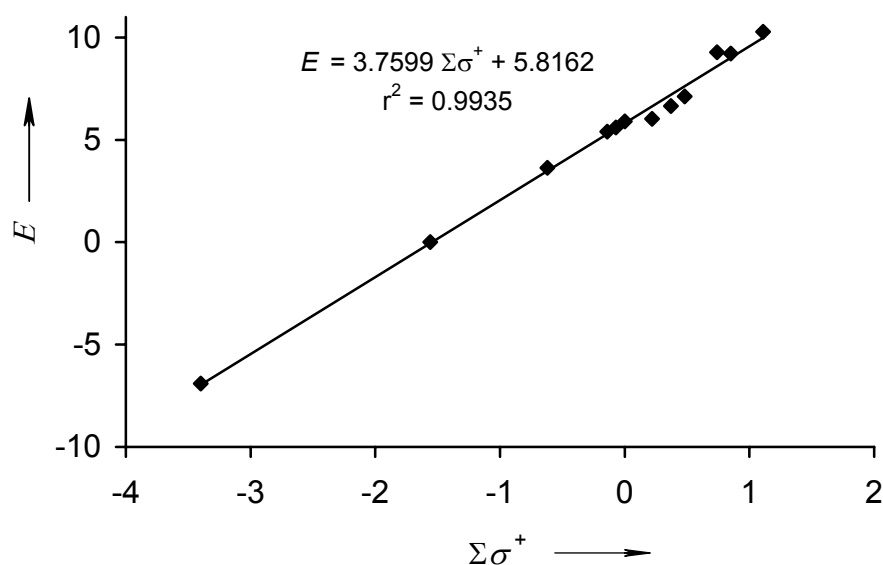


Abbildung 4.15: Korrelation der Hammett-Parameter gegen die Elektrophilie-Parameter  $E$  der dazugehörenden Benzhydrylium-Ionen **1**.

Die Auftragung (Abbildung 4.15) zeigt eine gute Korrelation ( $E = 3.7599 \Sigma\sigma^+ + 5.8162$ ;  $r^2 = 0.9935$ ,  $n = 12$ ), daher scheint die Wahl der Festlegung des Elektrophilie-Parameters des 3,3'-Dichlorbenzhydryl-Kations (**1s**) durch die quantenchemisch ermittelten Methylaffinitäten gerechtfertigt.

## 4.8 Vergleich der Elektrophilie mit der Elektrofugie

Wie in Kapitel 4.4.1 schon beschrieben, fand H. Mayr bereits einen umgekehrt proportionalen Zusammenhang zwischen der Elektrophilie und der Elektrofugie (siehe Kapitel 3). Durch die neu ermittelten Elektrophilie-Parameter der chlorierten Benzhydryl-Kationen **1** kann diese Korrelation verlängert werden (Abbildung 4.16).

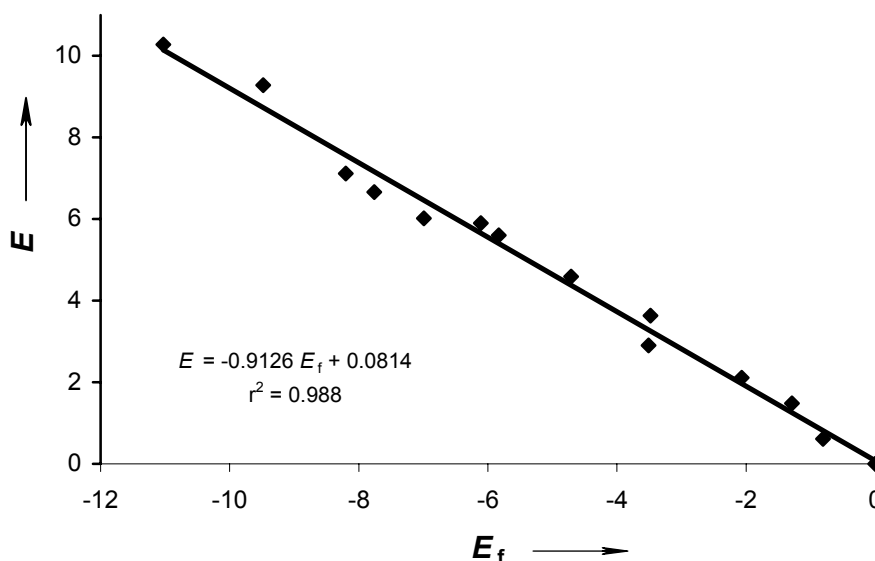


Abbildung 4.16: Auftragung der Elektrophilie-Parameter  $E$  gegen die Elektrofugie-Parameter  $E_f$  der Benzhydryl-Kationen **1**.

Die Korrelation in Abbildung 4.16 (Gleichung 4.7) ist nur von mäßiger Qualität, jedoch kann man weiterhin eine umgekehrt proportionale Beziehung zwischen der Reaktivität von Kationen und dem Bestreben einer Verbindung, bei einem Bindungsbruch als Abgangsgruppe zu fungieren, die das Elektronenpaar nicht übernimmt, annehmen.

Auch wenn die Steigung gegenüber Gleichung 4.5 etwas verändert wurde, bestätigt auch diese Korrelation die vorher getroffene Wahl des  $E$ -Parameter des 3,3'-Dichlorbenzhydrylium-Ions (**1s**) zu  $E = 9.28$ .

$$E = -0.91 E_f + 0.08 \quad (4.7)$$

$$E = -0.98 E_f + 0.04 \quad (4.5)$$

#### 4.9 Korrelation zwischen $E$ -Parameter und thermodynamische Daten

Eine Auftragung aller auf diese Weise erhaltenen  $E$ -Parameter gegen die von T. Singer<sup>[52]</sup> berechneten freien Reaktionsenthalpien der Methylanionen mit den jeweiligen Benzhydrylium-Ionen **1** (Schema 4.13) wird in Abbildung 4.17 gezeigt.

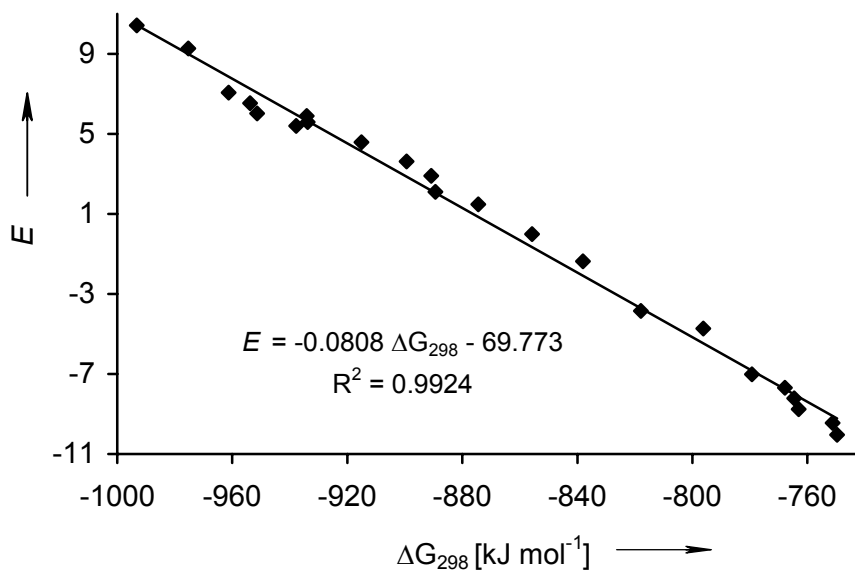


Abbildung 4.17: Korrelation zwischen den  $E$ -Parametern und theoretisch berechneten Reaktionsenthalpien der Reaktionen zwischen Diarylcarbeniumionen **1** und dem Methylanion.

Das gute Bestimmtheitsmaß der Korrelation ( $r^2 = 0.9924$ ) aus Abbildung 4.17, die fast 22 Größenordnungen der Elektrophilie-Parameter einschließt, liefert die Bestätigung für die Wahl der Festlegung des  $E$ -Parameters.

## 5. Darstellung der Benzhydryl-Derivate

### 5.1 Allgemeines

#### Instrumentelle Analytik

Die  $^1\text{H}$ -NMR Spektren wurden mit den Geräten Varian Mercury 200 (200 MHz), Bruker ARX 300 (300 MHz) und Varian VXR 400 (400 MHz) aufgenommen. Die Standardisierung erfolgte gegen internes Tetramethylsilan ( $\delta = 0.00$ ). Die  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektroskopie wurde mit den Spektrometern Bruker ARX 300 (75.5 MHz) oder Varian VXR 400 (100.5 MHz) durchgeführt, wobei als interner Standard Deuteriochloroform ( $\delta = 77.0$ ) verwendet wurde. Kopplungskonstanten sind in Hertz (Hz) angegeben. Die Ermittlung der Multiplizität erfolgte nach dem DEPT135-Verfahren. Hierbei wurden die folgenden Abkürzungen verwendet: s (Singulett), bs (breites Singulett), d (Dublett), t (Triplet), q (Quartett), m (Multipllett). Die Signalzuordnung wurde in einigen Fällen durch  $^1\text{H}, ^1\text{H}$ - sowie  $^1\text{H}, ^{13}\text{C}$ - Korrelations-experimente unterstützt; die Ergebnisse sind in den entsprechenden Zuordnungen enthalten.

Die Massenspektren wurden mit dem Gaschromatographen/Massenspektrometer der Firma Agilent angefertigt (Agilent 5973 MSD, HP-5MS-Kapillarsäule von Agilent Technologies, Länge 30 m. Durchmesser 0.25 mm, Flussrate 1.0 mL/min, Injektor, Split (20 mL/min), Trägergas He, Quadrupol-Massenspektrometer). Die Retentionszeiten sowie die Temperaturprogramme (Tabelle 5.1) (in Klammern nach der Retentionszeit  $t_R$ ) sind in den jeweiligen Präparationsvorschriften enthalten.

Tabelle 5.1: Temperaturprogramme des GC-MS der Firma Agilent.

Methode	Ofenprogramm	Massenbereich
40	40 °C (3) – 25 °C /min → 150 °C – 50 °C/min → 250 °C (8)	35-400 u
50A	50 °C (2) – 10 °C /min → 180 °C – 50 °C/min → 250 °C (8)	50-450 u
70-1	70 °C (2) – 25 °C /min → 150 °C – 50 °C/min → 250 °C (12)	50-500 u
70-1LM	70 °C (2) – 25 °C /min → 150 °C – 50 °C/min → 250 °C (18)	50-550 u

Die Elementaranalysen wurden im Mikroanalytischen Laboratorium des Departments Chemie und Biochemie der Ludwig-Maximilians-Universität München mit einem ELEMENTAR vario EL angefertigt.

Die Schmelzpunkte wurden an in offenen Glaskapillaren befindlichen Proben mit einem Schmelzpunktbestimmungsgerät der Firma Büchi Typ B-450 ermittelt und sind unkorrigiert.

### **Weitere Geräte**

Zur Destillation kleinerer Substanzmengen und für Destillationen im Hochvakuum wurde die Kugelrohr-Destillationsapparatur GKR-50 der Firma Büchi verwendet. Die in diesen Fällen angegebenen Siedepunkte entsprechen der Temperatur des Kugelofens.

### **Chromatographie**

Dünnschichtchromatographie wurde auf DC-Alufolien Kieselgel 60 F<sub>254</sub> oder Aluminiumoxid 60 F<sub>254</sub> neutral (Typ E) der Firma Merck angefertigt. Für die Säulenchromatographie wurde Kieselgel 60 (63-200 µm) der Firma Merck eingesetzt.

Die Säulenchromatographie wurde teilweise mit einer Büchi-Sepacore-Anlage, bestehend aus: Büchi-Pump Manager C-615, zwei Büchi-Pumpen C-605, Büchi-Fractions-Collector C-660 und Büchi-UV-Photometer C-635, durchgeführt. Die entstandenen UV-Spektren wurden mit der Software Sepacore Record 1.0 aufgenommen.

### **Kinetische Apparaturen**

#### **Leitfähigkeitsmessungen mit dem Gerät Tacussel CD 810**

Mit dem Konduktometer der Firma Tacussel CD 810 und mit einer Platin-Elektrode WTW LTA 1/NS<sup>[41]</sup> können zeitliche Änderungen der Leitfähigkeit verfolgt werden. Dieses Gerät mit der Software „meM-AD-Data Acquisition“ (von Dr. Bernhard Kempf) ermöglicht es, alle 50 ms einen Messpunkt aufzunehmen und damit auch sehr schnelle Reaktionen zu untersuchen. Dabei werden die frisch destillierten Lösungsmittel in einem ausgeheizten Dreihalskolben mit der Pt-Elektrode vorgelegt. Der Kolben wird mit einem Magnetrührstäbchen ausgestattet und mindestens 5 Minuten auf die gewünschte Temperatur ( $\pm 0.1^\circ\text{C}$ ) in einem Thermostaten eingestellt. In der Regel werden in ca. 30 mL Lösungsmittel 100 µL einer 0.5 M Stammlösung des Benzhydrylderivats in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> zugespritzt. Die meisten solvolytischen Messungen werden bei 25 °C durchgeführt. Langsamere Messungen werden bei mindestens drei unterschiedlichen höheren Temperaturen, schnellere Messungen bei mindestens drei unterschiedlichen niedrigeren Temperaturen durchgeführt und die Geschwindigkeitskonstanten auf 25 °C extrapoliert.



## UV-Vis-Spektroskopie mit einer Kombination aus Geräten der Firmen Schölly und J&M

Bei Messungen mit dem UV-Vis-Spektrometer der Firma Schölly erfolgt die Ermittlung der Geschwindigkeitskonstanten durch ein photometrisches Verfahren, das von Schneider<sup>[41]</sup> beschrieben wird. Dabei wird in einem bestimmten Wellenlängenbereich mit der spektralen Breite von ca. 10 nm die Abnahme der Absorption verfolgt. Der Wellenlängenbereich wird durch entsprechende Filter in der Messapparatur vor der Messung festgelegt. Da die Sonde in Sackröhrchen in den Messkolben eingeführt wird sodass sie keinen direkten Kontakt zur Lösung hat, kann mit diesem Aufbau absolut feuchtigkeits- und luftfrei gearbeitet werden.

Das UV-Vis-Spektrometer der Firma J&M kann im Gegensatz zum oben beschriebenen Gerät der Firma Schölly mit einem Diodenarray-Spektrometer den gesamten Wellenlängenbereich von  $\lambda = 200\text{--}1000$  nm abdecken. Die Quarztauchsonde 661.502-QX der Firma Hellma taucht in die zu messende Lösung ein. Da die Quarzsonde nicht im Vakuum ausgeheizt werden kann, kann deshalb kein absoluter Feuchtigkeitsausschluss gewährleistet werden.

Eine Kombination (Abbildung 5.1) beider Geräte liefert optimale Bedingungen zur Durchführung von kinetischen Messungen, die absoluten Feuchtigkeitsausschluss benötigen und bei denen der komplette Absorptionsverlauf beobachtet werden soll.

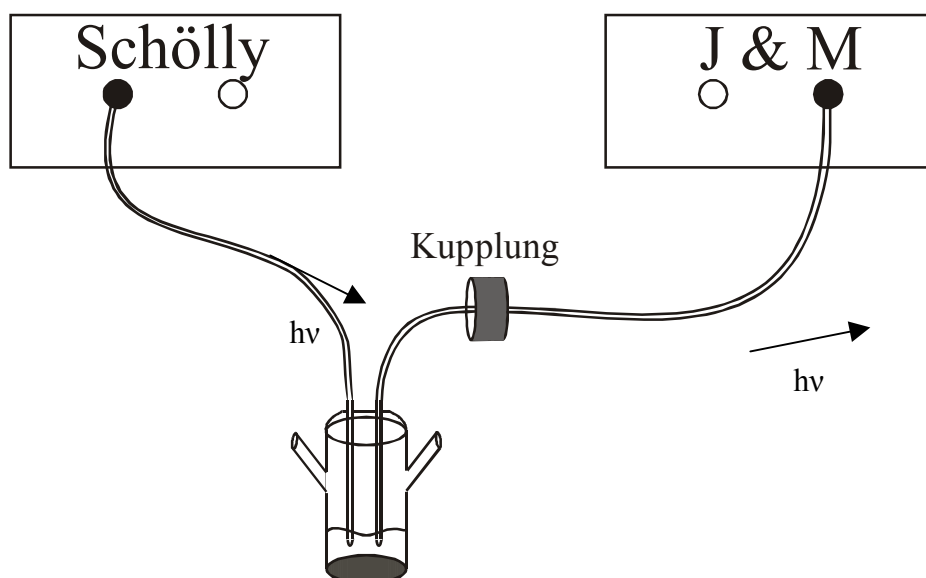


Abbildung 5.1: Die Lichtquelle des Schölly-Spektrometers wird mit der entsprechenden Sonde über eine Kupplung mit dem J&M-Spektrometer verbunden.

### Reagenzien und Lösungsmittel

#### *Lösungsmittel:*

Für die kinetischen Messungen eingesetztes Dichlormethan (Merck, p.a.) wurde zur Entfernung des Stabilisators drei Tage über konz. Schwefelsäure gerührt, dann mit Wasser, wässriger NaHCO<sub>3</sub>-Lsg. und erneut mit Wasser gewaschen, über CaCl<sub>2</sub> vorgetrocknet und vor Gebrauch frisch von CaH<sub>2</sub> abdestilliert.

Das für präparative Umsetzungen eingesetzte Dichlormethan wurde über Phosphorpentoxid getrocknet und zur Entfernung von Säurespuren vor Gebrauch frisch von CaH<sub>2</sub> abdestilliert.

Diethylether, Tetrahydrofuran und Pentan wurden über KOH vorgetrocknet und frisch über Na/Benzophenon abdestilliert.

Aceton wurde von Drierite (CaSO<sub>4</sub>) der Firma Aldrich abdestilliert. Ethanol wurde durch Erhitzen unter Rückfluss und Destillation über Natriumethanolat und Phthalsäurediethylester getrocknet. 2,2,2-Trifluorethanol (Acros, 99.8 %, H<sub>2</sub>O < 0.1 %) wurde von K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> und Drierite (CaSO<sub>4</sub>) der Firma Aldrich abdestilliert. 1,1,1,3,3,3-Hexafluor-propan-2-ol (Apollo Scientific Ltd., 99 %) wurde zur Entfernung von Säurespuren und Wasser frisch von NaHCO<sub>3</sub> und Drierite (CaSO<sub>4</sub>) abdestilliert.

Deuteriochloroform (Cambridge Isotope Laboratories, Inc., 99.8 %) wurde zur Entfernung von Säurespuren über Nacht mit frisch im Hochvakuum ausgeheiztem Aluminiumoxid (Fluka) gerührt und dann mit Molsieb 4 Å versetzt. Aceton (Fluka, p. a. > 99.5 %) wurde mindestens zwei Tage über K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> gerührt, abdestilliert und unter Stickstoffatmosphäre aufbewahrt.

Für wässrige Lösungsmittelgemische wurde destilliertes Wasser verwendet, welches durch ein Milli-Q Reinigungssystem gereinigt wurde.

#### *Folgende Chemikalien wurden käuflich erworben und nach Reinigung eingesetzt:*

Diphenylmethylchlorid (**31**) (Aldrich, 98 %), Diphenylmethylbromid (**41**) (Merck, z. Synth., > 98 %), Benzol (**38**) (Acros, 99 %), Toluol (**39**) (Merck, z. Synth.), 1,1-Dichlorethen (**41**) (Acros, 99.9 %), *m*-Xylol (**43**) (Fluka, p. a., Standard für GC), Biphenyl (**44**) (Aldrich, purum), 1-Hexen (**45**) (Fluka, ≥ 99.8 %), 2-Chlorpropen (**46**) (Acros, 98 %), 2,3-Dichlorpropen (**47**) (Acros, ≥ 80 %), 1,1,2-Trichlorethen (**48**) (Acros, ACS-Reagenz), 1,1,2,2-Tetrachlor-ethen (**49**) (Acros, 99 %)

#### *Folgende Chemikalien wurden käuflich erworben und ohne weitere Reinigung eingesetzt:*

Bis(4-chlorphenyl)methanol (**2o**) (Acros, 98 %), 3-Chlorbenzaldehyd (**7**) (Aldrich, 97 %), Brombenzol (**8a**) (Merck, z. Synth.), 1-Brom-4-chlorbenzol (**8b**) (Acros, 99+ %), 1-Brom-3-

chlorbenzol (**8c**) (Aldrich, 99 %), 1-Brom-3,5-dichlorbenzol (**8d**) (Aldrich, 98 %), 1-Brom-3,4-dichlorbenzol (**8e**) (Aldrich, 99 %), Ameisensäureethylester (Ethylformiat) (**10**) (Merck, z. Synth.), Thionylchlorid (**11**) (Merck, z. Synth.), Phosphortribromid (**12**) (Aldrich, 99 %), Silber *para*-Toluolsulfonat (**13**) (Aldrich,  $\geq 99$  %), *para*-Toluolsulfonylchlorid (**14**) (Acros, 99+ %), *para*-Toluolsulfonsäure (**15**) (Aldrich  $\geq 99$  %), Methansulfonsäure (**17**) (Acros, 99 %), Styrol (**53**) (Merck, z. Synth.), *N*-Bromsuccinimid (**56**) (Fluka, Purum), Triethylamintrihydrofluorid (**57**) (Apollo, 97 %), Acetophenon (**60**) (Aldrich, z. Synth.), Phosphorpentoxid (**61**) (Acros, 98%), Silberoxid (**62**) (Aldrich,  $\geq 99$  %).

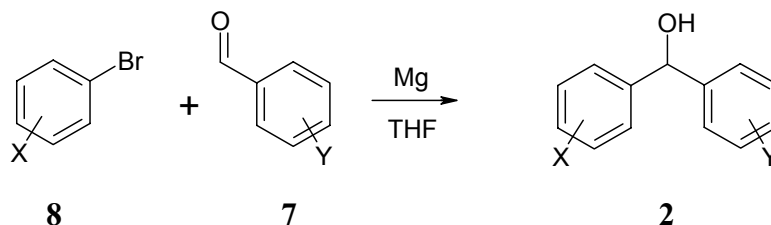
*Folgende Chemikalien wurden aus Arbeitskreisbeständen entnommen oder nach Literaturvorschriften synthetisiert:*

Bis(4-methoxyphenyl)methylchlorid (**3a**)<sup>[12]</sup>, 4-Methoxyphenyl(phenyl)methylchlorid (**3d**)<sup>[12]</sup>, 4-Phenoxyphenyl(phenyl)methylchlorid (**3f**)<sup>[12]</sup>, Bis(4-methylphenyl)methylchlorid (**3e**)<sup>[12]</sup>, Bis(4-chlorphenyl)methylchlorid (**3o**)<sup>[12]</sup>, Bis(4-fluorphenyl)methylchlorid (**3w**)<sup>[12]</sup>, Bis(2,3-dihydrobenzofuran-5-yl)methylchlorid (**3x**)<sup>[12]</sup>, Diphenylmethyltosylat (**5l**)<sup>[98]</sup>.

## 5.2 Darstellung der (poly-)chlorierten Benzhydrole 2

Allgemeine Arbeitsvorschrift 1 (AAV-1) zur Synthese der (poly-)chlorierten Benzhydrole (2)

Schema 5.1



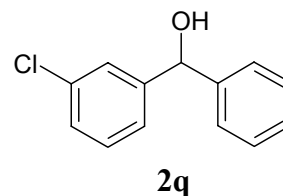
In einem ausgeheizten und mit Stickstoff gespülten Dreihalskolben, ausgestattet mit einem Rückflusskühler und zwei Tropftrichtern, wurde Magnesium, das mit Iod bei 75 °C aktiviert wurde, mit THF (über Natrium getrocknet) überschichtet. Eine Lösung des jeweiligen Brombenzols (8) in THF wurde langsam zum Magnesium getropft, um die Lösung am Sieden zu halten. Nachdem die Reaktion beendet war, wurde eine Lösung des benötigten Benzaldehyds (7) in THF zugetropft und zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösung wurde mit einer 0.5 M Ammoniumchlorid-Lösung hydrolysiert und dreimal mit Diethylether extrahiert. Nach dem Trocknen mit MgSO<sub>4</sub> wurde das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt.

Rohprodukte, die durch das entsprechende Benzophenon (9) verunreinigt waren, wurden mit Natriumborhydrid in Ethanol für 12 h bei RT gerührt. Die Lösung wurde im Anschluss mit einer 0.02 M Salzsäure hydrolysiert und 5 mal mit je 50 mL Dichlormethan extrahiert. Die kombinierten organischen Phasen wurden getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum verdampft.

### 3-Chlorbenzhydrol (2q)

Nach der AAV-1 wurde 2q aus 3.70 g (154 mmol) Magnesium, 22.9 g (146 mmol) Brombenzol (8a) und 20.5 g (146 mmol) 3-Chlorbenzaldehyd (7) erhalten. Die Reduktion wurde mit 2.3 g (60 mmol) Natriumborhydrid in 200 ml Ethanol durchgeführt. Das Rohprodukt wurde im Vakuum destillativ gereinigt (118-120 °C/3.6 × 10<sup>-5</sup> mbar) und ergab ein farbloses Öl (27.5 g, 86 %), aus welchem nach mehreren Stunden 2q kristallisierte; Smp. 37-39 °C.

$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 2.23$  (bs, 1 H, OH),  
5.71 (s, 1 H,  $\text{CHOH}$ ), 7.15–7.32 (m, 9 H, Ar);



$^{13}\text{C-NMR}$  (75.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 75.7$  (d,  $\text{CHOH}$ ),  
124.6 (d), 126.6 (d), 127.6 (d), 127.9 (d), 128.7 (d),  
129.7 (d), 134.4 (s), 143.2 (s), 145.7 (s);

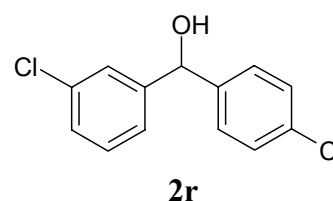
GC-MS (EI, 70 eV) ( $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{ClO}$ ):  $t_{\text{R}} = 8.66$  min (70-1);  $m/z$  (%) = 77 (47) [ $\text{Ar}^+$ ], 105 (100),  
139 (41), 165 (19) [ $\text{M}^+ - \text{Cl} - \text{H}_2\text{O}$ ], 183 (10) [ $\text{M}^+ - \text{Cl}$ ], 218/220 (32/10) [ $\text{M}^+$ ].

Die spektroskopischen Daten stimmen mit den in der Literatur gefundenen Werten ( $^1\text{H-NMR}$ ,  $^{13}\text{C-NMR}$ ) überein.<sup>[99]</sup>

### 3,4'-Dichlorbenzhydrol (2r)

Nach der AAV-1 wurde **2r** aus 2.70 g (110 mmol) Magnesium, 19.2 g (100 mmol) 1-Brom-4-chlorbenzol (**8b**) und 14.1 g (100 mmol) 3-Chlorbenzaldehyd (**7**) erhalten. Das Rohprodukt wurde im Vakuum destillativ gereinigt (200-204 °C/1.0 × 10<sup>-2</sup> mbar) und **2r** konnte als farbloses Öl erhalten werden (17.8 g, 70 %).

$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 2.96$  (bs, 1 H, OH),  
5.61 (s, 1 H,  $\text{CHOH}$ ), 7.10–7.26 (m, 8 H, Ar);



$^{13}\text{C-NMR}$  (75.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 74.8$  (d,  $\text{CHOH}$ ),  
124.5 (d), 126.4 (d), 127.8 (d), 128.7 (d), 129.8 (d),  
133.5 (s), 134.4 (s), 141.4 (s), 145.2 (s).

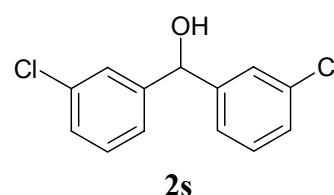
GC-MS (EI, 70 eV) ( $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{Cl}_2\text{O}$ ):  $t_{\text{R}} = 9.62$  min (70-1);  $m/z$  (%) = 139/141 (100/32) [ $(m\text{-ClC}_6\text{H}_4)\text{CO}^+$ ], 165 (8), 199/201 (6/2) [ $\text{M}^+ - \text{Cl} - \text{H}_2\text{O}$ ], 217/219 (15/5) [ $\text{M}^+ - \text{Cl}$ ], 252/254/256 (18/12/2) [ $\text{M}^+$ ].

### 3,3'-Dichlorbenzhydrol (2s)

Nach der AAV-1 wurde **2s** aus 1.34 g (55.1 mmol) Magnesium, 9.60 g (50.0 mmol) 1-Brom-3-chlorbenzol (**8c**) und 7.01 g (50.0 mmol) 3-Chlorbenzaldehyd (**7**) erhalten. Die Reduktion wurde mit 0.80 g (20.1 mmol) Natriumborhydrid in 80 ml Ethanol durchgeführt. Das Rohprodukt wurde im Vakuum destillativ gereinigt (147-149 °C/2.3 × 10<sup>-5</sup> mbar) und lieferte **2s** als farbloses Öl (10.1 g, 80 %).

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.41 (bs, 1 H, OH), 5.73 (s, 1 H, CHOH), 7.18–7.36 (m, 8 H, Ar);

<sup>13</sup>C-NMR (75.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 75.0 (d, CHOH), 124.6 (d), 126.6 (d), 127.7 (d), 129.9 (d), 134.5 (s), 145.1 (s);



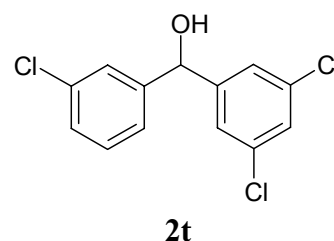
GC-MS (EI, 70 eV) (C<sub>13</sub>H<sub>10</sub>Cl<sub>2</sub>O): t<sub>R</sub> = 9.55 min (70-1); m/z (%) = 105 (10), 139/141 (100/32) [(*m*-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)CO<sup>+</sup>], 215/217 (6/2) [M<sup>+</sup>-Cl-H<sub>2</sub>], 250/252/254 (32/20/5) [M<sup>+</sup>-H<sub>2</sub>].

### 3,3',5-Trichlorbenzhydrol (2t)

Nach der AAV-1 wurde **2t** aus 2.67 g (110 mmol) Magnesium, 23.1 g (102 mmol) 1-Brom-3,5-dichlorbenzol (**8d**) und 14.1 g (100 mmol) 3-Chlorbenzaldehyd (**7**) erhalten. Das Rohprodukt wurde im Vakuum destillativ gereinigt (175-180 °C/2.1 × 10<sup>-5</sup> mbar) und der Alkohol **2t** konnte als farbloses Öl (25.1 g, 87 %) isoliert werden.

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.48 (bs, 1 H, OH), 5.68 (s, 1 H, CHOH), 7.19–7.34 (m, 7 H, Ar);

<sup>13</sup>C-NMR (75.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 74.6 (d, CHOH), 124.7 (d), 124.9 (2d), 126.6 (d), 127.9 (d), 128.4 (d), 130.1 (d), 134.8 (s), 135.2 (2s), 144.4 (s), 146.3 (s);



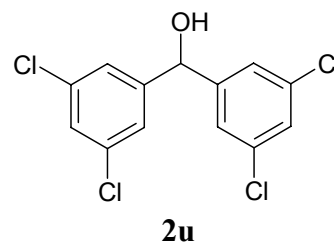
GC-MS (EI, 70 eV) ( $C_{13}H_9Cl_3O$ ):  $t_R = 10.62$  min (70-1);  $m/z$  (%) = 139/141(100/32) [ $(m-ClC_6H_4)CO^+$ ], 173/175/177 (60/38/6) [ $(m-Cl_2C_6H_3)CO^+$ ], 199/201 (10/3), 233/235/237 (7/4/1) [ $M^+-Cl-H_2O$ ], 251/253/255 (24/15/2) [ $M^+-Cl$ ], 286/288/290/292 (29/27/9/1) [ $M^+$ ].

### 3,3',5,5'-Tetrachlorbenzhydrol (**2u**)

In einem ausgeheizten und mit Stickstoff gespülten Dreihalskolben, ausgestattet mit einem Rückflusskühler und zwei Tropftrichtern, wurde Magnesium, das mit Iod bei 75 °C aktiviert wurde, mit THF (über Natrium getrocknet) überschichtet. 9.90 g (44.0 mmol) 1-Brom-3,5-dichlorbenzol (**8d**), gelöst in 50 mL THF, wurde langsam zum Magnesium getropft, um die Lösung am Sieden zu halten. Nachdem die Reaktion beendet war, wurden 1.30 g (17.8 mmol) Ethylformiat (**10**), gelöst in 20 mL THF, zugetropft und zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösung wurde mit 100 mL einer 0.5 M Ammoniumchlorid-Lösung hydrolysiert und mit 50 mL Diethylether, sowie dreimal mit je 75 ml Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über  $MgSO_4$  getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Kristallisation des Rohproduktes aus kaltem Dichlormethan lieferte 2.0 g (35 %) des analysenreinen Alkohols **2u** als farblose Kristalle; Smp. 131°C.

$^1H$ -NMR (300 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta = 2.40$  (bs, 1 H, OH),  
5.68 (bs, 1 H, CHOH), 7.23–7.30 (m, 6 H, Ar);

$^{13}C$ -NMR (75.5 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta = 74.1$  (d, CHOH),  
124.9 (d), 128.3 (d), 135.4 (s), 145.7 (s);



GC-MS (EI, 70 eV) ( $C_{13}H_8Cl_4O$ ):  $t_R = 12.00$  min (70-1LM);  $m/z$  (%) = 75 (16) [ $Ar^{2+}$ ], 147/149/151 (32/20/3) [ $(m-Cl_2C_6H_3)^+$ ], 173/175/177 (100/64/10) [ $(m-Cl_2C_6H_3)CO^+$ ], 197/199 (3/1) [ $M^+-Cl_3-H_2O$ ], 233/235/237 (5/3/0.5), 267/269/271/272 (4/4/1/0.1) [ $M^+-Cl-H_2O$ ], 285/287/289/281 (11/11/3/0.3) [ $M^+-Cl$ ], 320/322/324/326/328 (14/18/9/2/0.1) [ $M^+$ ];

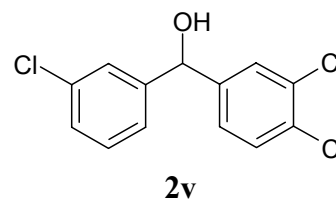
$C_{13}H_8Cl_4O$  (218.69): Ber. C 48.49, H 2.50, Cl 44.04; Gef. C 48.22, H 2.74, Cl 43.77.

### 3,3',4'-Trichlorbenzhydrol (2v)

Nach der AAV-1 wurde **2v** aus 0.80 g (32.9 mmol) Magnesium, 6.80 g (30.0 mmol) 1-Brom-3,4-dichlorbenzol (**8e**) und 4.20 g (30.0 mmol) 3-Chlorbenzaldehyd (**7**) erhalten. Das Rohprodukt wurde im Vakuum destillativ gereinigt (170-176 °C/1.0 × 10<sup>-5</sup> mbar) und lieferte **2v** als farblose Kristalle (4.32 g, 50 %; Smp. 47 °C).

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.33 (bs, 1 H, OH),  
5.71 (s, 1 H, CHOH), 7.14–7.46 (m, 7 H, Ar);

<sup>13</sup>C-NMR (75.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 74.5 (d, CHOH),  
124.6 (d), 125.8 (d), 126.6 (d), 128.2 (d), 128.4 (d),  
130.0 (d), 130.6 (d), 131.8 (s), 132.7 (s), 134.7 (s),  
143.2 (s), 144.7 (s);



GC-MS (EI, 70 eV) (C<sub>13</sub>H<sub>9</sub>Cl<sub>3</sub>O): t<sub>R</sub> = 11.05 min (70-1LM); m/z (%) = 139/141 (100/32) [(*m*-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)CO<sup>+</sup>], 173/175/177 (47/39/10) [(*m*-Cl<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)CO<sup>+</sup>], 199/201 (9/3), 233/235/237 (5/4/1) [M<sup>+</sup>-Cl-H<sub>2</sub>O], 251/253/255 (15/10/1) [M<sup>+</sup>-Cl], 286/288/290/292 (17/16/5/0.7) [M<sup>+</sup>].

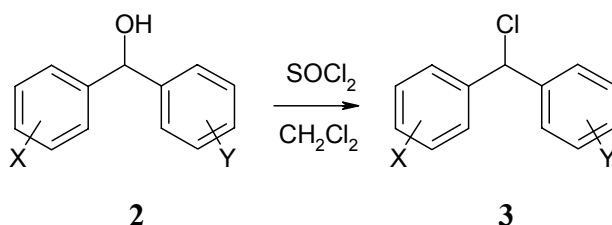
C<sub>13</sub>H<sub>9</sub>Cl<sub>3</sub>O (287.58): Ber. C 54.30, H 3.15, Cl 36.98; Gef. C 54.16, H 3.18, Cl 36.54.



### 5.3 Darstellung der (poly-)chlorierten Benzhydrylchloride 3

Allgemeine Arbeitsvorschrift 2 (AAV-2) zur Synthese der (poly-)chlorierten Benzhydrylchloride

#### Schema 5.2



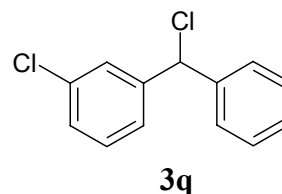
In einem Rundkolben wird das substituierte Benzhydrol (**2**) in Dichlormethan bei 0 °C vorgelegt. Über einen Tropftrichter mit Druckausgleich wird im Überschuss eine Lösung von Thionylchlorid in Dichlormethan zugetropft. Nach zwei Stunden wurde das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt und übriges Thionylchlorid bei 60 °C/1.0 × 10<sup>-2</sup> mbar im Vakuum entfernt.

#### 3-Chlorbenzhydrylchlorid (3q)

Nach der AAV-2 wurde **3q** aus 9.5 g (43 mmol) 3-Chlorbenzhydrol (**2q**), gelöst in 75 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, und 7.1 g (60 mmol) SOCl<sub>2</sub>, gelöst in 10 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, erhalten. Das Rohprodukt wurde im Vakuum destillativ gereinigt (118-120 °C/2.0 × 10<sup>-5</sup> mbar), das Chlorid **3q** konnte als farbloses Öl (8.84 g, 86 %) analysenrein erhalten werden.

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 6.06 (s, 1 H, CHCl),  
7.25–7.41 (m, 9 H, Ar);

<sup>13</sup>C-NMR (75.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 63.3 (d, CHCl),  
125.9 (d), 127.7 (d), 127.9 (d), 128.2 (d), 128.3 (d),  
128.7 (d), 129.8 (d), 134.4 (s), 140.4 (s), 143.0 (s);



## 5. Darstellung der Benzhydryl-Derivate

---

GC-MS (EI, 70 eV) ( $C_{13}H_{10}Cl_2$ ):  $t_R = 8.51$  min (70-1);  $m/z$  (%) = 82 (19), 139 (5), 165 (60) [ $M^+-(Cl)_2$ ], 201/203 (100/32) [ $M^+-Cl$ ], 236/238/240 (4/2/0.4) [ $M^+$ ];

$C_{13}H_{10}Cl_2$  (237.13): Ber C 65.85, H 4.25, Cl 29.90; Gef. C 66.32, H 4.56, Cl 28.87.

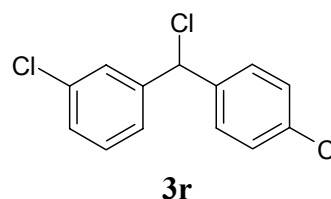
Die spektroskopischen Daten stimmen mit den in der Literatur gefundenen Werten ( $^1H$ -NMR,  $^{13}C$ -NMR) überein.<sup>[100]</sup>

### 3,4'-Dichlorbenzhydrylchlorid (3r)

Nach der AAV-2 wurde **3r** aus 2.6 g (10 mmol) 3,4'-Dichlorbenzhydrol (**2r**), gelöst in 25 mL  $CH_2Cl_2$ , und 4.8 g (40 mmol)  $SOCl_2$ , gelöst in 10 mL  $CH_2Cl_2$ , erhalten. Das Rohprodukt wurde im Vakuum destillativ gereinigt (115-120 °C/ $2.0 \times 10^{-5}$  mbar) und lieferte das Chlorid **3r** als farbloses Öl (2.5 g, 91 %).

$^1H$ -NMR (300 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta = 6.02$  (s, 1 H,  $CHCl$ ),  
7.24–7.38 (m, 8 H, Ar);

$^{13}C$ -NMR (75.5 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta = 62.4$  (d,  $CHCl$ ),  
125.8 (d), 127.8 (d), 128.4 (d), 128.9 (d), 129.1 (d),  
129.9 (d), 134.3 (s), 134.6 (s), 138.9 (s), 142.5 (s).

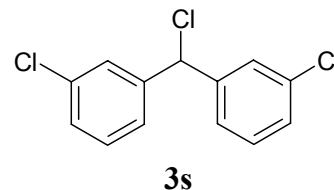


GC-MS (EI, 70 eV) ( $C_{13}H_9Cl_3$ ):  $t_R = 9.39$  min (70-1);  $m/z$  (%) = 82 (12), 99 (8), 165 (71) [ $M^+-(Cl)_3$ ], 200/202 (12/4) [ $M^+-(Cl)_2$ ], 235/237/239 (100/64/10) [ $M^+-Cl$ ], 270/272/274/276 (5/5/2/0.1) [ $M^+$ ].

### 3,3'-Dichlorbenzhydrylchlorid (3s)

Nach der AAV-2 wurde **3s** aus 11.9 g (47.0 mmol) 3,3'-Dichlorbenzhydrol (**2s**), gelöst in 75 mL  $CH_2Cl_2$ , und 14.5 g (122 mmol)  $SOCl_2$ , gelöst in 25 mL  $CH_2Cl_2$ , erhalten. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch gereinigt (Kieselgel, Pentan/Diethylether = 100/1,  $R_f = 0.67$ ) und ergab das Chlorid **3s** als farbloses Öl (8.5 g, 67 %).

$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 5.99$  (s, 1 H,  $\text{CHCl}$ ),  
7.24–7.39 (m, 8 H, Ar);



$^{13}\text{C-NMR}$  (75.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 62.3$  (d,  $\text{CHCl}$ ),  
125.8 (d), 127.8 (d), 128.5 (d), 129.9 (d), 134.6 (s),  
142.3 (s);

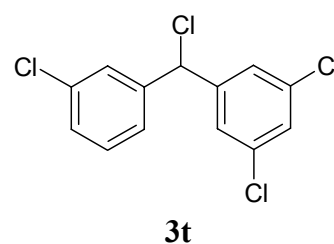
GC-MS (EI, 70 eV) ( $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{Cl}_3$ ):  $t_{\text{R}} = 9.30$  min (70-1);  $m/z$  (%) = 82 (12), 99 (8), 165 (89),  
199/201 (29/27) [ $\text{M}^+ - \text{Cl} - \text{HCl}$ ], 235/237/239 (100/64/10) [ $\text{M}^+ - \text{Cl}$ ], 270/272/274/276  
(4/4/2/0.1) [ $\text{M}^+$ ].

Die spektroskopischen Daten stimmen mit den in der Literatur gefundenen Werten ( $^1\text{H-NMR}$ ,  
 $^{13}\text{C-NMR}$ ) überein.<sup>[100]</sup>

### 3,3',5-Trichlorbenzhydrylchlorid (3t)

Nach der AAV-2 wurde **3t** aus 4.40 g (15.2 mmol) 3,3',5-Trichlorbenzhydrol (**2t**), gelöst in  
25 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , und 18.9 g (159 mmol)  $\text{SOCl}_2$ , gelöst in 20 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , erhalten. Das Chlorid  
**3t** konnte nach destillativer Reinigung (140-145 °C/ $2.3 \times 10^{-5}$  mbar) als farbloses Öl (3.70 g,  
79 %) isoliert werden.

$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 5.94$  (s, 1 H,  $\text{CHCl}$ ),  
7.24–7.37 (m, 7 H, Ar);



$^{13}\text{C-NMR}$  (75.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 61.6$  (d,  $\text{CHCl}$ ),  
125.8 (d), 126.2 (d), 127.8 (d), 128.6 (d), 128.9 (d),  
130.1 (d), 134.8 (s), 135.3 (s), 141.6 (s), 143.6 (s);

GC-MS (EI, 70 eV) ( $\text{C}_{13}\text{H}_8\text{Cl}_4$ ):  $t_{\text{R}} = 10.03$  min (70-1);  $m/z$  (%) = 81 (10), 99 (15), 116 (10),  
163 (28) [ $\text{M}^+ - \text{HCl} - \text{Cl}_3$ ], 199/201 (89/30) [ $\text{M}^+ - (\text{Cl})_3$ ], 233/235/237 (23/15/3) [ $\text{M}^+ - \text{Cl} - \text{HCl}$ ],  
269/271/273/275 (100/94/30/4) [ $\text{M}^+ - \text{Cl}$ ], 304/306/308/310/312 (10/13/6/1/0.1) [ $\text{M}^+$ ];

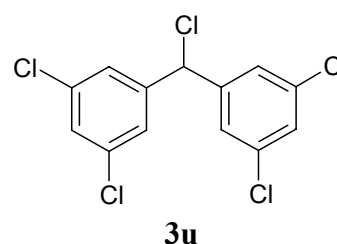
$\text{C}_{13}\text{H}_8\text{Cl}_4$  (306.02): Ber C 51.02, H 2.64, Cl 46.34; Gef. C 51.15, H 2.70, Cl 45.81.

### 3,3',5,5'-Tetrachlorbenzhydrylchlorid (3u)

In Anlehnung an die AAV-2 wurden 1.09 g (3.38 mmol) 3,3',5,5'-Tetrachlorbenzhydrol (**2u**), gelöst in 20 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, und 3.38 g (20.0 mmol) SOCl<sub>2</sub>, gelöst in 10 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 6 h unter Rückfluss erhitzt. Die Lösung wurde zweimal mit 15 mL Eiswasser gewaschen, getrocknet (MgSO<sub>4</sub>) und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Kristallisation aus Diethylether gab das Chlorid **3u** als schwach rote Kristalle (0.7 g, 63 %, Smp 85-86 °C).

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 5.89 (s, 1 H, CHCl), 7.25 (d, <sup>4</sup>J = 1.8 Hz, 4 H, 2,2',6,6'-H), 7.33 (t, <sup>4</sup>J = 1.8 Hz, 2 H, 4,4'-H);

<sup>13</sup>C-NMR (75.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 60.8 (d, CHCl), 126.2 (d), 128.9 (d), 135.5 (s), 142.3 (s);

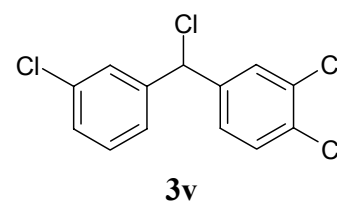


GC-MS (EI, 70 eV):  $t_R$  = 10.91 min (70-1);  $m/z$  (%) = 98 (9), 116 (11), 163 (11) [ $M^+ - Cl_5$ ], 197/199 (13/6) [ $M^+ - HCl - Cl_3$ ], 233/235/237 (56/36/6) [ $M^+ - Cl_3$ ], 267/269/271/273 (14/16/10/3) [ $M^+ - HCl - Cl$ ], 303/305/307/309/311 (78/100/48/10/1) [ $M^+ - Cl$ ], 338/340/342/344/346 (10/16/10/3/1) [ $M^+$ ].

### 3,3',4'-Trichlorbenzhydrylchlorid (3v)

Nach der AAV-2 wurde **3v** aus 0.3 g (1.0 mmol) 3,3',4'-Trichlorbenzhydrol (**2v**), gelöst in 10 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, und 0.6 g (5.0 mmol) SOCl<sub>2</sub>, gelöst in 5 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, erhalten. Das Chlorid **3v** konnte nach destillativer Reinigung (137-140 °C/1.1 × 10<sup>-5</sup> mbar) als farbloses Öl (0.2 g, 60 %) erhalten werden.

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 5.97 (s, 1 H, CHCl), 7.18–7.60 (m, 7 H, Ar);



$^{13}\text{C}$ -NMR (75.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 61.6$  (d,  $\text{CHCl}$ ),  
125.8 (d), 127.0 (d), 127.8 (d), 128.7 (d), 129.6 (d),  
130.0 (d), 130.6 (d), 132.6 (s), 132.9 (s), 134.7 (s), 140.5 (s), 141.9 (s);

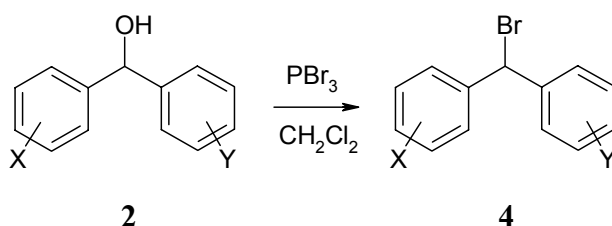
GC-MS (EI, 70 eV) ( $\text{C}_{13}\text{H}_8\text{Cl}_4$ ):  $t_{\text{R}} = 10.49$  min (70-1LM);  $m/z$  (%) = 81 (10), 99 (17), 117 (9), 163 (23) [ $\text{M}^+ - \text{HCl} - \text{Cl}_3$ ], 199/201 (75/25) [ $\text{M}^+ - (\text{Cl})_3$ ], 233/235/237 (19/22/9) [ $\text{M}^+ - \text{Cl} - \text{HCl}$ ], 269/271/273/275 (100/94/30/4) [ $\text{M}^+ - \text{Cl}$ ], 304/306/308/310/312 (6/8/4/1/0.1) [ $\text{M}^+$ ];

$\text{C}_{13}\text{H}_8\text{Cl}_4$  (306.02): Ber C 51.02, H 2.64, Cl 46.34; Gef. C 51.38, H 2.68, Cl 45.06.

## 5.4 Darstellung der (poly-)chlorierten Benzhydrylbromide 4

Allgemeine Arbeitsvorschrift 3 (AAV-3) zur Synthese der (poly-)chlorierten Benzhydrylbromide

Schema 5.3



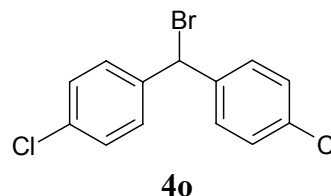
In einem Rundkolben wurde das substituierte Benzhydrol (**2**) in Dichlormethan bei 0 °C vorgelegt. Über einen Tropftrichter mit Druckausgleich wurde im Überschuss eine Lösung von Phosphortribromid in Dichlormethan zugetropft. Nach zwei Stunden wurde das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt und übriges Phosphortribromid bei 60 °C/1.0 × 10<sup>-2</sup> mbar im Vakuum entfernt.

### 4,4'-Dichlorbenzhydrylbromid (**4o**)

Nach der AAV-3 wurde **4o** aus 25.3 g (100 mmol) 4,4'-Dichlorbenzhydrol (**2o**), gelöst in 150 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, und 11.3 g (120 mmol) Phosphortribromid, gelöst in 40 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, erhalten. Das Rohprodukt wurde im Vakuum destillativ gereinigt (180-183 °C/1.0 × 10<sup>-5</sup> mbar) und lieferte **4o** als hellgelben Feststoff (30.1 g, 95 %).

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 6.19 (s, 1 H, CHBr),  
7.29–7.37 (m, 8 H, Ar);

<sup>13</sup>C-NMR (75.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 53.1 (d, CHCl),  
128.8 (d), 129.7 (d), 134.2 (s), 139.1 (s);



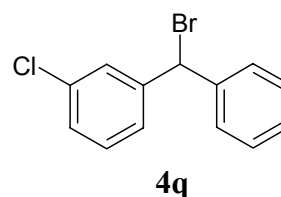
GC-MS (EI, 70 eV) (C<sub>13</sub>H<sub>9</sub>BrCl<sub>2</sub>): t<sub>R</sub> = 10.10 min (70-1LM); m/z (%) = 82 (23), 100 (8), 165 (82), 199/201 (26/8), 235/237/239 (100/65/11), 312/314/316 (0.3/0.7/0.4) [M<sup>+</sup>].

Die spektroskopischen Daten stimmen mit den in der Literatur gefundenen Werten (<sup>1</sup>H-NMR) überein.<sup>[101]</sup>

3-Chlorbenzhydrylbromid (4q)

Nach der AAV-3 wurde **4q** aus 4.7 g (21 mmol) 3-Chlorbenzhydrol (**2q**), gelöst in 60 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, und 6.7 g (25 mmol) Phosphortribromid, gelöst in 15 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, erhalten. Nach 46 h Rühren bei RT wurde die Lösung mit 40 mL Eiswasser gewaschen und zweimal mit je 30 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> extrahiert. Nach dem Trocknen und dem Entfernen des Lösungsmittels wurde ohne Aufreinigung das Bromid **4q** analysenrein als farbloses Öl (5.8 g, 97 %) gewonnen.

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 6.17 (s, 1 H, CHBr),  
7.19–7.44 (m, 9 H, Ar);



<sup>13</sup>C-NMR (75.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 53.9 (d, CHBr),  
126.6 (d), 128.2 (d), 128.3 (d), 128.5 (d), 128.6 (d),  
129.7 (d), 134.3 (s), 140.3 (s), 143.0 (s);

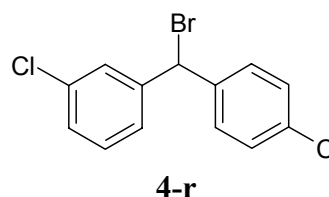
GC-MS (EI, 70 eV) (C<sub>13</sub>H<sub>10</sub>BrCl):  $t_R$  = 8.95 min (70-1LM);  $m/z$  (%) = 82 (17), 139 (7), 166 (69) [M<sup>+</sup>-Br-Cl], 201/203 (100/32) [M<sup>+</sup>-Br];

C<sub>13</sub>H<sub>10</sub>BrCl (281.58): Ber C 55.45, H 3.58; Gef. C 55.24, H 3.60.

3,4'-Dichlorbenzhydrylbromid (4r)

Nach der AAV-3 wurde **4r** aus 3.6 g (14 mmol) 3,4'-Dichlorbenzhydrol (**4r**), gelöst in 30 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, und 4.2 g (15 mmol) Phosphortribromid, gelöst in 15 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, erhalten. Nach 8 h Rühren bei RT wurde das Lösungsmittel entfernt und das Produkt destillativ aufgereinigt (158-162 °C/3.1 × 10<sup>-5</sup> mbar) und lieferte ein analysenreines farbloses Öl (3.2 g, 70 %).

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 6.15 (s, 1 H, CHBr),  
7.25–7.41 (m, 8 H, Ar);



<sup>13</sup>C-NMR (75.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 52.8 (d, CHBr),  
126.5 (d), 128.4 (d), 128.5 (d), 128.9 (d), 129.7 (d),  
129.9 (d), 134.3 (s), 134.5 (s), 139.0 (s), 142.5 (s);

## 5. Darstellung der Benzhydryl-Derivate

---

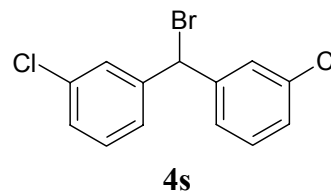
GC-MS (EI, 70 eV) ( $C_{13}H_9BrCl_2$ ):  $t_R = 9.97$  min (70-1LM);  $m/z$  (%) = 82 (19), 100 (9), 165 (89)  $[M^+ - Br - Cl_2]$ , 199/201 (36/12)  $[M^+ - Br - HCl]$ , 235/237/239 (100/65/11)  $[M^+ - Br]$ , 314/316/318 (0.01/0.02/0.01)  $[M^+]$ ;

$C_{13}H_9BrCl_2$  (316.03): Ber C 49.41, H 2.87; Gef. C 49.64, H 2.43.

### 3,3'-Dichlorbenzhydrylbromid (4s)

Nach der AAV-3 wurde **4s** aus 5.1 g (20 mmol) 3,3'-Dichlorbenzhydrol (**2s**), gelöst in 50 mL  $CH_2Cl_2$ , und 2.2 mL (23 mmol) Phosphortribromid, gelöst in 20 mL  $CH_2Cl_2$ , erhalten. Nach 2 h Rühren bei RT wurde die Lösung mit eisgekühlter gesättigter Kochsalzlösung gewaschen, getrocknet, das Lösungsmittel entfernt und ergab das Bromid **4s** als farbloses Öl (6.0 g, 95 %).

$^1H$ -NMR (300 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta = 6.12$  (s, 1 H,  $CHBr$ ), 7.26–7.42 (m, 8 H, Ar);



$^{13}C$ -NMR (75.5 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta = 52.6$  (d,  $CHBr$ ), 126.5 (d), 128.50 (d), 128.52 (d), 129.9 (d), 134.6 (s), 142.3 (s);

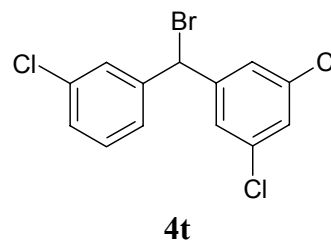
GC-MS (EI, 70 eV) ( $C_{13}H_9BrCl_2$ ):  $t_R = 9.86$  min (70-1);  $m/z$  (%) = 82 (18), 100 (9), 165 (70)  $[M^+ - Br - (Cl)_2]$ , 199/201 (30/21)  $[M^+ - Br - HCl]$ , 235/237/239 (100/64/10)  $[M^+ - Br]$ , 314/316/318 (0.005/0.008/0.005)  $[M^+]$ .

### 3,3',5-Trichlorbenzhydrylbromid (4t)

Nach der AAV-3 wurde **4t** aus 4.1 g (14 mmol) 3,3',5-Trichlorbenzhydrol (**2t**), gelöst in 25 mL  $CH_2Cl_2$ , und 3.9 g (14 mmol) Phosphortribromid, gelöst in 20 mL  $CH_2Cl_2$ , erhalten. Das Rohprodukt wurde destillativ gereinigt (198-202 °C/ $5 \times 10^{-6}$  mbar) und ergab ein analysenreines farbloses Öl (3.1 g, 62 %).



$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 6.05$  (s, 1 H,  $\text{CHBr}$ ),  
7.25–7.40 (m, 7 H, Ar);



$^{13}\text{C-NMR}$  (75.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 51.5$  (d,  $\text{CHCl}$ ),  
126.5 (d), 126.9 (d), 127.4 (d), 128.4 (d), 128.5 (d),  
128.8 (d), 130.1 (s), 134.8 (s), 135.3 (s), 141.6 (s), 143.6 (s);

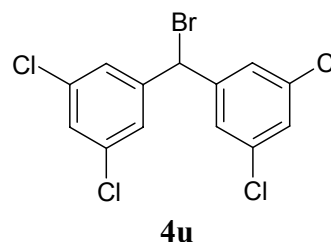
GC-MS (EI, 70 eV) ( $\text{C}_{13}\text{H}_8\text{Cl}_3\text{Br}$ ):  $t_{\text{R}} = 10.76$  min (70-1);  $m/z$  (%) = 81 (16), 99 (21), 117 (9),  
163 (32) [ $\text{M}^+ - \text{HCl} - \text{Br} - \text{Cl}_2$ ], 199/201 (100/32) [ $\text{M}^+ - \text{Br} - \text{Cl}_2$ ], 234/236/238 (25/16/3) [ $\text{M}^+ - \text{Br} - \text{Cl}$ ],  
269/271/273/275 (100/94/30/4) [ $\text{M}^+ - \text{Br}$ ], 348/350/352 (0.005/0.013/0.006) [ $\text{M}^+$ ];

$\text{C}_{13}\text{H}_8\text{Cl}_3\text{Br}$  (350.47): Ber. C 44.55, H 2.30; Gef. C 44.77, H 2.55;

### 3,3',5,5'-Trichlorbenzhydrylbromid (4u)

Nach der AAV-3 wurden 0.9 g (2.8 mmol) 3,3',5,5'-Tetrachlorbenzhydrol (**2u**), gelöst in 20 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , und 0.9 g (3.4 mmol) Phosphortribromid, gelöst in 10 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 6 h unter Rückfluss gehalten. Die Lösung wurde zweimal mit je 15 mL Eiswasser gewaschen, über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und das Lösungsmittel entfernt. Das Rohprodukt wurde aus Diethylether kristallisiert und lieferte das analysenreine **4u** als einen weißen Feststoff (0.9 g, 83 %, Smp. 101-102 °C).

$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 5.91$  (s, 1 H,  $\text{CHBr}$ ),  
7.18–7.25 (m, 6 H, Ar);



$^{13}\text{C-NMR}$  (75.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 50.4$  (d,  $\text{CHCl}$ ),  
126.8 (d), 128.8 (d), 135.5 (s), 142.9 (s);

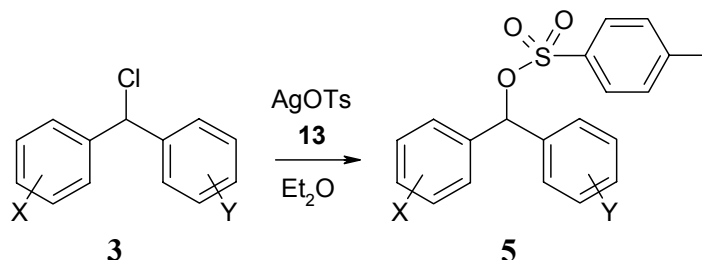
GC-MS (EI, 70 eV):  $t_{\text{R}} = 11.81$  min (70-1LM);  $m/z$  (%) = 98 (9), 116 (11), 116 (11), 163 (11)  
[ $\text{M}^+ - \text{HBr} - \text{Cl} - (\text{HCl})_3$ ], 197/199 (13/6) [ $\text{M}^+ - \text{HBr} - \text{Cl} - (\text{HCl})_2$ ], 233/235/237 (56/36/6) [ $\text{M}^+ - \text{HBr} - \text{Cl} - \text{HCl}$ ],  
269/271/273/275 (70/67/22/3) [ $\text{M}^+ - \text{HBr} - \text{Cl}$ ], 304/306/308/310/312  
(50/70/33/8/0.8) [ $\text{M}^+ - \text{HBr}$ ], 384/386/388 (0.32/0.14/0.04) [ $\text{M}^+$ ];

$\text{C}_{13}\text{H}_7\text{BrCl}_4$  (384.92): Ber. C 40.57, H 1.83; Gef. C 40.58, H 1.74.

## 5.5 Darstellung der (poly-)chlorierten Benzhydryltosylate

Allgemeine Arbeitsvorschrift 4 (AAV-4) zur Synthese der (poly-)chlorierten Benzhydryltosylate

Schema 5.4

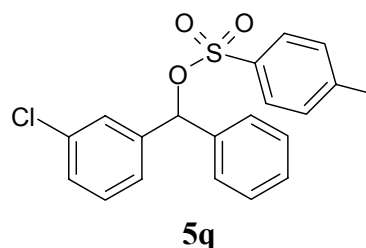


In Anlehnung an eine Literaturvorschrift<sup>[45]</sup> wurde in einem ausgeheizten und mit Stickstoff gespülten Rundkolben das substituierte Benzhydrylchlorid (**3**), in Diethylether gelöst, vorgelegt. Das Silbertosylat (**13**) wurde im Überschuss zu der Lösung gegeben und unter Lichtausschluß mehrere Stunden unter Rückfluss gehalten. Im Anschluss filtrierte man unter Schutzgasatmosphäre. Nach Entfernen des Lösungsmittels kristallisierte das Produkt aus, das durch Umkristallisation aus Diethylether gereinigt wurde. Durch die Empfindlichkeit der Benzhydryltosylate **5q-s**, u.a. gegenüber Luftfeuchtigkeit, konnten nur <sup>1</sup>H-NMR-Spektren vermessen werden.

### 3-Chlorbenzhydryltosylat (**5q**)

Nach der AAV-4 wurde **5q** aus 0.24 g (1.00 mmol) 3-Chlorbenzhydrylchlorid (**3q**), gelöst in 20 mL Et<sub>2</sub>O, und 1.4 g (5.0 mmol) Silbertosylat, nach 6 h unter Rückfluss, hergestellt. Nach Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum und Umkristallisation aus Diethylether wurde das Tosylat **5q** als weißer Feststoff (0.14 g, 37 %) erhalten.

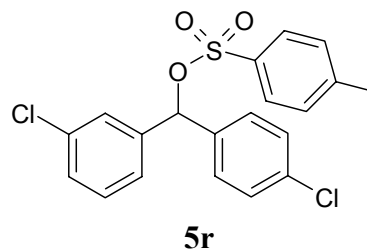
<sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 1.81 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>),  
6.55 (s, 1 H, CHOTs), 6.59–7.20 (m, 11 H, Ar),  
7.59 (d, <sup>3</sup>J = 8.4 Hz, 2 H, 3,5-CH-Tol).



3,4'-Dichlorbenzhydryltosylat (5r)

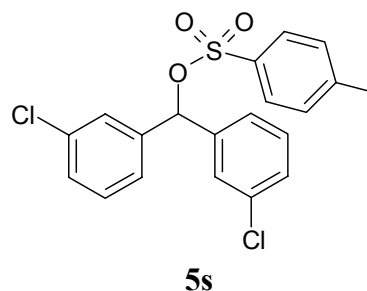
Nach der AAV-4 wurde **5r** aus 0.34 g (1.30 mmol) 3,4'-Dichlorbenzhydrylchlorid (**3r**), gelöst in 20 mL Et<sub>2</sub>O, und 1.40 g (5.02 mmol) Silbertosylat (**13**), nach 6 h unter Rückfluss, hergestellt. Nach Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum und Umkristallisation aus Diethylether wurde das Tosylat **5r** als weißer Feststoff (0.17 g, 30 %) erhalten.

<sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 1.89 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>),  
6.46 (s, 1 H, CHOTs), 6.61–7.27 (m, 10 H, Ar),  
7.62 (d, <sup>3</sup>J = 8.1 Hz, 2 H, 3,5-CH-Tol).

3,3'-Dichlorbenzhydryltosylat (5s)

Nach der AAV-4 wurde **5s** aus 0.26 g (0.96 mmol) 3,3'-Dichlorbenzhydrylchlorid (**3s**), gelöst in 20 mL Et<sub>2</sub>O, und 1.40 g (5.02 mmol) Silbertosylat (**13**), nach 6 h unter Rückfluss, hergestellt. Nach Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum und Umkristallisation aus Diethylether wurde das Tosylat **5s** als weißer Feststoff (0.14 g, 36 %) erhalten.

<sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 1.90 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>),  
6.43 (s, 1 H, CHOTs), 6.61–7.37 (m, 10 H, Ar),  
7.62 (d, <sup>3</sup>J = 8.1 Hz, 2 H, 3,5-CH-Tol).

3,3',5-Trichlorbenzhydryltosylat (5t)

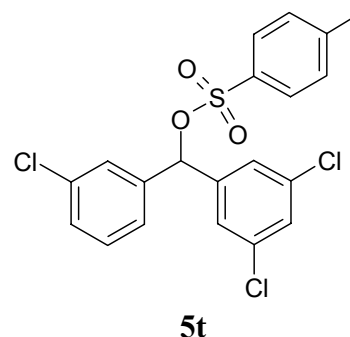
Zu einer Lösung von 3.70 g (12.9 mmol) 3,3',5-Trichlorbenzhydrylchlorid (**3t**), gelöst in 40 mL THF, wurden bei -78 °C 8.0 ml (13 mmol) einer 1.6 M Lösung von *n*-BuLi in Hexan zugetropft. Nach 10 Minuten gab man eine Lösung von 2.45 g (12.9 mmol) *p*-Tosylchlorid (**14**) in 15 mL THF zu. Nachdem sich die Reaktionslösung auf RT aufgewärmt hatte, wurde das Lösungsmittel eingengt und das ausgefallene Lithiumchlorid abgesaugt. Eine

## 5. Darstellung der Benzhydryl-Derivate

Umkristallisation aus Et<sub>2</sub>O lieferte das analysenreine Tosylat **5t** als weißen Feststoff (2.23 g, 39 %).

<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.39 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 6.33 (s, 1 H, CHOTs), 7.03–7.24 (m, 7 H, Ar), 7.60 (d, <sup>3</sup>J = 8.1 Hz, 2 H, 3,5-CH-Tol);

<sup>13</sup>C-NMR (150.8 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 21.6 (q, CH<sub>3</sub>), 81.8 (s, CHOTs), 125.3 (d), 125.5 (d), 127.2 (d), 127.8 (d), 128.7 (d), 129.1 (d), 129.6 (d), 130.0 (d), 133.5 (s), 134.7 (s), 135.3 (s), 138.9 (s), 140.9 (s), 145.2 (s);



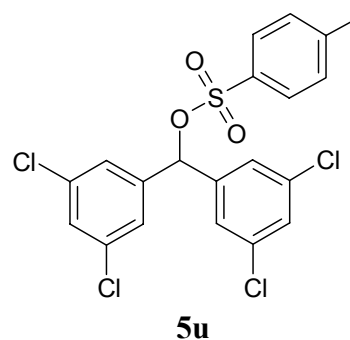
C<sub>20</sub>H<sub>15</sub>Cl<sub>3</sub>O<sub>3</sub>S (441.76): Ber. C 54.38, H 3.42; Gef. C 53.90, H 3.65.

### 3,3',5,5'-Tetrachlorbenzhydryltosylat (**5u**)

Nach der AAV-4 wurde **5u** aus 0.34 g (1.00 mmol) 3,3',5,5'-Tetrachlorbenzhydrylchlorid (**3u**), gelöst in 20 mL Et<sub>2</sub>O, und 1.40 g (5.02 mmol) Silbertosylat (**13**), nach 6 h unter Rückfluss, hergestellt. Nach Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum und Umkristallisation aus Diethylether wurde das Tosylat **5u** als weißer Feststoff (0.34 g, 71 %) erhalten.

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 1.90 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 6.19 (s, 1 H, CHOTs), 6.64 (d, <sup>3</sup>J = 8.1 Hz, 2 H, 2,6-CH), 6.93–7.05 (m, 6 H, Ar), 7.53 (d, <sup>3</sup>J = 8.1 Hz, 2 H, 3,5-CH-Tol);

<sup>13</sup>C-NMR (75.5 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 21.1 (q, CH<sub>3</sub>), 80.8 (s, CHOTs), 125.1 (d), 125.6 (d), 129.2 (d), 129.6 (d), 135.7 (s), 140.9 (s), 144.9 (s), 146.4 (s).

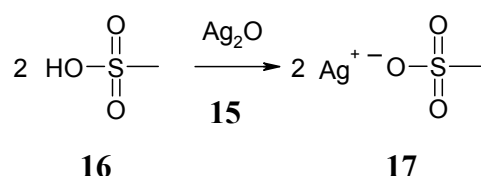


## 5.5 Darstellung des 3,3',5-Trichlorbenzhydrylmesylats (**6t**)

### Silber Methansulfonat (**17**)

Nach einer Literaturvorschrift<sup>[102]</sup> wurde zu einer Suspension von 6.03 g (26.0 mmol) Silberoxid (**15**) in 5 mL Wasser unter Lichtausschluss per Spritze 4.78 g (49.8 mmol) Methansulfonsäure (**16**) zugegeben. Die daraus entstehende Lösung wurde filtriert und das Filtrat im Vakuum bis zur Trockene einrotiert. Es konnten 7.63 g (76 %, Smp. 263.7-265.5 °C, Lit.<sup>[103]</sup>: 263 °C) des Silber Methansulfonats (Silbermesylat) (**17**) erhalten werden (Schema 5.5).

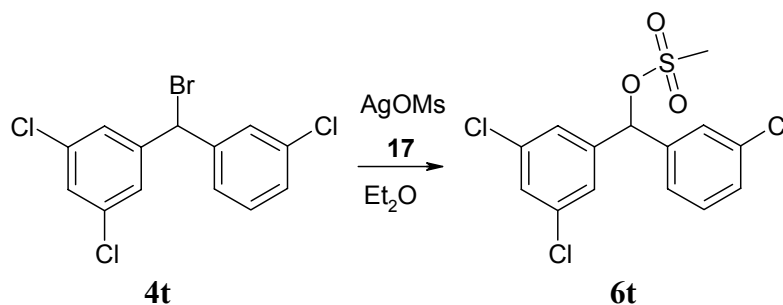
### Schema 5.5



### 3,3',5-Trichlorbenzhydrylmesylat (**6**)

In einen ausgeheizten und mit Stickstoff gespülten 50 mL-Schlenkkolben wurden 2.14 g (6.12 mmol) des 3,3',5-Trichlorbenzhydrylbromids (**4t**) in 20 ml trockenem Diethylether gelöst. Zu der Lösung wurde unter Schutzgas das Silbermesylat (**17**) zugegeben und unter Lichtausschluss 6 h unter Rückfluss gehalten. Im Anschluss engte man das Lösungsmittel ein und das Produkt **6t** kristallisierte aus. Nach Umkristallisation aus Diethylether erhielt man 1.89 g (85 %) des 3,3',5-Trichlorbenzhydrylmesylats (**6t**) (Schema 5.6).

### Schema 5.6



<sup>1</sup>H NMR (200 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 1.94 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 6.22 (s, 1 H, CHOTs), 6.60–7.04 (m, 7 H, Ar).

## 6 Kinetische Daten der Solvolyse von Benzhydryl-Derivaten

Alle Werte, soweit nicht bei 25 °C gemessen, sind aus den Eyring Parametern auf 25 °C extrapoliert worden.

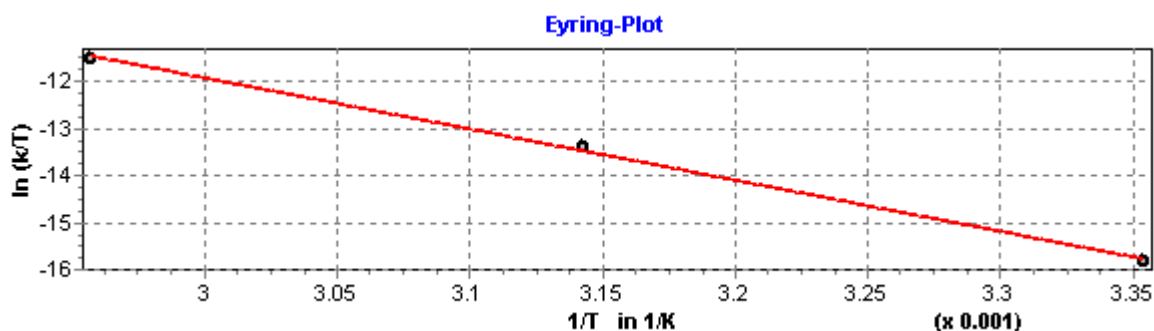
Die kinetischen Messungen wurden in Schlenkcolben durchgeführt, die mit Magnetrührstäbchen bestückt sind. Der Kolben wurde mit 30 ml Lösungsmittel mindestens fünf Minuten in einem Kryostaten, der auf die gewünschte Temperatur eingestellt war, temperiert. Aus einer 0.2 M Benzhydryl-Derivat-Lösung in Dichlormethan wurden 100 µL mit Hilfe einer Spritze in das zu vermessende Lösungsmittel eingespritzt.

### 6.1 Benzhydrylchloride

#### 6.1.1 Benzhydrylchloride in 80 % wässrigem Ethanol (80E)

Tabelle 6.1: 3-Chlorbenzhydrylchlorid (**3q**) in 80E.

Nr.	$k_1 / \text{s}^{-1}$	T / °C	$r^2$
080104a	$3.98 \times 10^{-5}$	25.0	0.9997
110104b	$4.80 \times 10^{-4}$	45.0	0.9996
090104a	$3.39 \times 10^{-3}$	65.0	0.9999



#### Eyring Parameter

$$\Delta H^\ddagger = 90.62 \pm 3.14 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta S^\ddagger = -24.88 \pm 9.90 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$r^2 = 0.9988$$

#### Arrhenius Parameter

$$E_a = 93.26 \pm 3.09 \text{ kJ mol}^{-1}$$

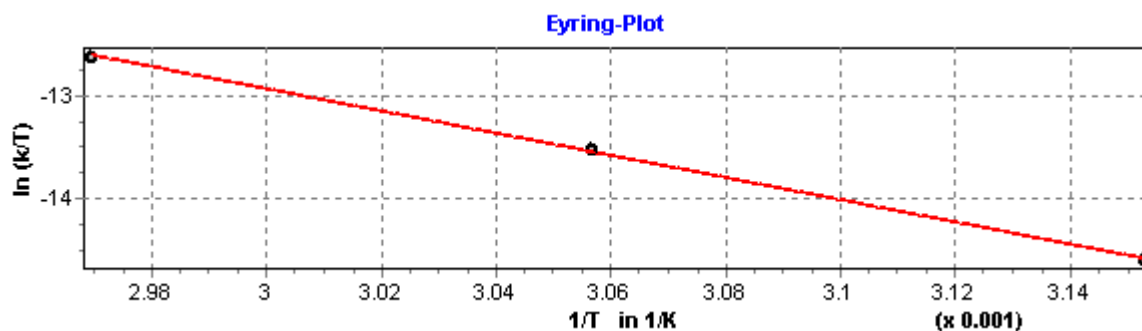
$$\ln A = 27.53 \pm 1.17$$

$$r^2 = 0.9989$$

$$\underline{k_1(25 \text{ °C}) = (4.14 \pm 0.32) \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}}$$

Tabelle 6.2: 3,4'-Dichlorbenzhydrylchlorid (**3r**) in 80E.

Nr.	$k_1 / \text{s}^{-1}$	T / °C	$r^2$
170804a	$1.40 \times 10^{-4}$	44.0	0.9997
170804c	$4.42 \times 10^{-4}$	54.0	0.9998
170804b	$1.12 \times 10^{-3}$	63.6	0.9999

**Eyring Parameter**

$$\Delta H^\ddagger = 91.58 \pm 2.80 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta S^\ddagger = -30.34 \pm 8.56 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$r^2 = 0.9991$$

**Arrhenius Parameter**

$$E_a = 94.29 \pm 2.77 \text{ kJ mol}^{-1}$$

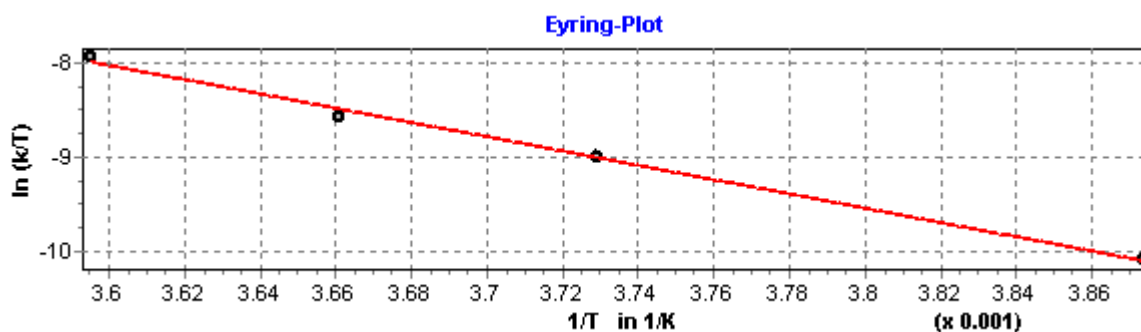
$$\ln A = 26.90 \pm 1.02$$

$$r^2 = 0.9991$$

$$\underline{k_1(25 \text{ °C}) = (1.53 \pm 0.15) \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}}$$

**6.1.2 Benzhydrylchloride in Trifluorethanol (TFE)**Tabelle 6.3: Benzhydrylchlorid (**3l**) in TFE.

Nr.	$k_1 / \text{s}^{-1}$	T / °C	$r^2$
220304h	$1.15 \times 10^{-2}$	-15	0.9992
220304g	$1.01 \times 10^{-2}$	-15	0.9989
220304a	$3.58 \times 10^{-2}$	-5	0.9994
220304b	$3.01 \times 10^{-2}$	-5	0.9995
220304c	$3.46 \times 10^{-2}$	-5	0.9996
220304d	$5.07 \times 10^{-2}$	0	0.9995
160304e	$5.17 \times 10^{-2}$	0	0.9991
220304e	$1.09 \times 10^{-1}$	5	0.9992
220304f	$8.96 \times 10^{-2}$	5	0.9994

**Eyring Parameter**

$$\Delta H^\ddagger = 62.65 \pm 3.08 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta S^\ddagger = -38.81 \pm 11.43 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$r^2 = 0.9952$$

**Arrhenius Parameter**

$$E_a = 64.87 \pm 3.09 \text{ kJ mol}^{-1}$$

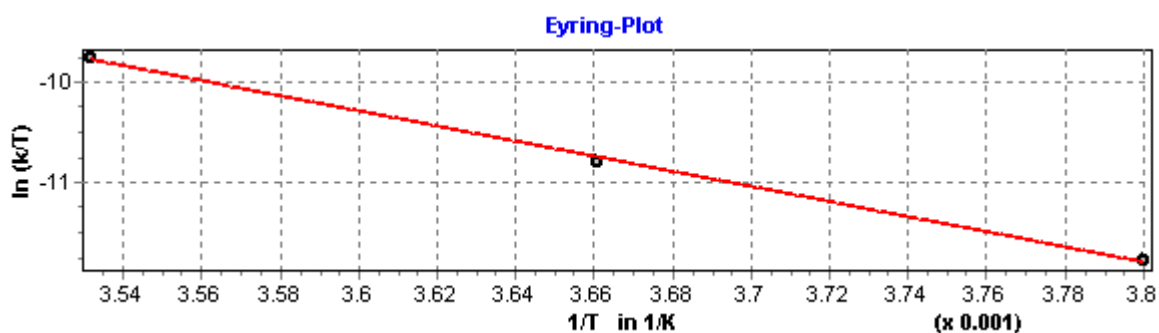
$$\ln A = 25.68 \pm 1.38$$

$$r^2 = 0.9955$$

$$k_1(25^\circ\text{C}) = (6.17 \pm 0.83) \times 10^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Tabelle 6.4: 4,4'-Dichlorbenzhydrylchlorid (**3o**) in TFE.

Nr.	$k_1 / \text{s}^{-1}$	T / °C	$r^2$
080304f	$2.01 \times 10^{-3}$	-10	0.9992
080304g	$1.93 \times 10^{-3}$	-10	0.9994
080304e	$2.12 \times 10^{-3}$	-10	0.9997
090304b	$5.33 \times 10^{-3}$	0	0.9995
090304c	$5.65 \times 10^{-3}$	0	0.9998
090304d	$5.88 \times 10^{-3}$	0	0.9994
100304b	$1.63 \times 10^{-2}$	10	0.9997
220304e	$1.51 \times 10^{-2}$	10	0.9998





**Eyring Parameter**

$$\Delta H^\ddagger = 62.52 \pm 2.00 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta S^\ddagger = -58.07 \pm 7.33 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$r^2 = 0.9990$$

**Arrhenius Parameter**

$$E_a = 64.79 \pm 2.02 \text{ kJ mol}^{-1}$$

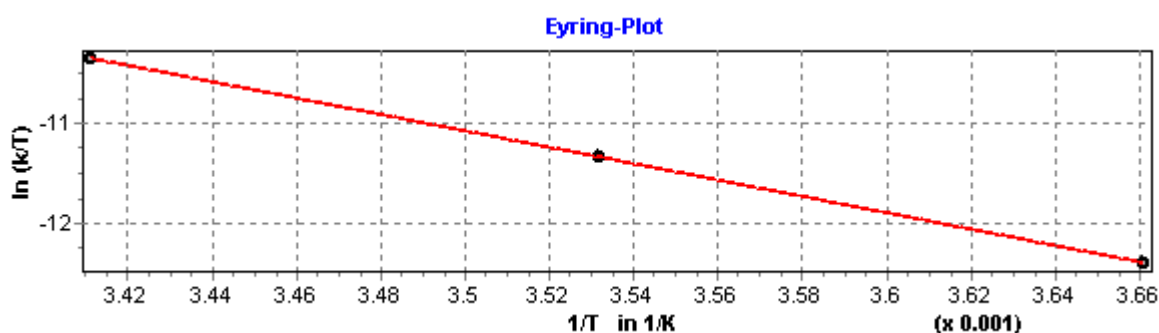
$$\ln A = 23.38 \pm 0.89$$

$$r^2 = 0.9990$$

$$\underline{k_1(25 \text{ }^\circ\text{C}) = (6.40 \pm 0.48) \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}}$$

Tabelle 6.5: 3-Chlorbenzhydrylchlorid (**3q**) in TFE.

Nr.	$k_1 / \text{s}^{-1}$	T / °C	$r^2$
110304f	$1.12 \times 10^{-3}$	0	0.9996
110304e	$1.13 \times 10^{-3}$	0	0.9987
110304g	$9.90 \times 10^{-4}$	0	0.9993
110304b	$3.47 \times 10^{-3}$	10	0.9993
110304c	$3.39 \times 10^{-3}$	10	0.9991
110304d	$3.22 \times 10^{-3}$	10	0.9989
110304i	$1.01 \times 10^{-2}$	20	0.9992
110304j	$9.54 \times 10^{-3}$	20	0.9991
110304k	$9.52 \times 10^{-3}$	20	0.9992

**Eyring Parameter**

$$\Delta H^\ddagger = 68.56 \pm 2.16 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta S^\ddagger = -49.77 \pm 7.64 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$r^2 = 0.9999$$

**Arrhenius Parameter**

$$E_a = 70.91 \pm 1.92 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\ln A = 24.42 \pm 0.08$$

$$r^2 = 0.9999$$

$$\underline{k_1(25 \text{ }^\circ\text{C}) = (1.53 \pm 0.07) \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}}$$

Tabelle 6.6: 3,4'-Dichlorbenzhydrylchlorid (**3r**) in TFE.

Nr.	$k_1 / \text{s}^{-1}$	T / °C	$r^2$
160804a	$4.84 \times 10^{-3}$	25	0.9980
160804b	$4.80 \times 10^{-3}$	25	0.9986
160804c	$4.91 \times 10^{-3}$	25	0.9983

$$\underline{k_1(25\text{ °C}) = (4.85 \pm 0.08) \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}}$$

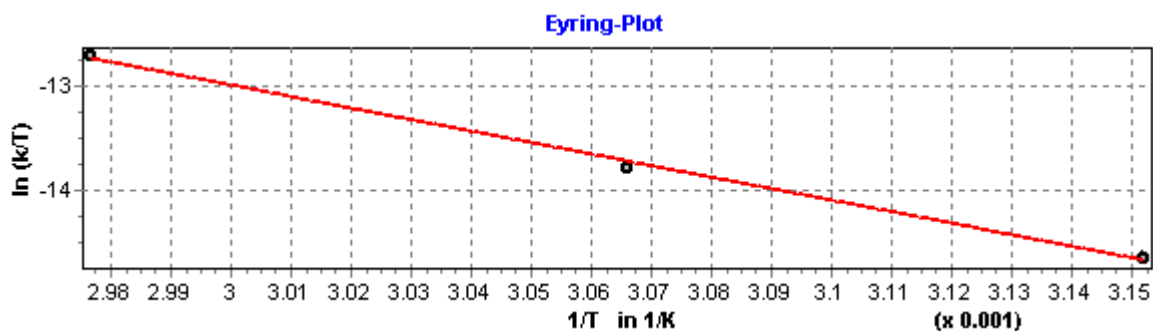
Tabelle 6.7: 3,3'-Dichlorbenzhydrylchlorid (**3s**) in TFE.

Nr.	$k_1 / \text{s}^{-1}$	T / °C	$r^2$
050304b	$6.90 \times 10^{-4}$	25	0.9995
050304c	$7.20 \times 10^{-4}$	25	0.9993
160804c	$7.50 \times 10^{-4}$	25	0.9997

$$\underline{k_1(25\text{ °C}) = (7.20 \pm 0.30) \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}}$$

Tabelle 6.8: 3,3',5-Trichlorbenzhydrylchlorid (**3t**) in TFE.

Nr.	$k_1 / \text{s}^{-1}$	T / °C	$r^2$
220404b	$1.30 \times 10^{-4}$	44.1	0.9996
210404d	$1.40 \times 10^{-4}$	44.1	0.9987
220404a	$3.40 \times 10^{-4}$	53.0	0.9994
210404c	$3.20 \times 10^{-4}$	53.0	0.9990
200404b	$1.01 \times 10^{-3}$	62.8	0.997
200404a	$9.90 \times 10^{-4}$	62.8	0.9969



**Eyring Parameter**

$$\Delta H^\ddagger = 90.98 \pm 4.43 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta S^\ddagger = -32.68 \pm 1.36 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$r^2 = 0.9967$$

**Arrhenius Parameter**

$$E_a = 93.69 \pm 4.46 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\ln A = 26.61 \pm 1.64$$

$$r^2 = 0.9977$$

$$\underline{k_1(25^\circ\text{C}) = (1.41 \pm 0.22) \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}}$$

**6.1.3 Benzhydrylchloride in Hexafluorisopropanol (HFIP)**Tabelle 6.9: Eichkurve Benzhydrylchlorid (**31**) in HFIP (25°C).

c [mol L <sup>-1</sup> ]	κ (S)
0	0
1.85 × 10 <sup>-4</sup>	(2.27 ± 0.56) × 10 <sup>-2</sup>
3.70 × 10 <sup>-4</sup>	(4.08 ± 0.67) × 10 <sup>-2</sup>
5.53 × 10 <sup>-4</sup>	(6.00 ± 0.75) × 10 <sup>-2</sup>
7.40 × 10 <sup>-4</sup>	(7.48 ± 0.64) × 10 <sup>-2</sup>
9.23 × 10 <sup>-4</sup>	(8.96 ± 0.55) × 10 <sup>-2</sup>
1.11 × 10 <sup>-3</sup>	(1.11 ± 0.45) × 10 <sup>-1</sup>
1.29 × 10 <sup>-3</sup>	(1.28 ± 0.48) × 10 <sup>-1</sup>
1.48 × 10 <sup>-3</sup>	(1.49 ± 0.50) × 10 <sup>-1</sup>
1.66 × 10 <sup>-3</sup>	(1.62 ± 0.49) × 10 <sup>-1</sup>
1.85 × 10 <sup>-3</sup>	(1.81 ± 0.56) × 10 <sup>-1</sup>
2.77 × 10 <sup>-3</sup>	(2.62 ± 0.65) × 10 <sup>-1</sup>
3.70 × 10 <sup>-3</sup>	(3.41 ± 0.78) × 10 <sup>-1</sup>
4.63 × 10 <sup>-3</sup>	(3.20 ± 0.65) × 10 <sup>-1</sup>

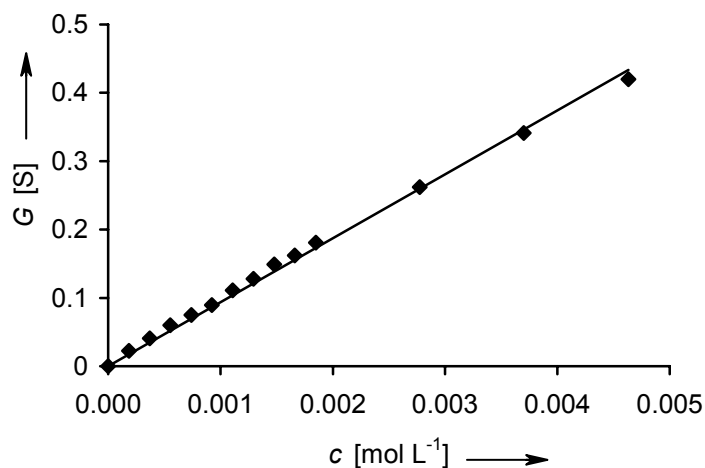
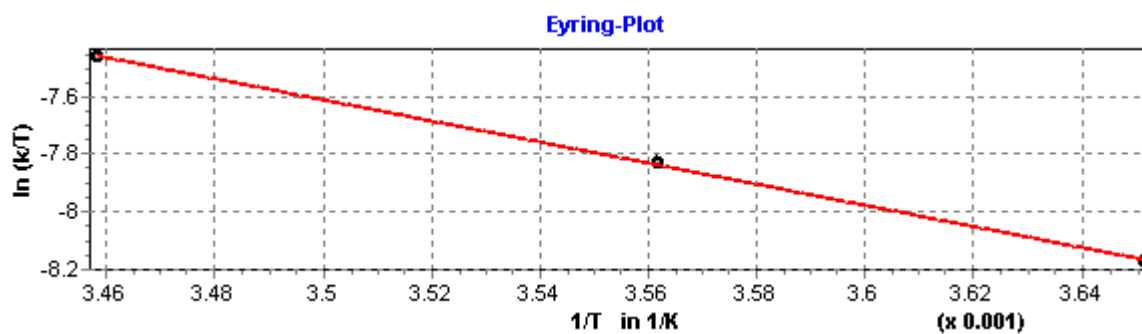


Abbildung 6.1: Auftragung elektrische Leitfähigkeit ( $G$ ) gegen die der Konzentration ( $c$ ) des Benzhydrylchlorids (**3l**) in HFIP.

Tabelle 6.10: 3,4'-Dichlorbenzhydrylchlorid (**3r**) in HFIP.

Nr.	$k_1 / \text{s}^{-1}$	$T / ^\circ\text{C}$	$r^2$
140904c	$7.73 \times 10^{-3}$	0.7	0.9851
130904b	$1.11 \times 10^{-2}$	7.6	0.9937
170904a	$1.66 \times 10^{-2}$	16	0.9781



### Eyring Parameter

$$\Delta H^\ddagger = 30.44 \pm 0.51 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta S^\ddagger = -15.43 \pm 1.83 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$r^2 = 0.9997$$

### Arrhenius Parameter

$$E_a = 32.78 \pm 0.50 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\ln A = 11.84 \pm 0.21$$

$$r^2 = 0.9998$$

$$\underline{k_1(25^\circ\text{C}) = (2.51 \pm 0.03) \times 10^{-1} \text{ s}^{-1}}$$

Tabelle 6.11: 3,3'-Dichlorbenzhydrylchlorid (**3s**) in HFIP.

Nr.	$k_1 / \text{s}^{-1}$	T / °C	$r^2$
071004a	$4.16 \times 10^{-2}$	25	0.9906
160904a	$4.36 \times 10^{-2}$	25	0.9964

$$\underline{k_1(25\text{ °C}) = (4.26 \pm 0.14) \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}}$$

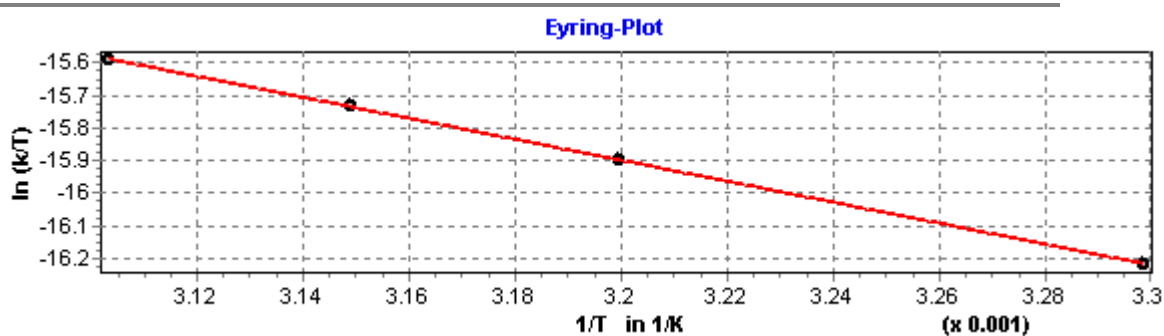
Tabelle 6.12: 3,3',5-Trichlorbenzhydrylchlorid (**3t**) in HFIP.

Nr.	$k_1 / \text{s}^{-1}$	T / °C	$r^2$
150604a	$1.75 \times 10^{-3}$	25	0.9816
150604b	$1.86 \times 10^{-3}$	25	0.9849
150604c	$1.82 \times 10^{-3}$	25	0.9966

$$\underline{k_1(25\text{ °C}) = (1.81 \pm 0.05) \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}}$$

Tabelle 6.13: 3,3',5,5'-Tetrachlorbenzhydrylchlorid (**3u**) in HFIP.

Nr.	$k_1 / \text{s}^{-1}$	T / °C	$r^2$
041004a	$2.74 \times 10^{-5}$	30.0	0.9884
051004b	$3.89 \times 10^{-5}$	39.4	0.9959
061004c	$5.45 \times 10^{-5}$	49.1	0.9984
071004d	$4.65 \times 10^{-5}$	44.4	0.9959

**Eyring Parameter**

$$\Delta H^\ddagger = 26.70 \pm 0.15 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta S^\ddagger = -24.43 \pm 0.47 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$r^2 = 0.9999$$

**Arrhenius Parameter**

$$E_a = 29.30 \pm 0.14 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\ln A = 1.12 \pm 0.05$$

$$r^2 = 0.9999$$

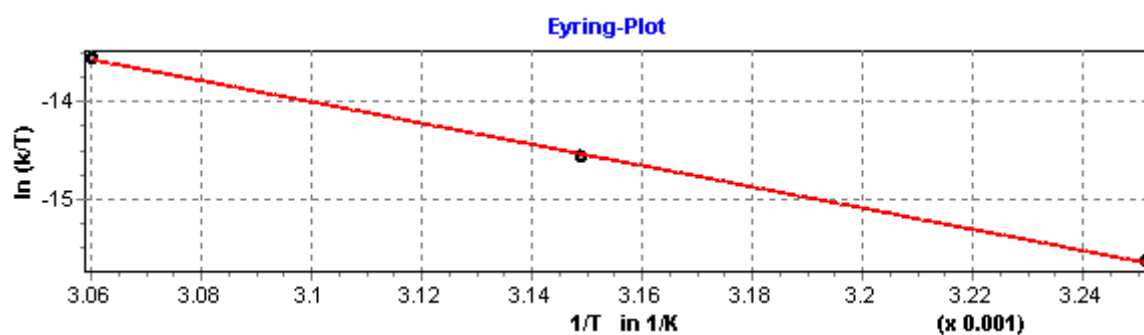
$$\underline{k_1(25\text{ °C}) = (1.85 \pm 0.01) \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}}$$

## 6.2 Benzhydrylbromide

### 6.2.1 3,4'-Dichlorbenzhydrylbromid (4r) in 100 % wässrigem Ethanol (100E)

Tabelle 6.14: 3,4'-Dichlorbenzhydrylbromid (4r) in 100E.

Nr.	$k_1 / \text{s}^{-1}$	T / °C	$r^2$
190804a	$4.73 \times 10^{-5}$	34.4	0.9993
200804d	$1.48 \times 10^{-4}$	44.4	0.9998
190804b	$4.22 \times 10^{-4}$	53.6	0.9994



#### Eyring Parameter

$$\Delta H^\ddagger = 89.89 \pm 2.08 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta S^\ddagger = -35.34 \pm 6.57 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$r^2 = 0.9995$$

#### Arrhenius Parameter

$$E_a = 92.53 \pm 2.10 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\ln A = 26.27 \pm 0.80$$

$$r^2 = 0.9995$$

$$k_1(25 \text{ °C}) = (1.58 \pm 0.08) \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$$

### 6.2.2 Benzhydrylbromide in 80E

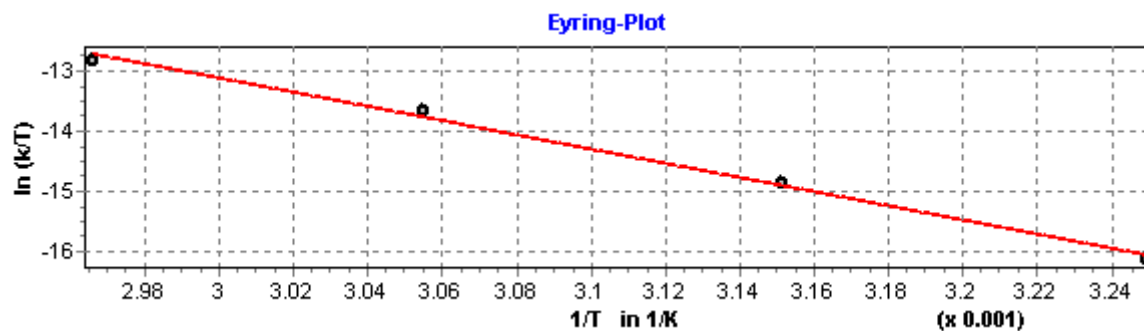
Tabelle 6.15: 3,4'-Dichlorbenzhydrylbromid (4r) in 80E.

Nr.	$k_1 / \text{s}^{-1}$	T / °C	$r^2$
060504d	$2.60 \times 10^{-4}$	25	0.9999
060504e	$2.56 \times 10^{-4}$	25	1.0000
060504f	$2.38 \times 10^{-4}$	25	0.9999

$$k_1(25 \text{ °C}) = (2.59 \pm 0.12) \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$$

Tabelle 6.16: 3,3'-Dichlorbenzhydrylbromid (**4s**) in 80E.

Nr.	$k_1 / \text{s}^{-1}$	T / °C	$r^2$
050504c	$3.21 \times 10^{-5}$	34.6	0.9996
060504d	$1.11 \times 10^{-4}$	44.2	0.9995
040504b	$3.82 \times 10^{-4}$	54.2	0.9998
040504a	$9.19 \times 10^{-4}$	64.0	0.9996

**Eyring Parameter**

$$\Delta H^\ddagger = 99.36 \pm 5.04 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta S^\ddagger = -8.69 \pm 15.65 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$r^2 = 0.9949$$

**Arrhenius Parameter**

$$E_a = 102.04 \pm 5.02 \text{ kJ mol}^{-1}$$

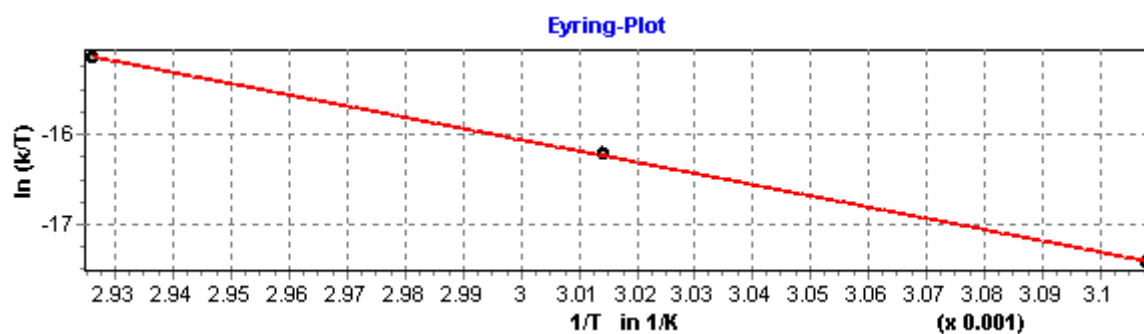
$$\ln A = 29.49 \pm 1.88$$

$$r^2 = 0.9952$$

$$\underline{k_1(25^\circ\text{C}) = (8.99 \pm 1.29) \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}}$$

Tabelle 6.17: 3,3',5-Trichlorbenzhydrylbromid (**4t**) in 80E.

Nr.	$k_1 / \text{s}^{-1}$	T / °C	$r^2$
240504c	$8.81 \times 10^{-6}$	48.6	0.9997
190504b	$3.06 \times 10^{-5}$	58.6	0.9994
180504a	$8.57 \times 10^{-5}$	68.6	0.9999



**Eyring Parameter**

$$\Delta H^\ddagger = 103.55 \pm 1.55 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta S^\ddagger = -20.42 \pm 4.67 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$r^2 = 0.9998$$

**Arrhenius Parameter**

$$E_a = 106.31 \pm 1.52 \text{ kJ mol}^{-1}$$

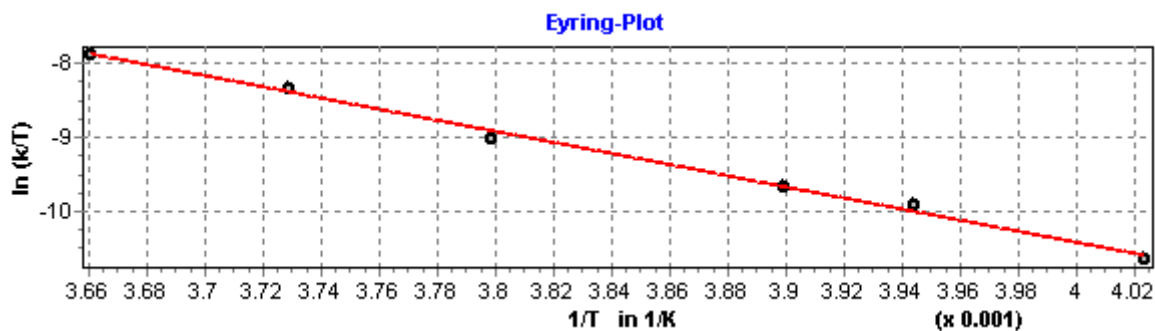
$$\ln A = 28.11 \pm 0.55$$

$$r^2 = 0.9998$$

$$\underline{k_1(25^\circ\text{C}) = (3.84 \pm 0.24) \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}}$$

**6.2.3 Benzhydrylbromide in TFE**Tabelle 6.18: Benzhydrylbromid (**4I**) in TFE.

Nr.	$k_1 / \text{s}^{-1}$	T / °C	$r^2$
170304c	$5.72 \times 10^{-3}$	-24.6	0.9989
170304a	$6.01 \times 10^{-3}$	-24.6	0.9970
050404e	$1.25 \times 10^{-2}$	-19.6	0.9996
060404a	$1.01 \times 10^{-2}$	-19.6	0.9980
160304a	$1.62 \times 10^{-2}$	-16.7	0.9992
160304b	$1.55 \times 10^{-2}$	-16.7	0.9977
160304c	$1.56 \times 10^{-2}$	-16.7	0.9995
050404b	$3.00 \times 10^{-2}$	-9.9	0.9989
050404c	$2.93 \times 10^{-2}$	-9.9	0.9972
010404c	$3.17 \times 10^{-2}$	-9.9	0.9992
160304d	$6.35 \times 10^{-2}$	-5.0	0.9995
170304e	$1.03 \times 10^{-1}$	0.0	0.9979
170304f	$9.96 \times 10^{-2}$	0.0	0.9986





**Eyring Parameter**

$$\Delta H^\ddagger = 62.24 \pm 2.12 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta S^\ddagger = -35.33 \pm 8.17 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$r^2 = 0.9954$$

**Arrhenius Parameter**

$$E_a = 64.41 \pm 2.12 \text{ kJ mol}^{-1}$$

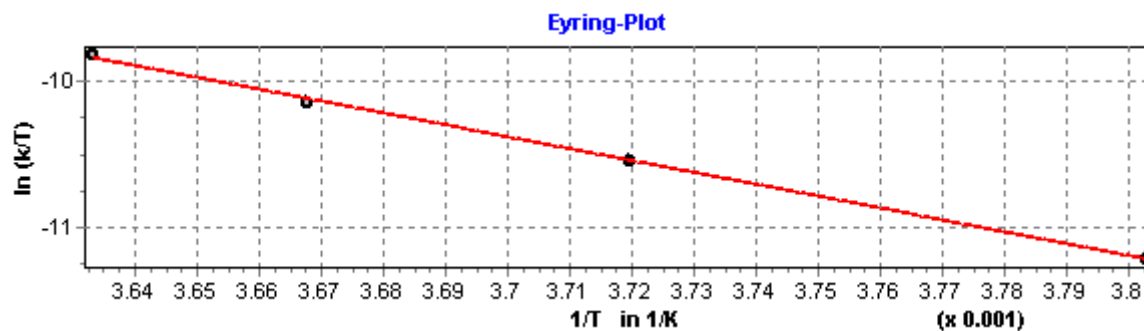
$$\ln A = 26.07 \pm 0.98$$

$$r^2 = 0.9957$$

$$\underline{k_1(25 \text{ °C}) = (1.10 \pm 0.14) \text{ s}^{-1}}$$

Tabelle 6.19: 4,4'-Dichlorbenzhydrylbromid (**4o**) in TFE.

Nr.	$k_1 / \text{s}^{-1}$	T / °C	$r^2$
130404d	$3.79 \times 10^{-3}$	-10.2	0.9965
130404e	$3.99 \times 10^{-3}$	-10.2	0.9976
140404d	$3.56 \times 10^{-3}$	-10.2	0.9982
140404e	$7.12 \times 10^{-3}$	-4.3	0.9975
130404c	$1.05 \times 10^{-2}$	-0.5	0.9992
130404b	$1.07 \times 10^{-2}$	-0.5	0.9991
140404b	$1.51 \times 10^{-2}$	2.1	0.9972
140404a	$1.50 \times 10^{-2}$	2.1	0.9980

**Eyring Parameter**

$$\Delta H^\ddagger = 67.36 \pm 1.58 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta S^\ddagger = -34.62 \pm 5.83 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$r^2 = 0.9989$$

**Arrhenius Parameter**

$$E_a = 69.60 \pm 1.58 \text{ kJ mol}^{-1}$$

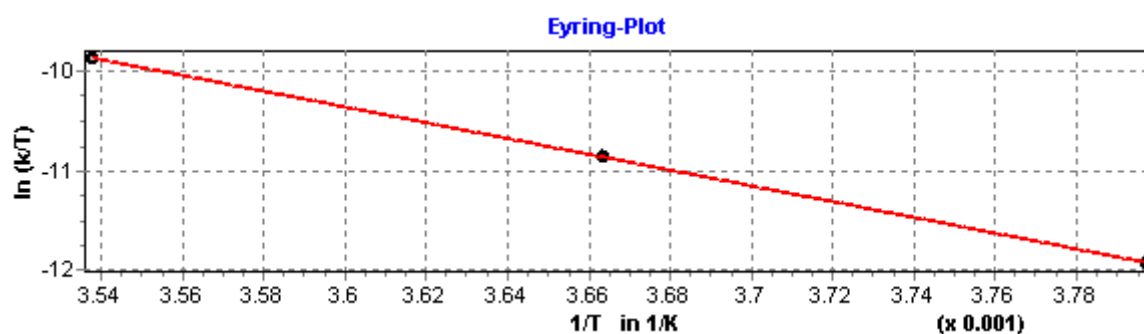
$$\ln A = 26.19 \pm 0.71$$

$$r^2 = 0.9990$$

$$\underline{k_1(25 \text{ °C}) = (1.53 \pm 0.10) \times 10^{-1} \text{ s}^{-1}}$$

Tabelle 6.20: 3-Chlorbenzhydrylbromid (**4q**) in TFE.

Nr.	$k_1 / \text{s}^{-1}$	T / °C	$r^2$
120504b	$1.72 \times 10^{-3}$	-9.8	0.9995
160404d	$5.32 \times 10^{-3}$	-0.2	0.9992
160404e	$5.19 \times 10^{-3}$	-0.2	0.9992
260404a	$1.45 \times 10^{-2}$	9.5	0.9997
260404b	$1.79 \times 10^{-2}$	9.5	0.9997

**Eyring Parameter**

$$\Delta H^\ddagger = 66.10 \pm 0.32 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta S^\ddagger = -45.80 \pm 0.31 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$r^2 = 0.9999$$

**Arrhenius Parameter**

$$E_a = 68.37 \pm 0.306 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\ln A = 24.86 \pm 0.13$$

$$r^2 = 0.9999$$

$$\underline{k_1(25 \text{ °C}) = (6.62 \pm 0.08) \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}}$$

Tabelle 6.21: 3,4'-Dichlorbenzhydrylbromid (**4r**) in TFE.

Nr.	$k_1 / \text{s}^{-1}$	T / °C	$r^2$
060504a	$1.38 \times 10^{-2}$	25.0	0.9994
060504b	$1.42 \times 10^{-2}$	25.0	0.9996
060504c	$1.41 \times 10^{-2}$	25.0	0.9994

$$\underline{k_1(25 \text{ °C}) = (1.40 \pm 0.02) \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}}$$

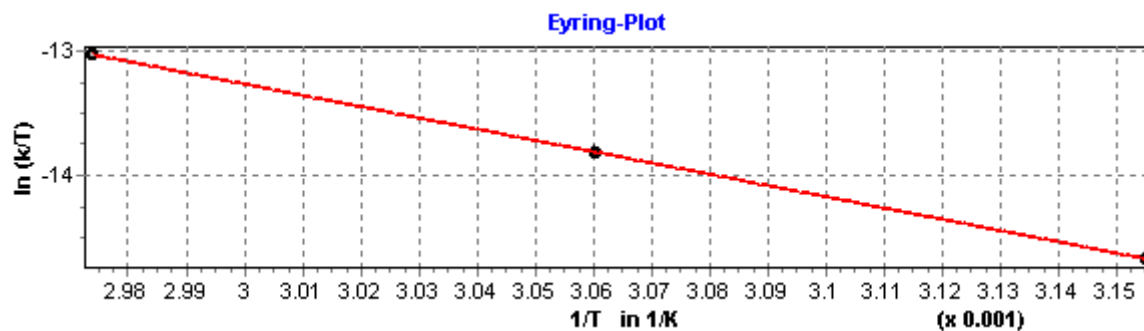
Tabelle 6.22: 3,3'-Dichlorbenzhydrylbromid (**4s**) in TFE.

Nr.	$k_1 / \text{s}^{-1}$	T / °C	$r^2$
280304b	$6.78 \times 10^{-4}$	25.0	0.9995
280304c	$6.84 \times 10^{-4}$	25.0	0.9994
280304d	$6.75 \times 10^{-4}$	25.0	0.9996
310304a	$6.41 \times 10^{-4}$	25.0	0.9994

$$\underline{k_1(25\text{ °C}) = (7.70 \pm 0.19) \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}}$$

Tabelle 6.23: 3,3',5-Trichlorbenzhydrylbromid (**4t**) in TFE.

Nr.	$k_1 / \text{s}^{-1}$	T / °C	$r^2$
150404a	$8.21 \times 10^{-4}$	63.6	0.9999
150404b	$7.34 \times 10^{-4}$	63.1	0.9999
160404a	$7.08 \times 10^{-4}$	63.1	0.9998
160404b	$3.09 \times 10^{-4}$	53.6	0.9998
190404a	$3.34 \times 10^{-4}$	53.6	0.9999
190404b	$1.32 \times 10^{-4}$	43.8	0.9997

**Eyring Parameter**

$$\Delta H^\ddagger = 76.42 \pm 0.45 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta S^\ddagger = -78.61 \pm 1.39 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$r^2 = 0.9999$$

**Arrhenius Parameter**

$$E_a = 79.13 \pm 0.48 \text{ kJ mol}^{-1}$$

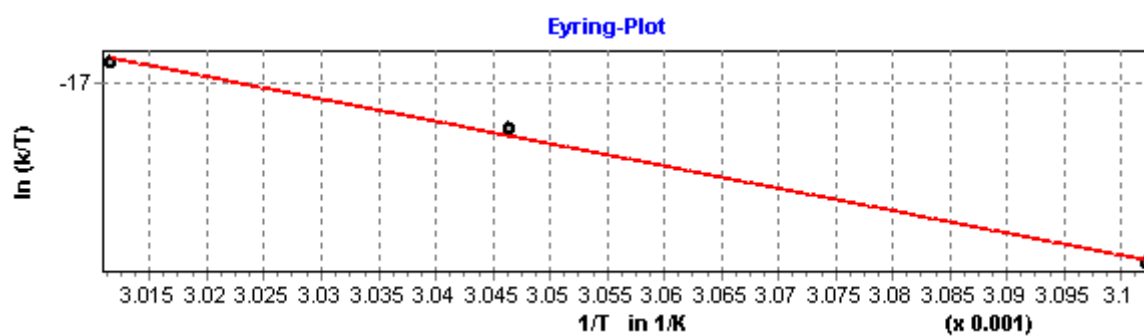
$$\ln A = 21.09 \pm 0.18$$

$$r^2 = 0.9999$$

$$\underline{k_1(25\text{ °C}) = (1.99 \pm 0.03) \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}}$$

Tabelle 6.24: 3,3',5,5'-Tetrachlorbenzhydrylbromid (**4u**) in TFE.

Nr.	$k_1 / \text{s}^{-1}$	T / °C	$r^2$
111004a	$5.57 \times 10^{-5}$	49.2	0.9997
211004e	$1.13 \times 10^{-5}$	55.1	0.9996
151004c	$1.51 \times 10^{-5}$	58.9	0.9997

**Eyring Parameter**

$$\Delta H^\ddagger = 89.80 \pm 5.21 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta S^\ddagger = -67.50 \pm 15.89 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$r^2 = 0.9967$$

**Arrhenius Parameter**

$$E_a = 92.52 \pm 5.20 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\ln A = 22.43 \pm 1.91$$

$$r^2 = 0.9969$$

$$\underline{k_1(25^\circ\text{C}) = (3.42 \pm 0.65) \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}}$$

## 6.2.4 Benzhydrylbromide in HFIP

Tabelle 6.25: Eichkurve Benzhydrylbromid (**4I**) in HFIP (25°C).

$c$ [mol L <sup>-1</sup> ]	$\kappa$ (S)
0	0
$2.23 \times 10^{-4}$	$(1.21 \pm 0.71) \times 10^{-2}$
$4.47 \times 10^{-4}$	$(2.08 \pm 0.67) \times 10^{-2}$
$6.70 \times 10^{-4}$	$(3.15 \pm 0.59) \times 10^{-2}$
$8.93 \times 10^{-4}$	$(4.54 \pm 0.71) \times 10^{-2}$
$1.12 \times 10^{-3}$	$(5.79 \pm 0.64) \times 10^{-2}$
$1.34 \times 10^{-3}$	$(6.64 \pm 0.67) \times 10^{-2}$
$1.56 \times 10^{-3}$	$(7.42 \pm 0.71) \times 10^{-2}$
$1.78 \times 10^{-3}$	$(8.44 \pm 0.81) \times 10^{-2}$
$2.01 \times 10^{-3}$	$(9.16 \pm 0.82) \times 10^{-2}$
$2.23 \times 10^{-3}$	$(1.03 \pm 0.75) \times 10^{-1}$
$2.45 \times 10^{-3}$	$(1.10 \pm 0.74) \times 10^{-1}$
$2.68 \times 10^{-3}$	$(1.21 \pm 0.76) \times 10^{-1}$
$2.90 \times 10^{-3}$	$(1.30 \pm 0.69) \times 10^{-1}$
$3.12 \times 10^{-3}$	$(1.39 \pm 0.89) \times 10^{-1}$
$4.23 \times 10^{-3}$	$(1.86 \pm 0.73) \times 10^{-1}$
$5.37 \times 10^{-3}$	$(2.34 \pm 0.69) \times 10^{-1}$
$6.47 \times 10^{-3}$	$(2.80 \pm 0.71) \times 10^{-1}$
$7.60 \times 10^{-3}$	$(3.26 \pm 0.70) \times 10^{-1}$

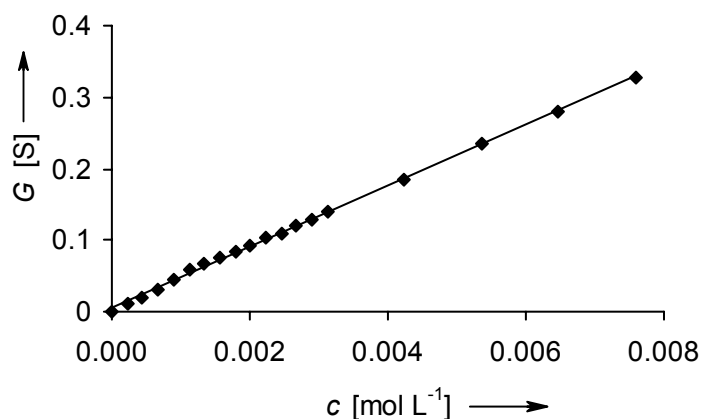
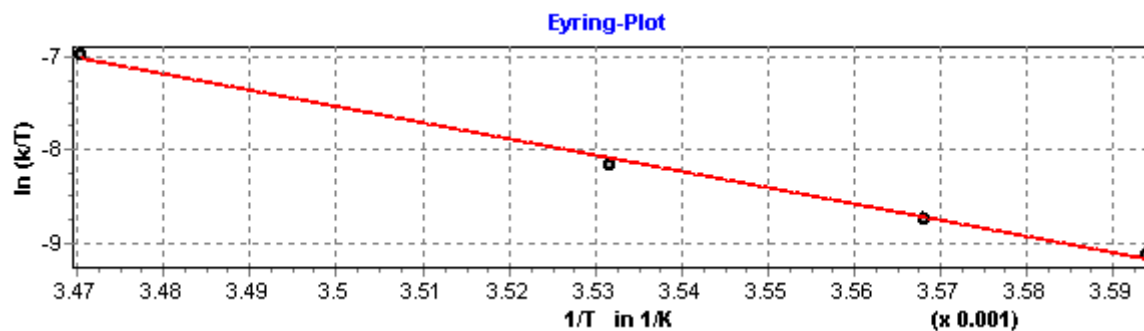
Abbildung 6.2: Auftragung der elektrische Leitfähigkeit ( $G$ ) gegen die Konzentration ( $c$ ) des Benzhydrylbromids (**4I**) in HFIP.

Tabelle 6.26: 3-Chlorbenzhydrylbromid (**4q**) in HFIP.

Nr.	$k_1 / \text{s}^{-1}$	T / °C	$r^2$
180604b	$3.05 \times 10^{-2}$	5.1	0.9956
180604d	$4.47 \times 10^{-2}$	7.1	0.9954
170604a	$7.99 \times 10^{-2}$	10.0	0.9962
180604c	$2.68 \times 10^{-1}$	15.0	0.9991

**Eyring Parameter**

$$\Delta H^\ddagger = 144.63 \pm 6.87 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta S^\ddagger = 245.94 \pm 24.33 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$r^2 = 0.9955$$

**Arrhenius Parameter**

$$E_a = 146.98 \pm 6.88 \text{ kJ mol}^{-1}$$

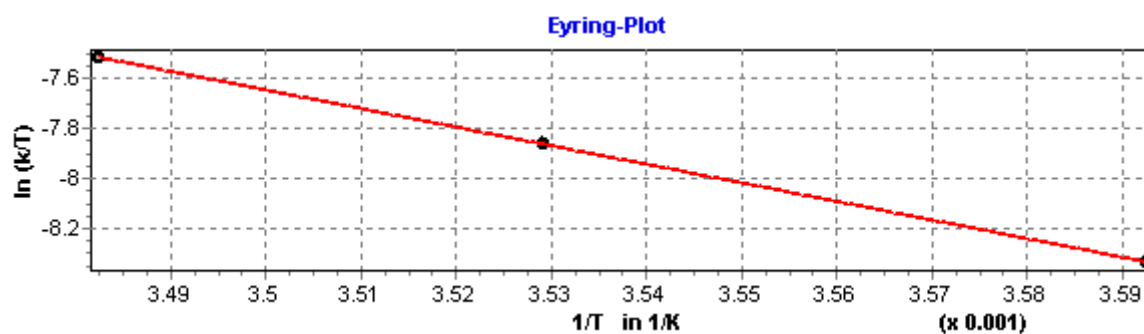
$$\ln A = 59.99 \pm 2.93$$

$$r^2 = 0.9956$$

$$\underline{k_1(25^\circ\text{C}) = (2.01 \pm 0.31) \text{ s}^{-1}}$$

Tabelle 6.27: 3,4-Dichlorbenzhydrylbromid (**4r**) in HFIP.

Nr.	$k_1 / \text{s}^{-1}$	T / °C	$r^2$
110604c	$6.69 \times 10^{-2}$	5.2	0.9913
161604b	$1.09 \times 10^{-1}$	10.2	0.9947
110604b	$1.69 \times 10^{-1}$	14.0	0.9904
160604a	$1.42 \times 10^{-1}$	14.0	0.9967



**Eyring Parameter**

$$\Delta H^\ddagger = 61.10 \pm 0.02 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta S^\ddagger = -47.32 \pm 0.07 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$r^2 = 0.9999$$

**Arrhenius Parameter**

$$E_a = 63.45 \pm 0.01 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\ln A = 24.71 \pm 0.01$$

$$r^2 = 0.9999$$

$$\underline{k_1(25 \text{ }^\circ\text{C}) = (4.14 \pm 0.01) \times 10^{-1} \text{ s}^{-1}}$$

Tabelle 6.28: 3,3'-Dichlorbenzhydrylbromid (**4s**) in HFIP.

Nr.	$k_1 / \text{s}^{-1}$	T / °C	$r^2$
090604a	$5.89 \times 10^{-2}$	25	0.9869
150604a	$5.60 \times 10^{-2}$	25	0.9854
161604a1	$5.71 \times 10^{-2}$	25	0.9951

$$\underline{k_1(25 \text{ }^\circ\text{C}) = (5.73 \pm 0.14) \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}}$$

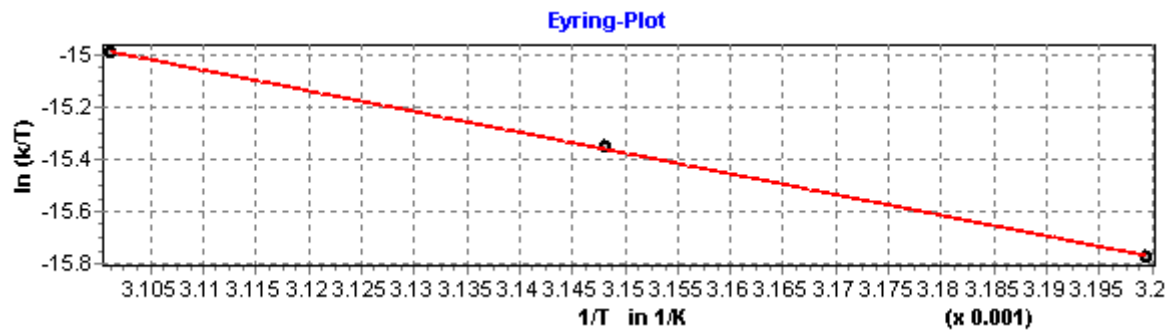
Tabelle 6.29: 3,3',5-Trichlorbenzhydrylbromid (**4t**) in HFIP.

Nr.	$k_1 / \text{s}^{-1}$	T / °C	$r^2$
090604a	$2.32 \times 10^{-3}$	25	0.9792
090604b	$2.31 \times 10^{-3}$	25	0.9874
090604c	$2.30 \times 10^{-3}$	25	0.9901
090604d	$2.31 \times 10^{-3}$	25	0.9899

$$\underline{k_1(25 \text{ }^\circ\text{C}) = (2.31 \pm 0.01) \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}}$$

Tabelle 6.30: 3,3',5,5'-Tetrachlorbenzhydrylbromid (**4u**) in HFIP.

Nr.	$k_1 / \text{s}^{-1}$	T / °C	$r^2$
221104c	$4.39 \times 10^{-5}$	39.4	0.9953
191104b	$6.80 \times 10^{-5}$	44.5	0.9949
181104a	$9.88 \times 10^{-5}$	49.3	0.9879



### Eyring Parameter

$$\Delta H^\ddagger = 66.09 \pm 1.34 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta S^\ddagger = -11.72 \pm 4.23 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$r^2 = 0.9996$$

### Arrhenius Parameter

$$E_a = 68.73 \pm 1.33 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\ln A = 16.42 \pm 0.50$$

$$r^2 = 0.9996$$

$$\underline{k_1(25^\circ\text{C}) = (7.68 \pm 0.32) \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}}$$



### 6.3 Benzhydryltosylate

#### 6.3.1 Benzhydryltosylate in 90 % wässrigem Aceton (90A)

Tabelle 6.31: Eichkurve *para*-Toluolsulfonsäure (15) in 90A (25°C).

$c$ [mol L <sup>-1</sup> ]	$\kappa$ (S)
0	0
$4.17 \times 10^{-4}$	$(5.45 \pm 0.04) \times 10^{-1}$
$8.33 \times 10^{-4}$	$1.03 \pm 0.07$
$1.25 \times 10^{-3}$	$1.45 \pm 0.07$
$1.67 \times 10^{-3}$	$1.82 \pm 0.07$
$2.08 \times 10^{-3}$	$2.20 \pm 0.07$

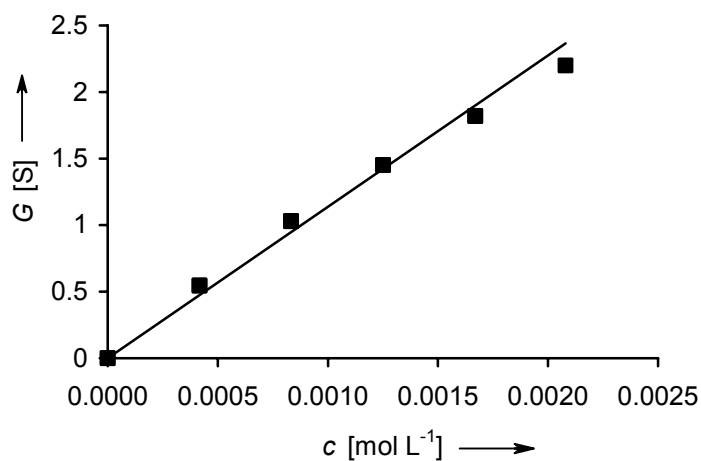
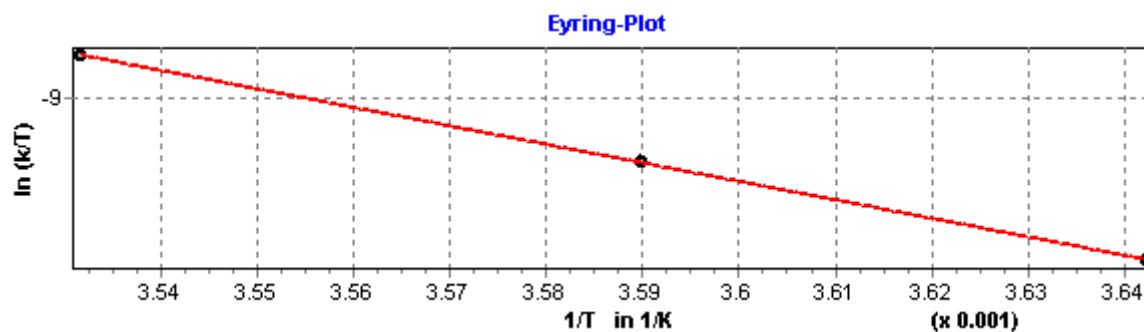


Abbildung 6.3: Auftragung der elektrische Leitfähigkeit ( $G$ ) gegen die Konzentration ( $c$ ) der *para*-Toluolsulfonsäure (15) in 90A.

Tabelle 6.32: Benzhydryltosylat (5I) in 90A.

Nr.	$k_1 / s^{-1}$	$T / ^\circ C$	$r^2$
020604c	$1.35 \times 10^{-2}$	1.4	0.9946
020604a	$2.38 \times 10^{-2}$	5.4	0.9965
020604d	$4.43 \times 10^{-2}$	10	0.9987

**Eyring Parameter**

$$\Delta H^\ddagger = 87.16 \pm 0.54 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta S^\ddagger = 37.44 \pm 1.94 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$r^2 = 0.9999$$

**Arrhenius Parameter**

$$E_a = 89.48 \pm 0.53 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\ln A = 34.89 \pm 0.23$$

$$r^2 = 0.9999$$

$$\underline{k_1(25 \text{ }^\circ\text{C}) = (3.01 \pm 0.05) \times 10^{-1} \text{ s}^{-1}}$$

Tabelle 6.33: 3,4'-Dichlorbenzhydryltosylat (**5r**) in 90A.

Nr.	$k_1 / \text{s}^{-1}$	T / °C	$r^2$
270804a	$2.59 \times 10^{-3}$	25	0.9995
270804b	$2.64 \times 10^{-3}$	25	0.9993
270804c	$2.57 \times 10^{-3}$	25	0.9990

$$\underline{k_1(25 \text{ }^\circ\text{C}) = (2.60 \pm 0.04) \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}}$$

Tabelle 6.34: 3,3'-Dichlorbenzhydryltosylat (**5s**) in 90A.

Nr.	$k_1 / \text{s}^{-1}$	T / °C	$r^2$
070704a	$1.97 \times 10^{-4}$	25	0.9990
070704b	$2.07 \times 10^{-4}$	25	0.9992
070704c	$2.10 \times 10^{-4}$	25	0.9993

$$\underline{k_1(25 \text{ }^\circ\text{C}) = (2.05 \pm 0.07) \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}}$$

## 6.3.2 Benzhydryltosylate in 80 % wässrigem Aceton (80A)

Tabelle 6.35: Eichkurve *para*-Toluolsulfonsäure (15) in 80A (25°C).

$c$ [mol L <sup>-1</sup> ]	$\kappa$ (S)
0	0
$4.13 \times 10^{-4}$	$1.01 \pm 0.08$
$8.27 \times 10^{-4}$	$2.07 \pm 0.08$
$1.24 \times 10^{-3}$	$3.16 \pm 0.07$
$1.65 \times 10^{-3}$	$4.21 \pm 0.07$

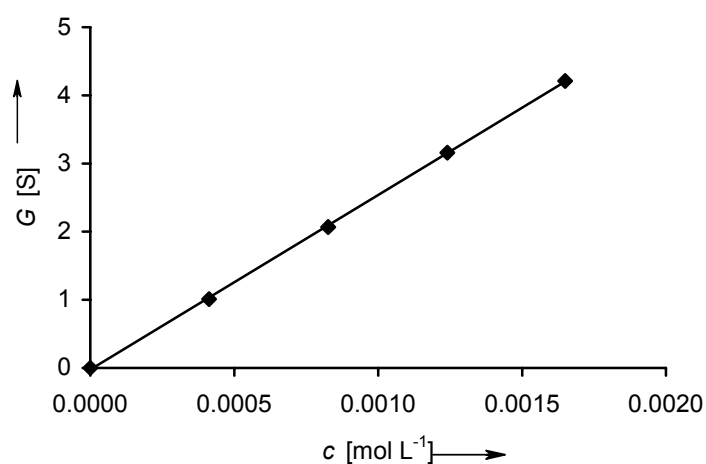
Abbildung 6.4: Auftragung der elektrischen Leitfähigkeit ( $G$ ) gegen die Konzentration ( $c$ ) der *para*-Toluolsulfonsäure (15) in 80A.

Tabelle 6.36: 3,4'-Dichlorbenzhydryltosylat (5r) in 80A.

Nr.	$k_1 / \text{s}^{-1}$	$T / ^\circ\text{C}$	$r^2$
260804g	$1.37 \times 10^{-2}$	25	0.9990
270804h	$1.46 \times 10^{-2}$	25	0.9988
270804i	$1.39 \times 10^{-2}$	25	0.9995

$$\underline{k_1(25^\circ\text{C}) = (1.41 \pm 0.05) \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}}$$

Tabelle 6.37: 3,3'-Dichlorbenzhydryltosylat (5s) in 80A.

Nr.	$k_1 / \text{s}^{-1}$	$T / ^\circ\text{C}$	$r^2$
060704a	$1.06 \times 10^{-3}$	25	0.9997
060704b	$1.08 \times 10^{-3}$	25	0.9994

$$\underline{k_1(25\text{ °C}) = (1.07 \pm 0.01) \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}}$$

Tabelle 6.38: 3,3',5-Trichlorbenzhydryltosylat (**5t**) in 80A.

Nr.	$k_1 / \text{s}^{-1}$	T / °C	$r^2$
290504a	$4.25 \times 10^{-5}$	25	0.9998
010604a	$3.90 \times 10^{-5}$	25	0.9971
010604b	$4.01 \times 10^{-5}$	25	0.9997

$$\underline{k_1(25\text{ °C}) = (4.05 \pm 0.18) \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}}$$

### 6.3.3. Benzhydryltosylate in 100E

Tabelle 6.39: Eichkurve *para*-Toluolsulfonsäure (**15**) in 100E (25°C).

c [mol L <sup>-1</sup> ]	$\kappa$ (S)
0	0
$4.17 \times 10^{-4}$	$(5.23 \pm 0.04) \times 10^{-1}$
$8.33 \times 10^{-4}$	$(9.86 \pm 0.07) \times 10^{-1}$
$1.25 \times 10^{-3}$	$1.41 \pm 0.07$
$1.67 \times 10^{-3}$	$1.80 \pm 0.07$
$2.08 \times 10^{-3}$	$2.17 \pm 0.06$
$2.50 \times 10^{-3}$	$2.53 \pm 0.06$

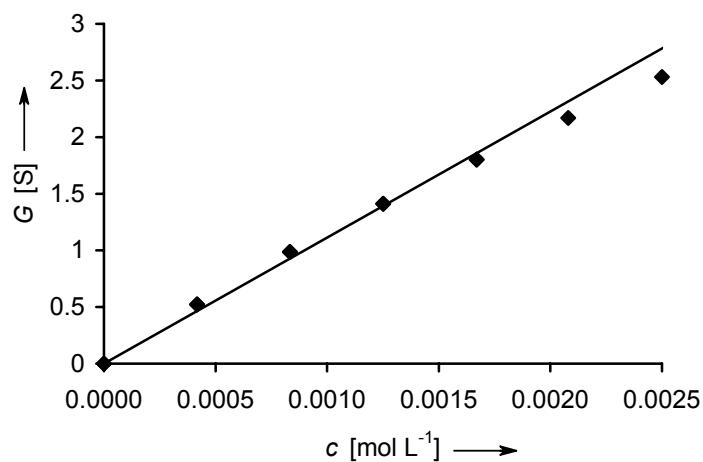


Abbildung 6.5: Auftragung der elektrische Leitfähigkeit ( $G$ ) gegen die Konzentration ( $c$ ) der *para*-Toluolsulfonsäure (**15**) in 100E.

Tabelle 6.40: 3-Chlorbenzhydryltosylat (**5q**) in 100E.

Nr.	$k_1 / \text{s}^{-1}$	T / °C	$r^2$
130704g	$5.67 \times 10^{-2}$	25	0.9983
130704h	$5.37 \times 10^{-2}$	25	0.9975
130704i	$5.57 \times 10^{-2}$	25	0.9995

$$\underline{k_1(25\text{ °C}) = (5.54 \pm 0.15) \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}}$$

Tabelle 6.41: 3,4'-Dichlorbenzhydryltosylat (**5r**) in 100E.

Nr.	$k_1 / \text{s}^{-1}$	T / °C	$r^2$
250804a	$2.90 \times 10^{-2}$	25	0.9987
250804b	$2.86 \times 10^{-2}$	25	0.9969
250804c	$2.79 \times 10^{-2}$	25	0.9978

$$\underline{k_1(25\text{ °C}) = (2.85 \pm 0.05) \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}}$$

Tabelle 6.42: 3,3'-Dichlorbenzhydryltosylat (**5s**) in 100E.

Nr.	$k_1 / \text{s}^{-1}$	T / °C	$r^2$
080704a	$1.83 \times 10^{-3}$	25	0.9990
080704b	$1.85 \times 10^{-3}$	25	0.9989
080704c	$1.84 \times 10^{-3}$	25	0.9985

$$\underline{k_1(25\text{ °C}) = (1.85 \pm 0.01) \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}}$$

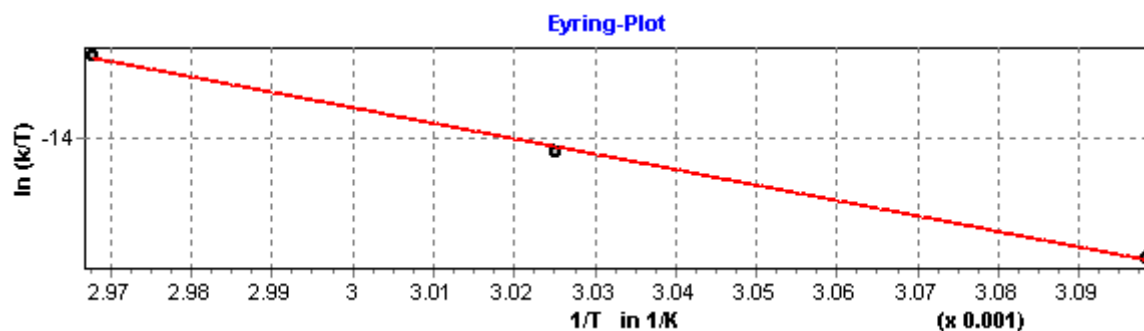
Tabelle 6.43: 3,3',5-Trichlorbenzhydryltosylat (**5t**) in 100E.

Nr.	$k_1 / \text{s}^{-1}$	T / °C	$r^2$
110504a	$1.03 \times 10^{-4}$	25	0.9998
120504a	$9.01 \times 10^{-5}$	25	0.9987
120504b	$9.65 \times 10^{-5}$	25	0.9997

$$\underline{k_1(25\text{ °C}) = (9.65 \pm 0.64) \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}}$$

Tabelle 6.44: 3,3',5,5'-Tetrachlorbenzhydryltosylat (**5u**) in 100E.

Nr.	$k_1 / \text{s}^{-1}$	T / °C	$r^2$
031204c	$1.12 \times 10^{-4}$	49.6	0.9997
021204b	$2.47 \times 10^{-4}$	57.4	0.9988
011204a	$5.06 \times 10^{-4}$	63.8	0.9995

**Eyring Parameter**

$$\Delta H^\ddagger = 93.08 \pm 3.75 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta S^\ddagger = -32.95 \pm 11.37 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$r^2 = 0.9984$$

**Arrhenius Parameter**

$$E_a = 95.82 \pm 3.77 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\ln A = 26.60 \pm 1.37$$

$$r^2 = 0.9985$$

$$\underline{k_1(25^\circ\text{C}) = (5.82 \pm 0.85) \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}}$$

**6.3.4 Benzhydryltosylate in 80E**Tabelle 6.45: Eichkurve *para*-Toluolsulfonsäure (**15**) in 80E (25°C).

c [mol L <sup>-1</sup> ]	$\kappa$ (S)
0	0
$4.17 \times 10^{-4}$	$(7.64 \pm 0.12) \times 10^{-1}$
$8.33 \times 10^{-4}$	$1.49 \pm 0.01$
$1.25 \times 10^{-3}$	$2.31 \pm 0.02$
$1.67 \times 10^{-3}$	$3.20 \pm 0.01$
$2.08 \times 10^{-3}$	$4.12 \pm 0.01$
$2.50 \times 10^{-3}$	$5.01 \pm 0.02$

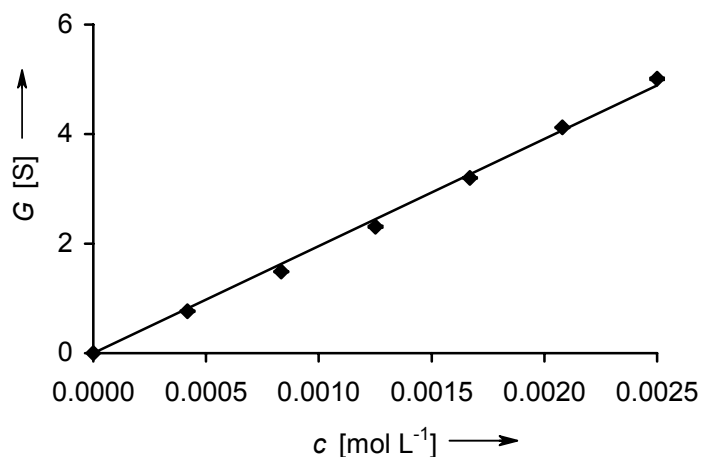
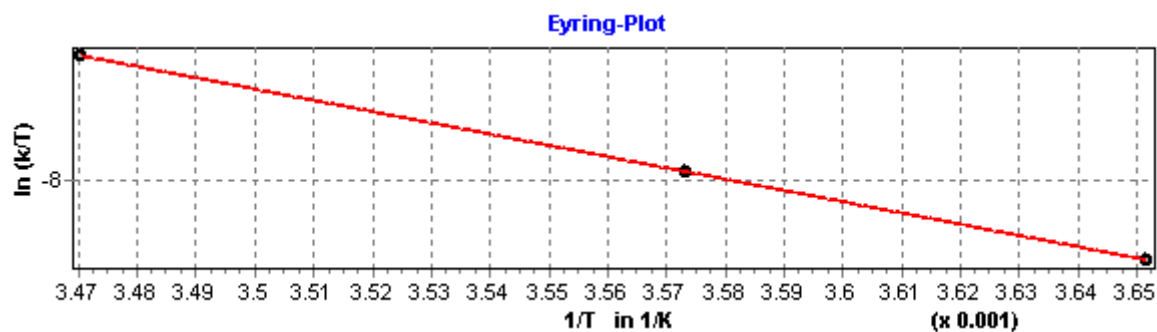


Abbildung 6.6: Auftragung der elektrische Leitfähigkeit ( $G$ ) gegen die Konzentration ( $c$ ) der *para*-Toluolsulfonsäure (**15**) in 80E.

Tabelle 6.46: 3-Chlorbenzhydryltosylat (**5q**) in 80E.

Nr.	$k_1 / \text{s}^{-1}$	$T / ^\circ\text{C}$	$r^2$
140704c	$5.16 \times 10^{-2}$	0.7	0.9989
140704d	$9.96 \times 10^{-2}$	6.7	0.9980
140704a	$2.42 \times 10^{-1}$	15.0	0.9970



### Eyring Parameter

$$\Delta H^\ddagger = 68.73 \pm 0.55 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta S^\ddagger = 28.24 \pm 0.24 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$r^2 = 0.9999$$

### Arrhenius Parameter

$$E_a = 71.06 \pm 0.56 \text{ kJ mol}^{-1}$$

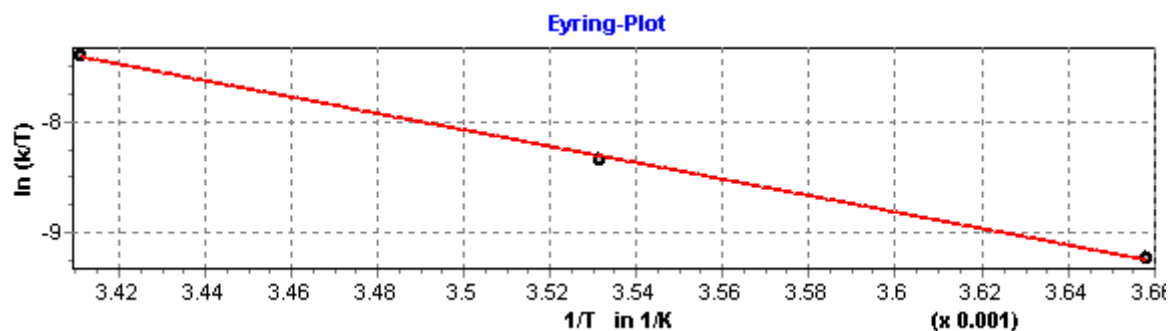
$$\ln A = 28.24 \pm 0.24$$

$$r^2 = 0.9999$$

$$\underline{k_1(25^\circ\text{C}) = (6.55 \pm 0.09) \times 10^{-1} \text{ s}^{-1}}$$

Tabelle 6.47: 3,4-Dichlorbenzhydryltosylat (**5r**) in 80E.

Nr.	$k_1 / \text{s}^{-1}$	T / °C	$r^2$
260804d	$2.68 \times 10^{-2}$	0.2	0.9984
260804c	$6.93 \times 10^{-2}$	10.0	0.9994
260804e	$1.78 \times 10^{-1}$	20.0	0.9799



Eyring Parameter

$$\Delta H^\ddagger = 61.41 \pm 0.72 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta S^\ddagger = -49.70 \pm 2.56 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$r^2 = 0.9999$$

Arrhenius Parameter

$$E_a = 63.76 \pm 0.75 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\ln A = 24.43 \pm 0.32$$

$$r^2 = 0.9999$$

$$\underline{k_1(25 \text{ °C}) = (2.74 \pm 0.04) \times 10^{-1} \text{ s}^{-1}}$$

Tabelle 6.48: 3,3'-Dichlorbenzhydryltosylat (**5s**) in 80E.

Nr.	$k_1 / \text{s}^{-1}$	T / °C	$r^2$
050704a	$1.63 \times 10^{-2}$	25	0.9994
050704c	$1.58 \times 10^{-2}$	25	0.9994
070504a	$1.60 \times 10^{-2}$	25	0.9994
070504c	$1.52 \times 10^{-2}$	25	0.9990

$$\underline{k_1(25 \text{ °C}) = (1.58 \pm 0.05) \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}}$$



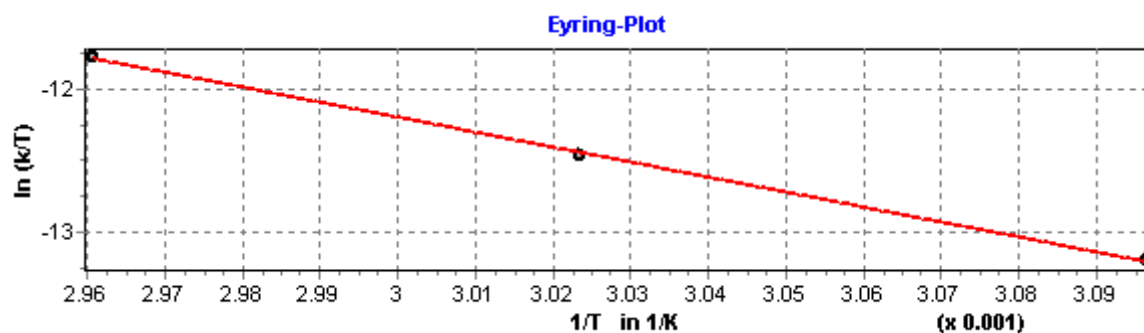
Tabelle 6.49: 3,3',5-Trichlorbenzhydryltosylat (**5t**) in 80E.

Nr.	$k_1 / \text{s}^{-1}$	T / °C	$r^2$
100504a	$9.35 \times 10^{-4}$	25	0.9998
100504b	$9.34 \times 10^{-4}$	25	0.9998
110504c	$8.71 \times 10^{-4}$	25	0.9999

$$\underline{k_1(25\text{ °C}) = (9.13 \pm 0.37) \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}}$$

Tabelle 6.50: 3,3',5,5'-Tetrachlorbenzhydryltosylat (**5u**) in 80E.

Nr.	$k_1 / \text{s}^{-1}$	T / °C	$r^2$
271104b	$5.98 \times 10^{-4}$	49.8	0.9949
281104c	$1.27 \times 10^{-2}$	57.6	0.9985
261104a	$2.60 \times 10^{-3}$	64.6	0.9991

**Eyring Parameter**

$$\Delta H^\ddagger = 87.30 \pm 2.60 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta S^\ddagger = -37.08 \pm 7.86 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$r^2 = 0.9991$$

**Arrhenius Parameter**

$$E_a = 90.05 \pm 2.61 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\ln A = 26.10 \pm 0.95$$

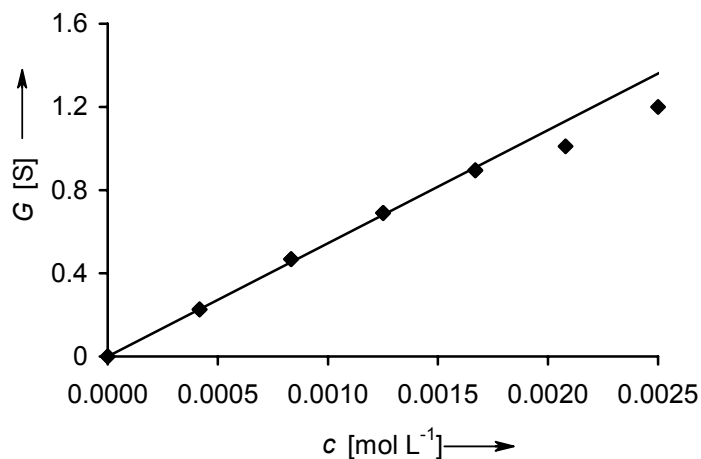
$$r^2 = 0.9992$$

$$\underline{k_1(25\text{ °C}) = (3.65 \pm 0.37) \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}}$$

## 6.3.5 Benzhydryltosylate in TFE

Tabelle 6.51: Eichkurve *para*-Toluolsulfonsäure (**15**) in TFE (25°C).

$c$ [mol L <sup>-1</sup> ]	$\kappa$ (S)
0	0
$4.17 \times 10^{-4}$	$(2.27 \pm 0.03) \times 10^{-1}$
$8.33 \times 10^{-4}$	$(4.68 \pm 0.05) \times 10^{-1}$
$1.25 \times 10^{-3}$	$(6.90 \pm 0.06) \times 10^{-1}$
$1.67 \times 10^{-3}$	$(8.95 \pm 0.07) \times 10^{-1}$
$2.08 \times 10^{-3}$	$1.01 \pm 0.01$
$2.50 \times 10^{-3}$	$1.20 \pm 0.01$

Abbildung 6.7: Auftragung der elektrische Leitfähigkeit ( $G$ ) gegen die Konzentration ( $c$ ) der *para*-Toluolsulfonsäure (**15**) in TFE.Tabelle 6.52: 3,3',5-Trichlorbenzhydryltosylat (**5t**) in TFE.

Nr.	$k_1 / s^{-1}$	$T / ^\circ C$	$r^2$
110504d	$4.33 \times 10^{-2}$	25.0	0.9992
110504b	$4.40 \times 10^{-2}$	25.0	0.9987
110504c	$4.36 \times 10^{-2}$	25.0	0.9985

$$\underline{k_1(25^\circ C) = (4.36 \pm 0.13) \times 10^{-2} s^{-1}}$$

Tabelle 6.53: 3,3',5,5'-Tetrachlorbenzhydryltosylat (**5u**) in TFE.

Nr.	$k_1 / \text{s}^{-1}$	T / °C	$r^2$
261104c	$1.09 \times 10^{-3}$	25.0	0.9995
261104d	$1.05 \times 10^{-3}$	25.0	0.9992

$$\underline{k_1(25\text{ °C}) = (1.07 \pm 0.03) \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}}$$

## 6.4 3,3',5-Trichlorbenzhydrylmesylat (6t)

### 6.4.1 3,3',5-Trichlorbenzhydrylmesylat (6t) in 100E

Tabelle 6.54: Eichkurve Methansulfonsäure (17) in 100E (25°C).

c [mol L <sup>-1</sup> ]	κ (S)
0	0
$4.17 \times 10^{-4}$	$(6.58 \pm 0.11) \times 10^{-1}$
$8.33 \times 10^{-4}$	$1.50 \pm 0.01$
$1.25 \times 10^{-3}$	$2.39 \pm 0.01$
$1.67 \times 10^{-3}$	$3.17 \pm 0.01$
$2.08 \times 10^{-3}$	$3.91 \pm 0.01$
$2.50 \times 10^{-3}$	$4.59 \pm 0.01$

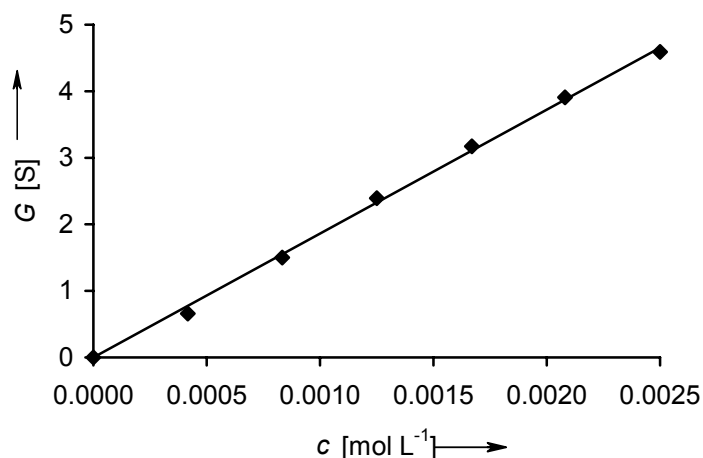


Abbildung 6.8: Auftragung der elektrischen Leitfähigkeit ( $G$ ) gegen die Konzentration ( $c$ ) der Methansulfonsäure (17) in 100E.

Tabelle 6.55: 3,3',5-Trichlorbenzhydrylmesylat (6t) in 100E.

Nr.	$k_1 / \text{s}^{-1}$	T / °C	$r^2$
090904a	$4.57 \times 10^{-5}$	25	0.9988

$$\underline{k_1(25\text{ °C}) \approx 4.57 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}}$$

## 6.4.2 3,3',5-Trichlorbenzhydrylmesylat (6t) in 80E

Tabelle 6.56: Eichkurve Methansulfonsäure (17) in 80E (25°C).

c [mol L <sup>-1</sup> ]	κ (S)
0	0
4.17 × 10 <sup>-4</sup>	(6.33 ± 0.08) × 10 <sup>-1</sup>
8.33 × 10 <sup>-4</sup>	1.25 ± 0.01
1.25 × 10 <sup>-3</sup>	1.87 ± 0.01
1.67 × 10 <sup>-3</sup>	2.50 ± 0.01
2.08 × 10 <sup>-3</sup>	3.01 ± 0.01
2.50 × 10 <sup>-3</sup>	3.61 ± 0.01

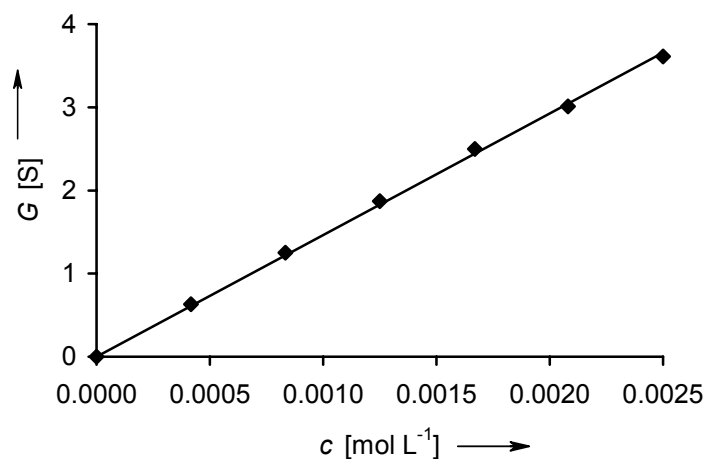
Abbildung 6.9: Auftragung der elektrische Leitfähigkeit ( $G$ ) gegen die Konzentration ( $c$ ) der Methansulfonsäure (17) in 80E.

Tabelle 6.57: 3,3',5-Trichlorbenzhydrylmesylat (6t) in 80E.

Nr.	$k_1 / \text{s}^{-1}$	T / °C	$r^2$
060904a	6.09 × 10 <sup>-4</sup>	25	0.9982
070904b	6.20 × 10 <sup>-4</sup>	25	0.9989
070904c	7.42 × 10 <sup>-4</sup>	25	0.9994

$$\underline{k_1(25\text{ °C}) = (6.57 \pm 0.74) \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}}$$

## 6.4.3 3,3',5-Trichlorbenzhydrylmesylat (6t) in TFE

Tabelle 6.58: Eichkurve Methansulfonsäure (17) in TFE (25°C).

n [mmol]	$\kappa$ (S)
0	0
$4.17 \times 10^{-4}$	$(2.68 \pm 0.03) \times 10^{-1}$
$8.33 \times 10^{-4}$	$(4.92 \pm 0.04) \times 10^{-1}$
$1.25 \times 10^{-3}$	$(7.01 \pm 0.06) \times 10^{-1}$
$1.67 \times 10^{-3}$	$(9.53 \pm 0.07) \times 10^{-1}$
$2.08 \times 10^{-3}$	$1.19 \pm 0.01$
$2.50 \times 10^{-3}$	$1.42 \pm 0.01$

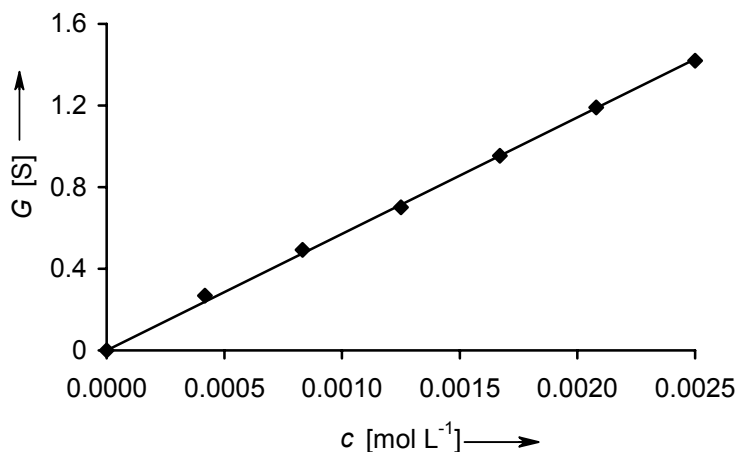
Abbildung 6.10: Auftragung der elektrische Leitfähigkeit ( $G$ ) gegen die Konzentration ( $c$ ) der Methansulfonsäure (17) in TFE.

Tabelle 6.59: 3,3',5-Trichlorbenzhydrylmesylat (6t) in TFE.

Nr.	$k_1 / \text{s}^{-1}$	T / °C	$r^2$
070904a	$5.02 \times 10^{-2}$	25	0.9721

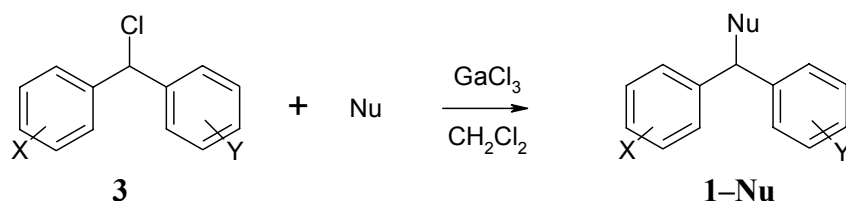
$$\underline{k_1(25\text{ °C}) \approx 5.02 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}}$$

## 7. Kinetische Untersuchung von $\pi$ -Nukleophilen

Die kinetischen Messungen wurden in ausgeheizten, mit Stickstoff gespülten und mit Magnetrührstäbchen bestückten Schlenkkolben durchgeführt. Der Kolben wurde in einem Kryostaten mit einer definierten Menge Dichlormethan mindestens fünf Minuten auf die gewünschte Temperatur gekühlt. Die als Stammlösung in Dichlormethan vorliegenden Elektrophile, Nukleophile und zusätzliche Chloridquelle (TEBA) wurden der Lösung mit Hilfe von Mikroliterspritzen zugespritzt. Die Lewisäuren Galliumtrichlorid und Titanatetrachlorid lagen ebenfalls als Stammlösung vor, wohingegen das Bortrichlorid als Gas eingespritzt wurde. Am Ende der Messung wurde die Temperatur mit einem Einstechthermometer in der Reaktionslösung gemessen.

Allgemeine Arbeitsvorschrift 5 (AAV-5) zur Produktstudie von Benzhydryl-Derivaten mit  $\pi$ -Nukleophilen (Schema 7.1).

Schema 7.1:



In einem ausgeheizten Rundkolben wurde Dichlormethan bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  vorgelegt und mit einem Überschuss an Galliumtrichlorid versetzt. Dazu wurde eine Lösung des subst. Benzhydrylchlorids, des TEBA's und des Nukleophils, gelöst in 5 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , zugetropft. Nach der Beendigung der Reaktion, wurde die Lösung auf 15 mL konz.  $\text{NH}_3$  und 15 mL ges.  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösung gegeben, im Anschluß zweimal mit je 20 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ausgeschüttelt. Nach dem Trocknen mit  $\text{MgSO}_4$  und dem Entfernen des Lösungsmittels wurde das Rohprodukt noch bei  $80\text{ }^\circ\text{C}$  ( $2.0 \times 10^{-2}$  mbar) gehalten, um überschüssiges Nukleophil zu entfernen.

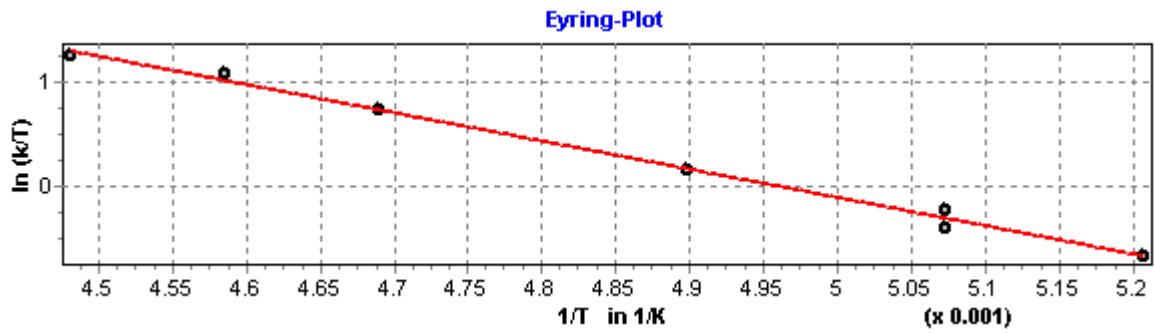
Stereoisomerengemische, die aus prochiralen Ausgangsverbindungen hergestellt wurden, wurde nicht getrennt.

## 7.1 Kinetische Untersuchungen von Aromaten

7.1.1 Reaktionen des 3-Chlorbenzhydrylium-Ions (1q) mit *m*-Xylol (43)Tabelle 7.1: Geschwindigkeitskonstanten und Konzentrationen in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>; gemessen bei 445 nm.

Nr.	$c_0(\text{E}) /$ [mol L <sup>-1</sup> ]	$c_0(\text{Nu}) /$ [mol L <sup>-1</sup> ]	$c_0(\text{GaCl}_3) /$ [mol L <sup>-1</sup> ]	$c_0(\text{TEBA}) /$ [mol L <sup>-1</sup> ]	T / [°C]	Umsatz / [%]	$k_{1\psi} /$ [s <sup>-1</sup> ]	$k_2 /$ [L mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> ]	$r^2$
260903c	$2.53 \times 10^{-5}$	$1.54 \times 10^{-4}$	$2.97 \times 10^{-3}$	$3.17 \times 10^{-5}$	-81.1	91,3	$1.54 \times 10^{-2}$	$1.00 \times 10^2$	0.9999
260903a	$4.73 \times 10^{-5}$	$4.55 \times 10^{-3}$	$2.22 \times 10^{-3}$	$5.08 \times 10^{-5}$	-76.0	69.7	$5.11 \times 10^{-1}$	$1.33 \times 10^2$	0.9998
260903b	$2.71 \times 10^{-5}$	$2.61 \times 10^{-4}$	$3.66 \times 10^{-3}$	$3.40 \times 10^{-5}$	-76.0	90.6	$4.14 \times 10^{-2}$	$1.59 \times 10^2$	0.9999
260903d	$1.89 \times 10^{-5}$	$1.63 \times 10^{-4}$	$2.58 \times 10^{-3}$	$2.49 \times 10^{-5}$	-69.0	95.4	$4.02 \times 10^{-2}$	$2.62 \times 10^2$	0.9998
260903e	$3.31 \times 10^{-5}$	$1.17 \times 10^{-4}$	$4.53 \times 10^{-3}$	$4.14 \times 10^{-5}$	-59.9	69.8	$4.58 \times 10^{-2}$	$4.57 \times 10^2$	0.9999
260903f	$2.53 \times 10^{-5}$	$8.92 \times 10^{-5}$	$2.47 \times 10^{-3}$	$3.17 \times 10^{-5}$	-55.1	92.0	$4.87 \times 10^{-2}$	$6.31 \times 10^2$	0.9994
260903g	$2.15 \times 10^{-5}$	$1.03 \times 10^{-4}$	$2.42 \times 10^{-3}$	$2.69 \times 10^{-5}$	-50.0	92.1	$7.45 \times 10^{-2}$	$8.04 \times 10^2$	0.9994



**Eyring Parameter**

$$\Delta H^\ddagger = 22.25 \pm 0.80 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta S^\ddagger = -87.15 \pm 3.92 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$r^2 = 0.9935$$

**Arrhenius Parameter**

$$E_a = 23.97 \pm 0.80 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\ln A = 19.61 \pm 0.47$$

$$r^2 = 0.9944$$

Abbildung 7.1: Eyring-Plot und Ergebnisse aus den Eyring- und Arrhenius-Korrelationen.

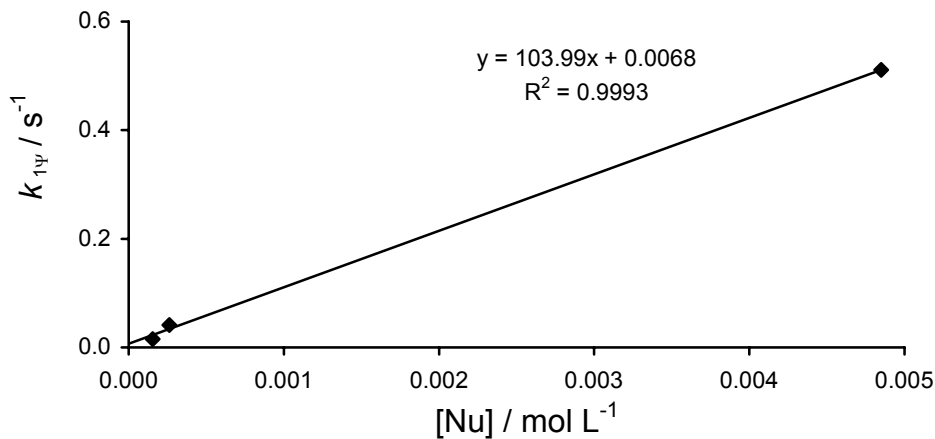


Abbildung 7.2: Auftragung der Geschwindigkeitskonstanten pseudo-erster Ordnung gegen die Nukleophil-Konzentrationen bei  $-76 \text{ }^\circ\text{C}$  und der Geschwindigkeitskonstanten bei  $-81.1 \text{ }^\circ\text{C}$  durch die Eyring Parameter auf  $-76 \text{ }^\circ\text{C}$  Temperatur korrigiert.

$$\underline{k_2(20 \text{ }^\circ\text{C}) = (1.86 \pm 0.26) \times 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}}$$

## 7. Kinetische Untersuchung von $\pi$ -Nukleophilen

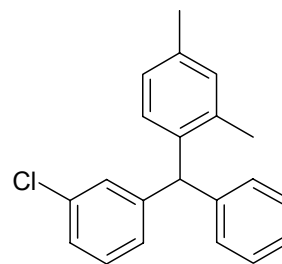
### (3-Chlorphenyl)-(2,4-dimethylphenyl)-phenylmethan (**63**)

Nach der AAV-5 wurden das Rohprodukt **63** ausgehend von 237 mg (1.00 mmol) 3-Chlorbenzhydrylchlorid (**3q**), 296 mg (1.30 mmol) TEBA, 470 mg (2.67 mmol) GaCl<sub>3</sub> und 183  $\mu$ l (1.50 mmol) *m*-Xylol (**43**) als leicht gelbes Öl (262 mg, 85 %) erhalten. Auf Grund einer aufgetretenen Hautkrankheit konnten keine weiteren Reinigungen des Rohproduktes vorgenommen werden.

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 2.15 (m, 8 H, CH<sub>3</sub>), 5.52 (s, 1 H, CH), 6.60–7.20 (m, 20 H, Ar);

<sup>13</sup>C-NMR (75.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 19.1 (q), 19.8 (q), 20.9 (q), 52.9 (d), 126.33 (d), 126.35 (d), 126.45 (d), 126.51 (d), 127.4 (d), 127.8 (d), 128.31

(d), 128.32 (d), 128.4 (d), 129.1 (d), 129.2 (d), 129.26 (d), 129.3 (d), 129.46 (d), 129.48 (d), 129.6 (d), 131.3 (d), 131.4 (d), 132.6 (s), 134.1 (s), 134.2 (s), 134.5 (s), 136.1 (s), 136.3 (s), 138.6 (s), 139.02 (s), 139.06 (s), 142.36 (s), 142.45 (s), 142.8 (s), 145.57 (s), 145.65 (s), 145.8 (s);



**63**

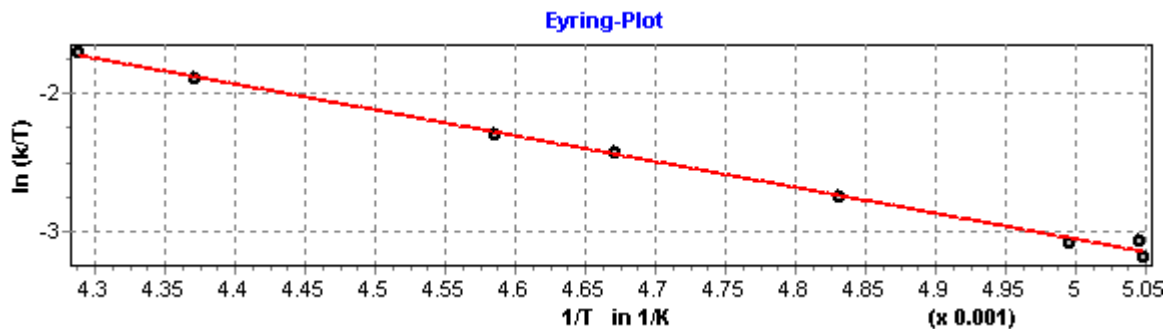
GC-MS (EI, 70 eV):  $t_R$  = 11.70 min (70-1);  $m/z$  (%) = 77 (4), 165 (50) [ $M^+$ -Tol-Cl-Me], 179 (38) [ $M^+$ -Tol-Cl], 195 (29), 256/258 (6/2) [ $M^+$ -Cl-Me], 271 (26) [ $M^+$ -Cl], 291/293 (100/34) [ $M^+$ -CH<sub>3</sub>], 306/308 (93/32) [ $M^+$ ].

Anhand der Kernresonanzspektren kann man nur ein Gemisch erkennen, welches das Produkt **63** enthalten kann, was durch das Massenspektrogramm gestützt wird.

## 7.1.2.1 Reaktionen des 3-Chlorbenzhydrylium-Ions (1q) mit Toluol (39)

Tabelle 7.2: Geschwindigkeitskonstanten und Konzentrationen in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ; gemessen bei 445 nm.

Nr.	$c_0(\text{E}) /$ [mol L <sup>-1</sup> ]	$c_0(\text{Nu}) /$ [mol L <sup>-1</sup> ]	$c_0(\text{GaCl}_3) /$ [mol L <sup>-1</sup> ]	$c_0(\text{TEBA}) /$ [mol L <sup>-1</sup> ]	T / [°C]	Umsatz / [%]	$k_{1\psi} /$ [s <sup>-1</sup> ]	$k_2 /$ [L mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> ]	$r^2$
200803a	$4.25 \times 10^{-5}$	$2.11 \times 10^{-3}$	$2.89 \times 10^{-3}$	$4.99 \times 10^{-5}$	-75.1	83.3	$1.73 \times 10^{-2}$	8.12	0.9996
200803i	$4.52 \times 10^{-5}$	$4.48 \times 10^{-4}$	$3.29 \times 10^{-3}$	$5.29 \times 10^{-5}$	-75.0	81.1	$4.09 \times 10^{-3}$	9.13	0.9989
200803b	$4.53 \times 10^{-5}$	$4.49 \times 10^{-3}$	$3.08 \times 10^{-3}$	$5.31 \times 10^{-5}$	-73.0	63.4	$4.18 \times 10^{-2}$	9.14	0.9996
200803c	$4.66 \times 10^{-5}$	$2.77 \times 10^{-3}$	$3.17 \times 10^{-3}$	$5.46 \times 10^{-5}$	-66.2	84.6	$3.62 \times 10^{-2}$	$1.32 \times 10^1$	0.9974
200803h	$4.08 \times 10^{-5}$	$1.21 \times 10^{-2}$	$3.25 \times 10^{-3}$	$4.78 \times 10^{-5}$	-59.1	61.0	$8.94 \times 10^{-2}$	$1.87 \times 10^1$	0.9990
200803e	$4.73 \times 10^{-5}$	$4.69 \times 10^{-3}$	$3.22 \times 10^{-3}$	$5.54 \times 10^{-5}$	-55.1	48.3	$9.26 \times 10^{-3}$	$2.17 \times 10^1$	0.9990
200803f	$4.43 \times 10^{-5}$	$4.39 \times 10^{-3}$	$3.66 \times 10^{-3}$	$5.20 \times 10^{-5}$	-44.4	61.8	$6.03 \times 10^{-2}$	$3.42 \times 10^1$	0.9991
200803g	$2.94 \times 10^{-5}$	$1.75 \times 10^{-2}$	$3.00 \times 10^{-3}$	$3.45 \times 10^{-5}$	-40.0	81.1	$5.54 \times 10^{-2}$	$4.22 \times 10^1$	0.9990



**Eyring Parameter**

$$\Delta H^\ddagger = 15.58 \pm 0.40 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta S^\ddagger = -145.10 \pm 1.92 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$r^2 = 0.9960$$

**Arrhenius Parameter**

$$E_a = 17.36 \pm 0.41 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\ln A = 12.67 \pm 0.23$$

$$r^2 = 0.9967$$

Abbildung 7.3: Eyring-Plot und Ergebnisse aus den Eyring- und Arrhenius-Korrelationen.

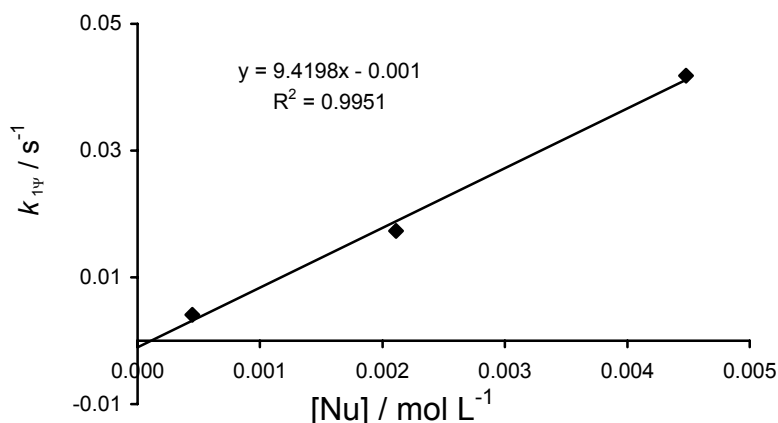
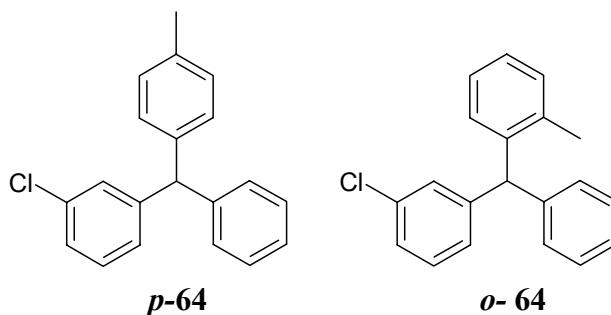


Abbildung 7.4: Auftragung der Geschwindigkeitskonstanten pseudo-erster Ordnung gegen die Nukleophil-Konzentrationen bei -75 °C und und der Geschwindigkeitskonstanten bei -73 °C durch die Eyring Parameter auf -75 °C Temperatur korrigiert.

**$k_2(20 \text{ °C}) = (2.69 \pm 0.17) \times 10^2 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$**

3-Chlorphenyl-4-methylphenyl-phenyl-methan (*p*-64)3-Chlorphenyl-2-methylphenyl-phenyl-methan (*o*-64)

Nach der AAV-5 wurden 78.0 mg (89.0 %) Produktgemisch aus *p*-64 und *o*-64 ausgehend von 71.1 mg (0.30 mmol) 3-Chlorbenzhydrylchlorid (**3q**), 88.8 mg (0.40 mmol) TEBA, 141 mg (0.80 mmol) GaCl<sub>3</sub> und 48.0  $\mu$ l (0.50 mmol) Toluol (**39**) als farbloses Öl erhalten. Laut GC/MS liegt ein Verhältnis von 95:5 (*p*-64:*o*-64) vor.



<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, *p*-64):  $\delta$  = 2.32 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 5.58 (s, 1 H, CH), 6.96–7.28 (m, 13 H, Ar);

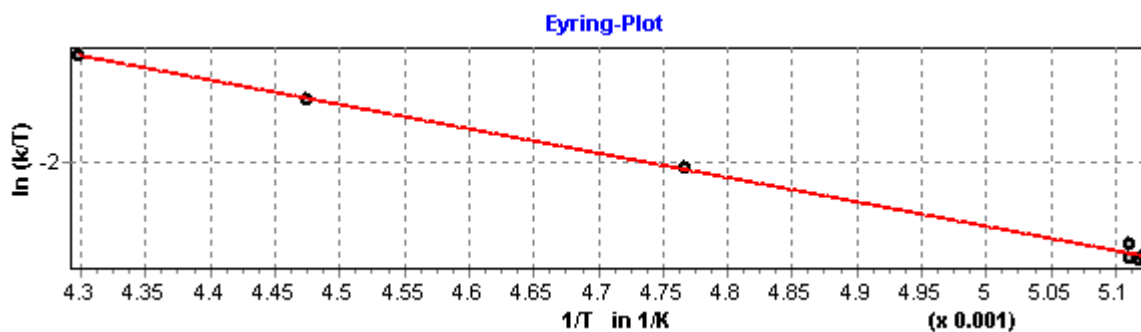
<sup>13</sup>C-NMR (75.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>, *p*-64):  $\delta$  = 21.0 (q, CH<sub>3</sub>), 56.2 (d, CH), 126.5 (d), 127.6 (d), 128.4 (d), 129.1 (d), 129.2 (d), 129.3 (d), 134.2 (s), 136.1 (s), 140.1 (s), 143.3 (s), 146.2 (s);

GC-MS (EI, 70 eV):  $t_R$  = 11.25 min (*p*-64) (70-1), 10.85 (*o*-64) min (70-1);  $m/z$  (%) = 77 (4), 120 (8), 139 (3), 165 (88), 199/201 (13/4) [M<sup>+</sup>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>3</sub>], 215 (17), 257 (53) [M<sup>+</sup>-Cl], 277/279 (75/24) [M<sup>+</sup>-CH<sub>3</sub>], 292/294 (100/33) [M<sup>+</sup>].

## 7.1.2.2 Reaktionen des 3,4'-Dichlorbenzhydrylium-Ions (1r) mit Toluol (39)

Tabelle 7.3: Geschwindigkeitskonstanten und Konzentrationen in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>; gemessen bei 475 nm.

Nr.	$c_0(\text{E}) /$ [mol L <sup>-1</sup> ]	$c_0(\text{Nu}) /$ [mol L <sup>-1</sup> ]	$c_0(\text{GaCl}_3) /$ [mol L <sup>-1</sup> ]	$c_0(\text{TEBA}) /$ [mol L <sup>-1</sup> ]	T / [°C]	Umsatz / [%]	$k_{1\psi} /$ [s <sup>-1</sup> ]	$k_2 /$ [L mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> ]	$r^2$
150605b	$3.16 \times 10^{-5}$	$6.36 \times 10^{-4}$	$9.46 \times 10^{-4}$	$4.66 \times 10^{-5}$	-77.9	94.2	$7.55 \times 10^{-3}$	$1.21 \times 10^1$	0.9994
150605a	$3.07 \times 10^{-5}$	$3.08 \times 10^{-3}$	$9.16 \times 10^{-4}$	$4.51 \times 10^{-5}$	-77.8	98.0	$3.62 \times 10^{-2}$	$1.17 \times 10^1$	0.9996
150605c	$3.16 \times 10^{-5}$	$1.59 \times 10^{-3}$	$9.44 \times 10^{-4}$	$4.65 \times 10^{-5}$	-77.5	99.1	$2.19 \times 10^{-3}$	$1.19 \times 10^1$	0.9999
150605d	$3.13 \times 10^{-5}$	$6.30 \times 10^{-4}$	$1.87 \times 10^{-3}$	$4.61 \times 10^{-5}$	-77.5	87.0	$8.41 \times 10^{-3}$	$1.36 \times 10^1$	0.9991
150605e	$3.37 \times 10^{-5}$	$6.78 \times 10^{-4}$	$2.01 \times 10^{-3}$	$4.96 \times 10^{-5}$	-63.4	96.1	$1.80 \times 10^{-2}$	$2.71 \times 10^1$	0.9994
150605f	$3.00 \times 10^{-5}$	$5.99 \times 10^{-4}$	$1.78 \times 10^{-3}$	$4.38 \times 10^{-5}$	-49.7	85.5	$2.95 \times 10^{-2}$	$5.02 \times 10^1$	0.9997
150605g	$3.19 \times 10^{-5}$	$6.42 \times 10^{-4}$	$1.91 \times 10^{-3}$	$4.69 \times 10^{-5}$	-40.5	97.8	$4.75 \times 10^{-2}$	$7.56 \times 10^1$	0.9997

**Eyring Parameter**

$$\Delta H^\ddagger = 16.72 \pm 0.41 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta S^\ddagger = -135.03 \pm 1.99 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$r^2 = 0.9970$$

**Arrhenius Parameter**

$$E_a = 18.48 \pm 0.41 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\ln A = 13.87 \pm 0.24$$

$$r^2 = 0.9976$$

Abbildung 7.5: Eyring-Plot und Ergebnisse aus den Eyring- und Arrhenius-Korrelationen.

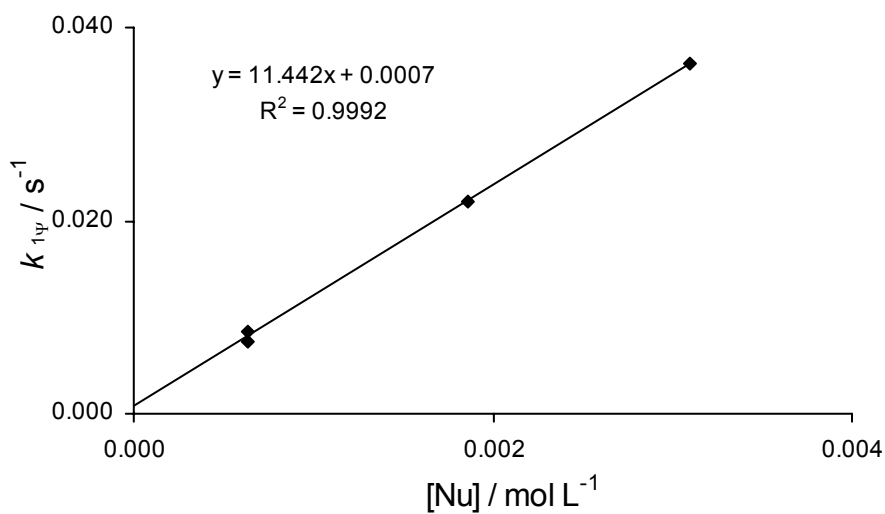


Abbildung 7.6: Auftragung der Geschwindigkeitskonstanten pseudo-erster Ordnung gegen die Nukleophil-Konzentrationen bei  $(-77.7 \pm 0.2)^\circ\text{C}$ .

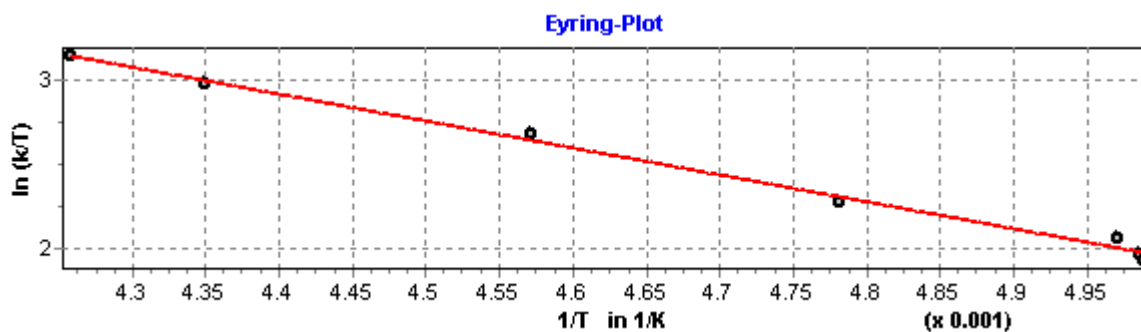
$$\underline{k_2(20^\circ\text{C}) = (5.67 \pm 0.40) \times 10^2 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}}$$

### 7.1.2.3 Reaktionen des 3,3'-Dichlorbenzhydrylium-Ions (1s) mit Toluol (39)

Tabelle 7.4: Geschwindigkeitskonstanten und Konzentrationen in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>; gemessen bei 438 nm.

Nr.	c <sub>0</sub> (E) / [mol L <sup>-1</sup> ]	c <sub>0</sub> (Nu) / [mol L <sup>-1</sup> ]	c <sub>0</sub> (GaCl <sub>3</sub> ) / [mol L <sup>-1</sup> ]	c <sub>0</sub> (TEBA) / [mol L <sup>-1</sup> ]	T / [°C]	Umsatz / [%]	k <sub>1ψ</sub> / [s <sup>-1</sup> ]	k <sub>2</sub> / [L mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> ]	r <sup>2</sup>
241103b	2.24 × 10 <sup>-5</sup>	3.44 × 10 <sup>-4</sup>	4.26 × 10 <sup>-3</sup>	3.47 × 10 <sup>-5</sup>	-72.7	74.6	4.63 × 10 <sup>-1</sup>	1.38 × 10 <sup>3</sup>	0.9995
241103a	2.20 × 10 <sup>-5</sup>	6.74 × 10 <sup>-4</sup>	5.37 × 10 <sup>-3</sup>	3.40 × 10 <sup>-5</sup>	-72.6	81.1	9.51 × 10 <sup>-1</sup>	1.43 × 10 <sup>3</sup>	0.9921
241103c	1.74 × 10 <sup>-5</sup>	1.66 × 10 <sup>-4</sup>	3.29 × 10 <sup>-3</sup>	2.68 × 10 <sup>-5</sup>	-72.0	81.6	2.63 × 10 <sup>-1</sup>	1.58 × 10 <sup>3</sup>	0.9993
241103d	2.18 × 10 <sup>-5</sup>	1.67 × 10 <sup>-4</sup>	4.14 × 10 <sup>-3</sup>	3.38 × 10 <sup>-5</sup>	-64.0	82.7	3.21 × 10 <sup>-1</sup>	2.04 × 10 <sup>3</sup>	0.9974
241103e	2.55 × 10 <sup>-5</sup>	1.95 × 10 <sup>-4</sup>	4.83 × 10 <sup>-3</sup>	3.94 × 10 <sup>-5</sup>	-54.4	71.8	5.86 × 10 <sup>-1</sup>	3.17 × 10 <sup>3</sup>	0.9848
241103h	2.02 × 10 <sup>-5</sup>	1.16 × 10 <sup>-4</sup>	4.79 × 10 <sup>-3</sup>	3.90 × 10 <sup>-5</sup>	-43.3	52.4	4.78 × 10 <sup>-1</sup>	4.50 × 10 <sup>3</sup>	0.9990
241103i	1.82 × 10 <sup>-5</sup>	1.40 × 10 <sup>-4</sup>	3.46 × 10 <sup>-3</sup>	2.82 × 10 <sup>-5</sup>	-38.3	35.3	7.11 × 10 <sup>-1</sup>	5.43 × 10 <sup>3</sup>	0.9995



**Eyring Parameter**

$$\Delta H^\ddagger = 13.26 \pm 0.45 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta S^\ddagger = -115.02 \pm 2.11 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$r^2 = 0.9943$$

**Arrhenius Parameter**

$$E_a = 15.05 \pm 0.44 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\ln A = 16.30 \pm 0.25$$

$$r^2 = 0.9956$$

Abbildung 7.7: Eyring-Plot und Ergebnisse aus den Eyring- und Arrhenius-Korrelationen.

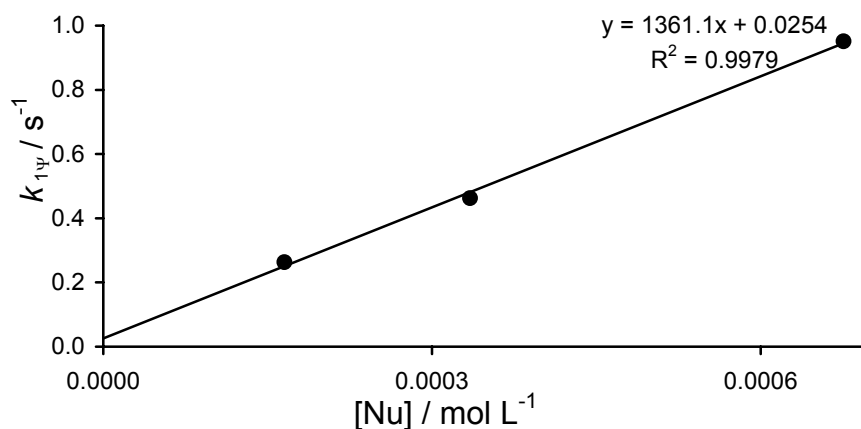


Abbildung 7.8: Auftragung der Geschwindigkeitskonstanten pseudo-erster Ordnung gegen die Nukleophil-Konzentrationen bei  $(-72.4 \pm 0.3)^\circ\text{C}$ .

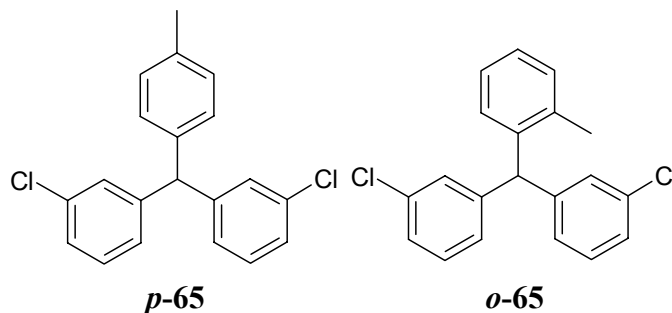
$$\underline{k_2(20^\circ\text{C}) = (2.61 \pm 0.18) \times 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}}$$

## 7. Kinetische Untersuchung von $\pi$ -Nukleophilen

### Bis-(3-chlorphenyl)-4-methylphenyl-methan (*p*-65)

### Bis-(3-chlorphenyl)-2-methylphenyl-methan (*o*-65)

Nach der AAV-5 wurden *p*-65 und *o*-65 ausgehend von 271 mg (1.00 mmol) 3,3'-Dichlorbenzhydrylchlorid (**3s**), 694 mg (3.05 mmol) TEBA, 704 mg (4.00 mmol) GaCl<sub>3</sub> und 189 mg (2.05 mmol) Toluol (**39**) als farbloses Öl im Verhältnis 94:6 (*p*-65:*o*-65, lt <sup>1</sup>H-NMR-Daten) (299 mg, 91 %) erhalten.



<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 2.12 (s, 0.3 H, *o*-65-CH<sub>3</sub>), 2.25 (s, 3 H, *p*-65-CH<sub>3</sub>), 5.53 (s, 1 H, CH, *p*-65), 5.33 (s, 0.07 H, CH, *o*-65), 6.88–7.17 (m, 13 H, Ar, *p*-65 u. *o*-65);

<sup>13</sup>C-NMR (150.8 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 19.8 (q, CH<sub>3</sub>, *o*-65), 21.0 (q, CH<sub>3</sub>, *p*-65), 52.9 (d, CH, *o*-65), 55.8 (d, CH, *p*-65), 126.8 (d), 127.5 (d), 129.1 (d), 129.3 (d), 129.4 (d), 129.6 (d), 134.4 (s), 136.5 (s), 139.3 (s), 145.4 (s);

GC-MS (EI, 70 eV):  $t_R$  = 12.65 min (*o*-65) (70-1), 13.29 min (*p*-65) (70-1);  $m/z$  (%) = 120 (17), 165 (72), 139 (19) [M<sup>+</sup>-CH-(HCl)<sub>2</sub>], 291/293 (100/33) [M<sup>+</sup>-Cl], 311/313/315 (56/36/6) [M<sup>+</sup>-CH<sub>3</sub>], 326/328/330 (93/60/10) [M<sup>+</sup>];

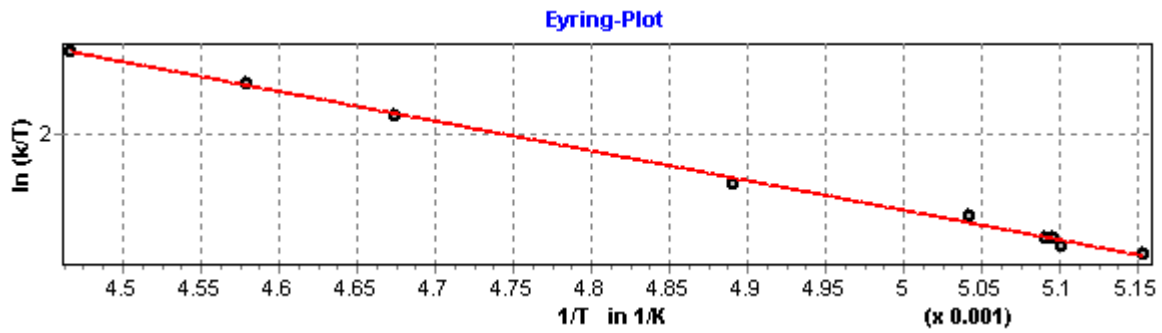
C<sub>20</sub>H<sub>16</sub>Cl<sub>2</sub> (327.26): Ber. C 73.41, H 4.93, Cl 21.67; Gef. C 73.11, H 5.03, Cl 21.22.

## 7.1.2.4 Reaktionen des 3,3',4-Trichlorbenzhydrylium-Ions (1v) mit Toluol (39)

Tabelle 7.5: Geschwindigkeitskonstanten und Konzentrationen in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ; gemessen bei 488 nm.

Nr.	$c_0(\text{E}) /$ [mol L <sup>-1</sup> ]	$c_0(\text{Nu}) /$ [mol L <sup>-1</sup> ]	$c_0(\text{GaCl}_3) /$ [mol L <sup>-1</sup> ]	$c_0(\text{TEBA}) /$ [mol L <sup>-1</sup> ]	T / [°C]	Umsatz / [%]	$k_{1\psi} /$ [s <sup>-1</sup> ]	$k_2 /$ [L mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> ]	$r^2$
260504i	$2.95 \times 10^{-5}$	$3.13 \times 10^{-4}$	$1.45 \times 10^{-3}$	$3.58 \times 10^{-5}$	-79.1	64.0	$2.11 \times 10^{-1}$	$6.75 \times 10^2$	0.9998
260504a	$3.76 \times 10^{-5}$	$1.14 \times 10^{-3}$	$1.84 \times 10^{-3}$	$4.56 \times 10^{-5}$	-77.1	96.3	$8.34 \times 10^{-1}$	$7.17 \times 10^2$	0.9978
260504d	$3.98 \times 10^{-5}$	$4.22 \times 10^{-4}$	$1.95 \times 10^{-3}$	$4.83 \times 10^{-5}$	-76.9	84.1	$3.19 \times 10^{-1}$	$7.56 \times 10^2$	0.9866
260504b	$4.08 \times 10^{-5}$	$6.18 \times 10^{-4}$	$2.00 \times 10^{-3}$	$4.95 \times 10^{-5}$	-76.7	72.7	$4.80 \times 10^{-1}$	$7.60 \times 10^2$	0.9999
260504c	$4.89 \times 10^{-5}$	$7.40 \times 10^{-4}$	$2.39 \times 10^{-3}$	$5.93 \times 10^{-5}$	-74.8	95.3	$6.69 \times 10^{-1}$	$8.89 \times 10^2$	0.9974
260504e	$3.40 \times 10^{-5}$	$3.61 \times 10^{-4}$	$1.67 \times 10^{-3}$	$4.13 \times 10^{-5}$	-68.7	61.2	$4.07 \times 10^{-1}$	$1.11 \times 10^3$	0.9999
260504f	$3.16 \times 10^{-5}$	$3.35 \times 10^{-4}$	$1.55 \times 10^{-3}$	$3.83 \times 10^{-5}$	-59.2	51.5	$5.72 \times 10^{-1}$	$1.79 \times 10^3$	0.9999
260504g	$3.02 \times 10^{-5}$	$3.20 \times 10^{-4}$	$1.48 \times 10^{-3}$	$3.67 \times 10^{-5}$	-54.9	45.5	$6.81 \times 10^{-1}$	$2.23 \times 10^3$	0.9999
260504h	$3.85 \times 10^{-5}$	$4.08 \times 10^{-4}$	$1.89 \times 10^{-3}$	$4.67 \times 10^{-5}$	-49.3	26.6	1.09	$2.80 \times 10^3$	0.9999

## 7. Kinetische Untersuchung von $\pi$ -Nukleophilen



### Eyring Parameter

$$\Delta H^\ddagger = 15.60 \pm 0.31 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta S^\ddagger = -106.88 \pm 1.50 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$r^2 = 0.9973$$

### Arrhenius Parameter

$$E_a = 17.33 \pm 0.31 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\ln A = 17.24 \pm 0.18$$

$$r^2 = 0.9978$$

Abbildung 7.9: Eyring-Plot und Ergebnisse aus den Eyring- und Arrhenius-Korrelationen.

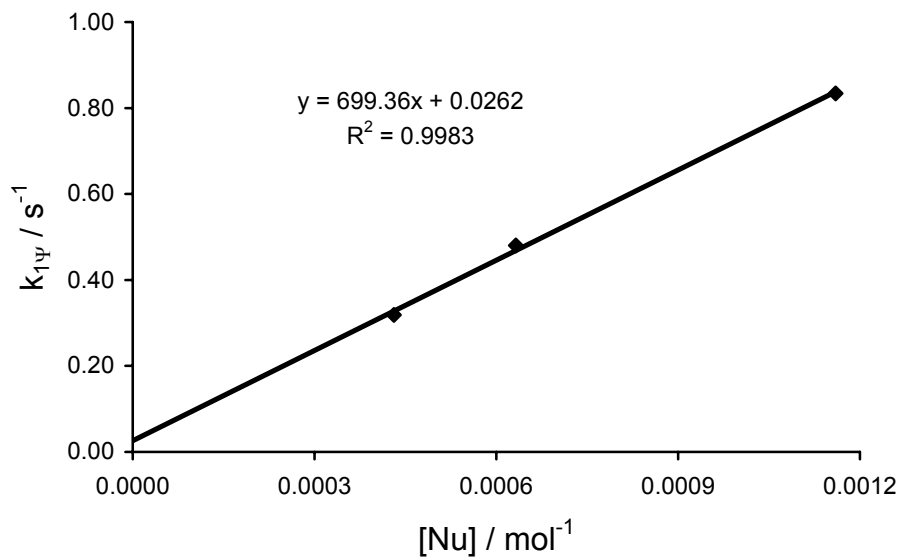


Abbildung 7.10: Auftragung der Geschwindigkeitskonstanten pseudo-erster Ordnung gegen die Nukleophil-Konzentrationen bei  $(-76.9 \pm 0.2) \text{ }^\circ\text{C}$ .

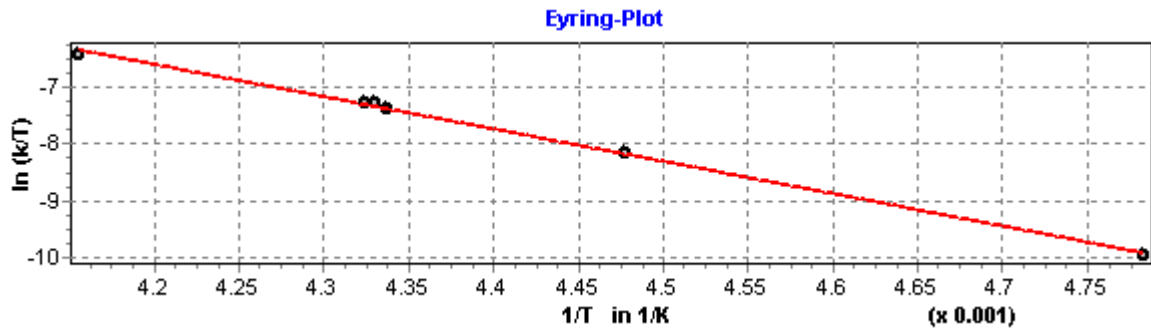
$$\underline{k_2(20 \text{ }^\circ\text{C}) = (2.65 \pm 0.15) \times 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}}$$

## 7.1.3.1 Reaktionen des 4,4'-Dichlorbenzhydrylium-Ions (1o) mit Biphenyl (44)

Tabelle 7.6: Geschwindigkeitskonstanten und Konzentrationen in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>; gemessen bei 493 nm.

Nr.	$c_0(\text{E}) /$ [mol L <sup>-1</sup> ]	$c_0(\text{Nu}) /$ [mol L <sup>-1</sup> ]	$c_0(\text{GaCl}_3) /$ [mol L <sup>-1</sup> ]	$c_0(\text{TEBA}) /$ [mol L <sup>-1</sup> ]	T / [°C]	Umsatz / [%]	$k_{1\psi} /$ [s <sup>-1</sup> ]	$k_2 /$ [L mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> ]	$r^2$
290305b	$2.47 \times 10^{-5}$	$2.59 \times 10^{-3}$	$4.64 \times 10^{-3}$	$5.22 \times 10^{-5}$	-64.1	63.9	$2.87 \times 10^{-5}$	$9.84 \times 10^{-3}$	0.9983
290305a	$2.93 \times 10^{-5}$	$4.00 \times 10^{-3}$	$5.50 \times 10^{-3}$	$6.19 \times 10^{-5}$	-49.8	92.0	$2.55 \times 10^{-4}$	$6.35 \times 10^{-2}$	0.9996
290305g	$3.00 \times 10^{-5}$	$1.57 \times 10^{-3}$	$4.50 \times 10^{-3}$	$6.33 \times 10^{-5}$	-42.6	73.4	$2.24 \times 10^{-4}$	$1.41 \times 10^{-1}$	0.9993
290305h	$2.18 \times 10^{-5}$	$2.29 \times 10^{-4}$	$3.28 \times 10^{-3}$	$4.60 \times 10^{-5}$	-42.2	55.4	$3.73 \times 10^{-5}$	$1.62 \times 10^{-1}$	0.9999
290305e	$2.10 \times 10^{-5}$	$2.20 \times 10^{-3}$	$3.15 \times 10^{-3}$	$4.42 \times 10^{-5}$	-41.9	54.9	$3.44 \times 10^{-4}$	$1.58 \times 10^{-1}$	0.9998
290305d	$1.33 \times 10^{-5}$	$1.39 \times 10^{-3}$	$3.99 \times 10^{-3}$	$2.80 \times 10^{-5}$	-32.5	69.9	$5.39 \times 10^{-4}$	$3.87 \times 10^{-1}$	0.9996

## 7. Kinetische Untersuchung von $\pi$ -Nukleophilen



### Eyring Parameter

$$\Delta H^\ddagger = 47.33 \pm 1.10 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta S^\ddagger = -53.69 \pm 4.83 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$r^2 = 0.9979$$

### Arrhenius Parameter

$$E_a = 49.19 \pm 1.08 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\ln A = 23.71 \pm 0.57$$

$$r^2 = 0.9981$$

Abbildung 7.11: Eyring-Plot und Ergebnisse aus den Eyring- und Arrhenius-Korrelationen.

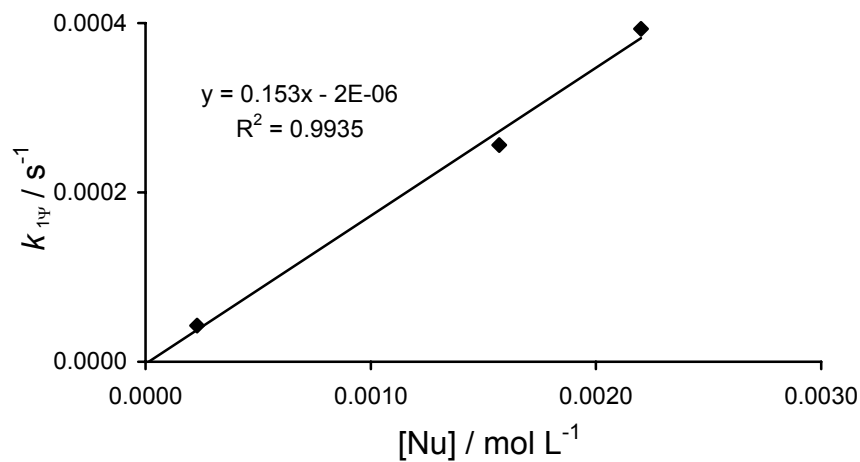


Abbildung 7.12: Auftragung der Geschwindigkeitskonstanten pseudo-erster Ordnung gegen die Nukleophil-Konzentrationen bei  $(-42.2 \pm 0.3) \text{ }^\circ\text{C}$ .

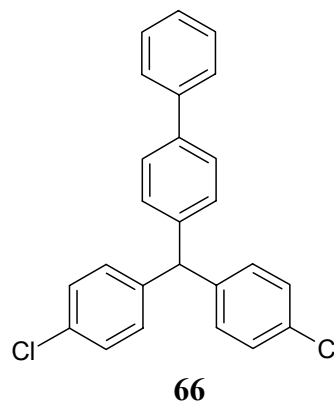
$$\underline{k_2(20 \text{ }^\circ\text{C}) = (3.53 \pm 0.46) \times 10^1 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}}$$

4-(4,4'-Dichlorbenzhydryl)-biphenyl (66)

Nach der AAV-5 wurden 660 mg (95%) des Rohproduktes **66** ausgehend von 628 mg (1.99 mmol) 4,4'-Dichlorbenzhydrylbromid (**3o**), 507 mg (2.19 mmol) TEBA, 394 mg (2.21 mmol) GaCl<sub>3</sub> und 775 mg (5.03 mmol) Biphenyl (**44**) als gelblicher Feststoff erhalten. Eine Aufreinigung konnte auf Grund der aufgetretenen Hautkrankheit nicht vorgenommen werden.

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 5.51 (s, 1 H, CH), 7.04–7.58 (m, 17 H, Ar);

<sup>13</sup>C-NMR (75.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 55.2 (d, CH), 127.0 (d), 127.2 (d), 127.3 (d), 128.6 (d), 128.8 (d), 129.6 (d), 130.7 (d), 132.5(s), 139.6 (s), 140.6 (s), 141.9 (s), 141.9 (s).

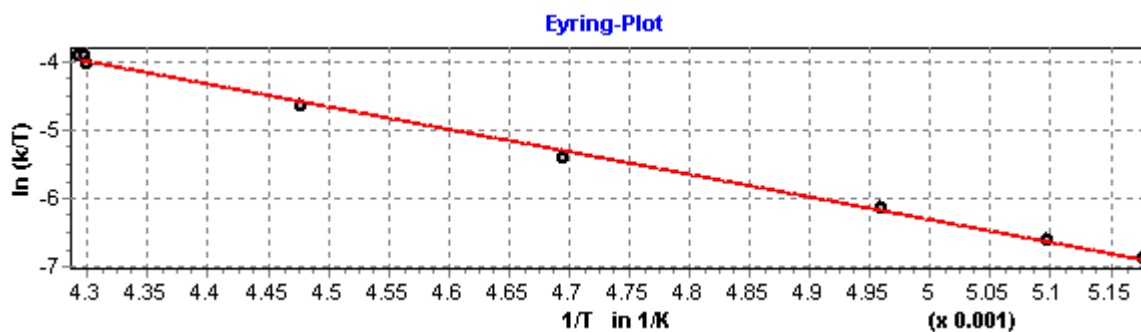


## 7.1.3.2 Reaktionen des 3-Chlorbenzhydrylium-Ions (1q) mit Biphenyl (44)

Tabelle 7.7: Geschwindigkeitskonstanten und Konzentrationen in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ; gemessen bei 445 nm.

Nr.	$c_0(\text{E}) /$ [mol L <sup>-1</sup> ]	$c_0(\text{Nu}) /$ [mol L <sup>-1</sup> ]	$c_0(\text{GaCl}_3) /$ [mol L <sup>-1</sup> ]	$c_0(\text{TEBA}) /$ [mol L <sup>-1</sup> ]	T / [°C]	Umsatz / [%]	$k_{1\psi} /$ [s <sup>-1</sup> ]	$k_2 /$ [L mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> ]	$r^2$
270405a	$5.50 \times 10^{-5}$	$5.34 \times 10^{-3}$	$6.92 \times 10^{-3}$	$1.23 \times 10^{-4}$	-80.0	98.8	$1.04 \times 10^{-3}$	$1.95 \times 10^{-1}$	0.9982
270405b	$3.54 \times 10^{-5}$	$3.44 \times 10^{-3}$	$4.46 \times 10^{-3}$	$7.94 \times 10^{-5}$	-71.5	86.9	$1.43 \times 10^{-3}$	$4.17 \times 10^{-1}$	0.9996
270405c	$3.49 \times 10^{-5}$	$3.38 \times 10^{-3}$	$4.38 \times 10^{-3}$	$7.81 \times 10^{-5}$	-60.2	92.1	$3.04 \times 10^{-3}$	$8.99 \times 10^{-1}$	0.9999
270405d	$3.37 \times 10^{-5}$	$3.27 \times 10^{-3}$	$4.24 \times 10^{-3}$	$7.55 \times 10^{-5}$	-49.8	93.2	$6.87 \times 10^{-3}$	2.10	0.9999
270405e	$2.96 \times 10^{-5}$	$2.88 \times 10^{-3}$	$3.73 \times 10^{-3}$	$6.64 \times 10^{-5}$	-40.6	90.2	$1.18 \times 10^{-2}$	4.09	0.9999
270405f	$2.60 \times 10^{-5}$	$1.26 \times 10^{-3}$	$3.26 \times 10^{-3}$	$5.81 \times 10^{-5}$	-40.5	77.9	$5.87 \times 10^{-3}$	4.66	0.9999
270405h	$3.15 \times 10^{-5}$	$6.12 \times 10^{-3}$	$3.96 \times 10^{-3}$	$7.06 \times 10^{-5}$	-40.2	96.0	$2.82 \times 10^{-2}$	4.61	0.9999



**Eyring Parameter**

$$\Delta H^\ddagger = 27.66 \pm 0.55 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta S^\ddagger = -111.85 \pm 2.58 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$r^2 = 0.9976$$

**Arrhenius Parameter**

$$E_a = 29.43 \pm 0.56 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\ln A = 16.67 \pm 0.32$$

$$r^2 = 0.9978$$

Abbildung 7.13: Eyring-Plot und Ergebnisse aus den Eyring- und Arrhenius-Korrelationen.

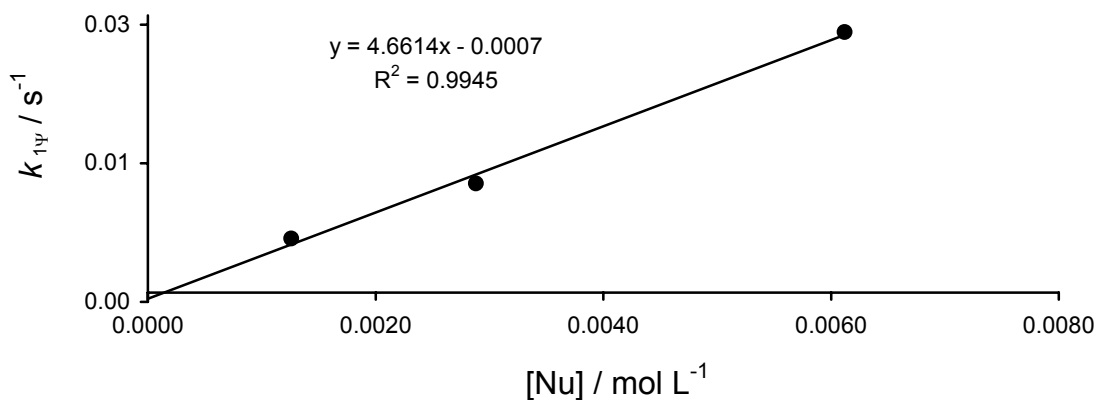


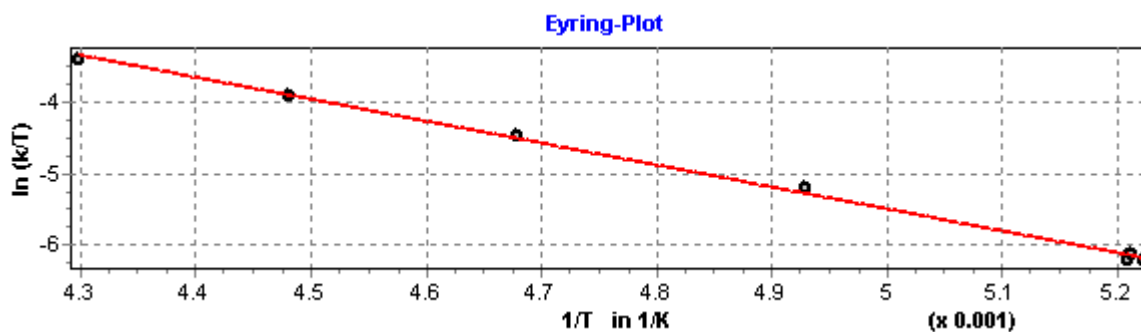
Abbildung 7.14: Auftragung der Geschwindigkeitskonstanten pseudo-erster Ordnung gegen die Nukleophil-Konzentrationen bei  $(-40.4 \pm 0.2)^\circ\text{C}$ .

$$\underline{k_2(20^\circ\text{C}) = (1.03 \pm 0.09) \times 10^2 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}}$$

### 7.1.3.3 Reaktionen des 3,4'-Dichlorbenzhydrylium-Ions (1r) mit Biphenyl (44)

Tabelle 7.8: Geschwindigkeitskonstanten und Konzentrationen in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>; gemessen bei 475 nm.

Nr.	c <sub>0</sub> (E) / [mol L <sup>-1</sup> ]	c <sub>0</sub> (Nu) / [mol L <sup>-1</sup> ]	c <sub>0</sub> (GaCl <sub>3</sub> ) / [mol L <sup>-1</sup> ]	c <sub>0</sub> (TEBA) / [mol L <sup>-1</sup> ]	T / [°C]	Umsatz / [%]	k <sub>1ψ</sub> / [s <sup>-1</sup> ]	k <sub>2</sub> / [L mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> ]	r <sup>2</sup>
010405c	2.92 × 10 <sup>-5</sup>	5.66 × 10 <sup>-3</sup>	3.10 × 10 <sup>-3</sup>	7.35 × 10 <sup>-5</sup>	-81.7	91.4	2.17 × 10 <sup>-3</sup>	3.84 × 10 <sup>-1</sup>	0.9998
010405b	3.58 × 10 <sup>-5</sup>	3.47 × 10 <sup>-3</sup>	3.80 × 10 <sup>-3</sup>	9.02 × 10 <sup>-5</sup>	-81.3	85.4	1.28 × 10 <sup>-3</sup>	3.72 × 10 <sup>-1</sup>	0.9997
010405a	3.12 × 10 <sup>-5</sup>	3.78 × 10 <sup>-3</sup>	3.75 × 10 <sup>-3</sup>	7.85 × 10 <sup>-5</sup>	-81.2	79.3	1.49 × 10 <sup>-3</sup>	3.97 × 10 <sup>-1</sup>	0.9998
010405d	2.78 × 10 <sup>-5</sup>	2.15 × 10 <sup>-3</sup>	5.88 × 10 <sup>-3</sup>	6.99 × 10 <sup>-5</sup>	-81.2	73.2	8.13 × 10 <sup>-4</sup>	3.78 × 10 <sup>-1</sup>	0.9999
010405e	2.61 × 10 <sup>-5</sup>	2.53 × 10 <sup>-3</sup>	5.53 × 10 <sup>-3</sup>	6.56 × 10 <sup>-5</sup>	-70.3	71.5	2.82 × 10 <sup>-3</sup>	1.11	0.9989
010405f	2.91 × 10 <sup>-5</sup>	2.82 × 10 <sup>-3</sup>	3.49 × 10 <sup>-3</sup>	7.32 × 10 <sup>-5</sup>	-59.4	92.6	6.93 × 10 <sup>-3</sup>	2.45	0.9995
010405g	2.50 × 10 <sup>-5</sup>	2.42 × 10 <sup>-3</sup>	5.29 × 10 <sup>-3</sup>	6.28 × 10 <sup>-5</sup>	-50.0	75.5	8.88 × 10 <sup>-3</sup>	3.66	0.9996
010405h	2.61 × 10 <sup>-5</sup>	2.53 × 10 <sup>-4</sup>	5.53 × 10 <sup>-3</sup>	6.57 × 10 <sup>-5</sup>	-40.5	96.0	2.00 × 10 <sup>-2</sup>	7.91	0.9998

**Eyring Parameter**

$$\Delta H^\ddagger = 25.83 \pm 0.46 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta S^\ddagger = -114.2 \pm 2.25 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$r^2 = 0.9981$$

**Arrhenius Parameter**

$$E_a = 27.57 \pm 0.44 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\ln A = 16.37 \pm 0.26$$

$$r^2 = 0.9984$$

Abbildung 7.15: Eyring-Plot und Ergebnisse aus den Eyring- und Arrhenius-Korrelationen.

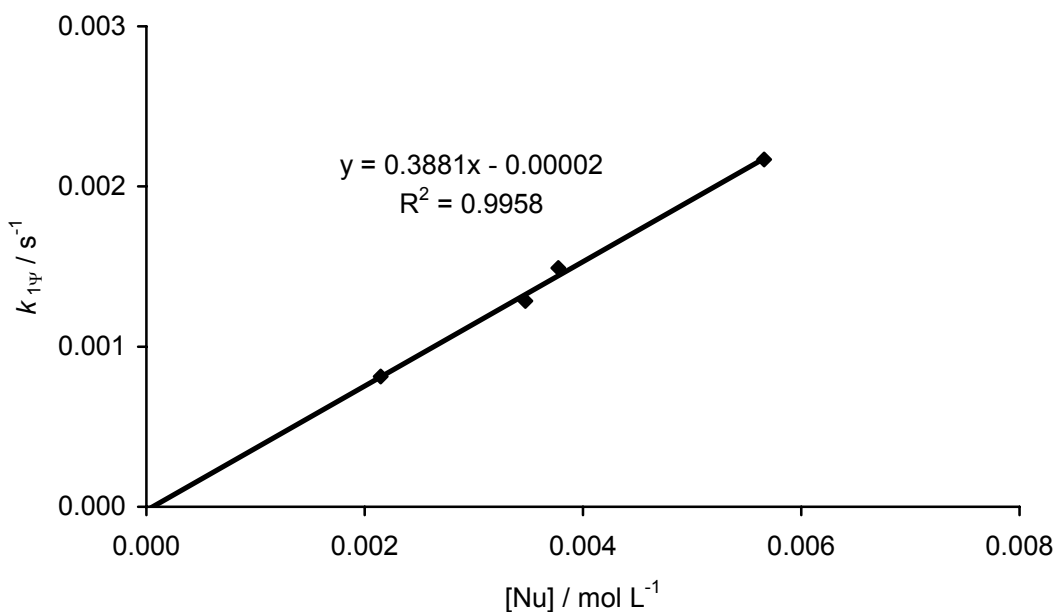


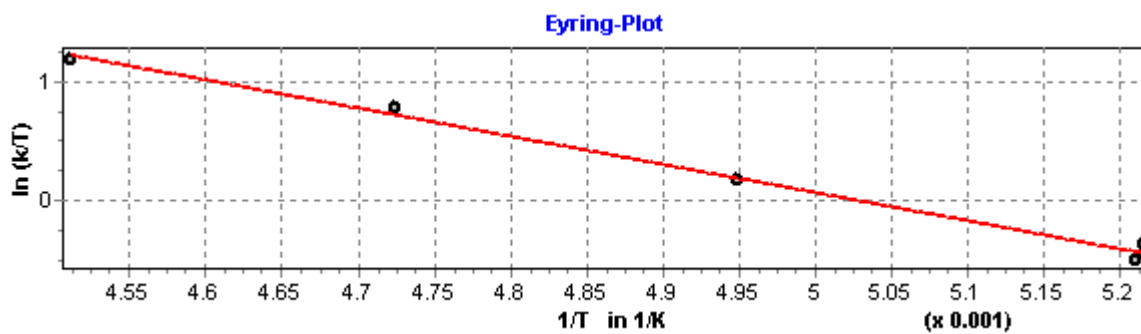
Abbildung 7.16: Auftragung der Geschwindigkeitskonstanten pseudo-erster Ordnung gegen die Nukleophil-Konzentrationen bei  $(-81.4 \pm 0.2)^\circ\text{C}$ .

$$\underline{k_2(20^\circ\text{C}) = (1.65 \pm 0.14) \times 10^2 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}}$$

## 7.1.3.4 Reaktionen des 3,3'-Dichlorbenzhydrylium-Ions (1s) mit Biphenyl (44)

Tabelle 7.9: Geschwindigkeitskonstanten und Konzentrationen in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ; gemessen bei 438 nm.

Nr.	$c_0(\text{E}) /$ [ $\mu\text{mol L}^{-1}$ ]	$c_0(\text{Nu}) /$ [ $\text{mol L}^{-1}$ ]	$c_0(\text{GaCl}_3) /$ [ $\text{mol L}^{-1}$ ]	$c_0(\text{TEBA}) /$ [ $\text{mol L}^{-1}$ ]	T / [ $^{\circ}\text{C}$ ]	Umsatz / [%]	$k_{1\psi} /$ [ $\text{s}^{-1}$ ]	$k_2 /$ [ $\text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1}$ ]	$r^2$
310305b	$3.18 \times 10^{-5}$	$1.70 \times 10^{-3}$	$3.38 \times 10^{-3}$	$4.74 \times 10^{-5}$	-81.4	81.0	$2.21 \times 10^{-1}$	$1.36 \times 10^2$	0.9990
310305c	$3.00 \times 10^{-5}$	$3.21 \times 10^{-4}$	$3.18 \times 10^{-3}$	$4.47 \times 10^{-5}$	-81.4	78.3	$5.29 \times 10^{-2}$	$1.69 \times 10^2$	0.9999
310305a	$3.23 \times 10^{-5}$	$3.50 \times 10^{-3}$	$2.06 \times 10^{-3}$	$4.82 \times 10^{-5}$	-81.2	58.0	$5.38 \times 10^{-1}$	$1.56 \times 10^2$	0.9996
310305d	$3.07 \times 10^{-5}$	$3.28 \times 10^{-4}$	$3.25 \times 10^{-3}$	$4.57 \times 10^{-5}$	-71.1	92.3	$7.84 \times 10^{-2}$	$2.39 \times 10^2$	0.9997
310305e	$2.95 \times 10^{-5}$	$3.16 \times 10^{-4}$	$3.92 \times 10^{-3}$	$4.40 \times 10^{-5}$	-61.5	88.6	$1.45 \times 10^{-1}$	$4.58 \times 10^2$	0.9998
310305f	$3.31 \times 10^{-5}$	$3.54 \times 10^{-4}$	$3.51 \times 10^{-3}$	$4.93 \times 10^{-5}$	-51.5	66.1	$2.58 \times 10^{-1}$	$7.30 \times 10^2$	0.9999

**Eyring Parameter**

$$\Delta H^\ddagger = 19.86 \pm 0.75 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta S^\ddagger = -97.77 \pm 3.73 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$r^2 = 0.9944$$

**Arrhenius Parameter**

$$E_a = 21.56 \pm 0.74 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\ln A = 18.32 \pm 0.45$$

$$r^2 = 0.9953$$

Abbildung 7.17: Eyring-Plot und Ergebnisse aus den Eyring- und Arrhenius-Korrelationen.

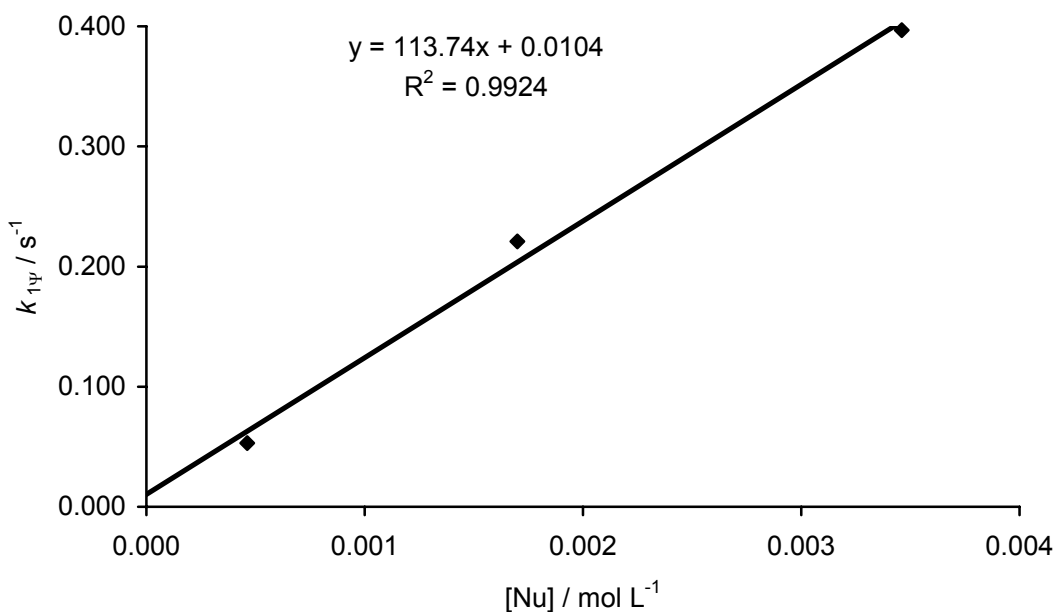


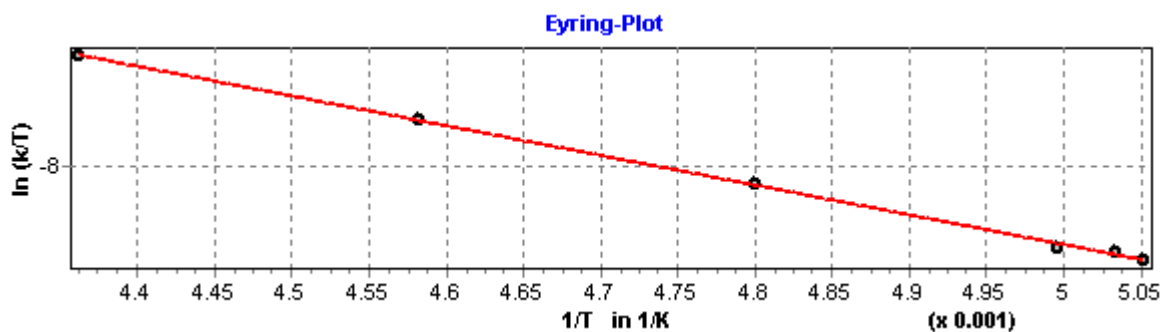
Abbildung 7.18: Auftragung der Geschwindigkeitskonstanten pseudo-erster Ordnung gegen die Nukleophil-Konzentrationen bei  $(-81.3 \pm 0.1)^\circ\text{C}$ .

$$\underline{k_2(20^\circ\text{C}) = (1.38 \pm 0.19) \times 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}}$$

### 7.1.4.1 Reaktionen des 3-Chlorbenzhydrylium-Ions (1q) mit Benzol (38)

Tabelle 7.10: Geschwindigkeitskonstanten und Konzentrationen in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>; gemessen bei 445 nm.

Nr.	$c_0(\text{E}) /$ [mol L <sup>-1</sup> ]	$C_0(\text{Nu}) /$ [mol L <sup>-1</sup> ]	$c_0(\text{GaCl}_3) /$ [mol L <sup>-1</sup> ]	$c_0(\text{TEBA}) /$ [mol L <sup>-1</sup> ]	T / [°C]	Umsatz / [%]	$k_{1\psi} /$ [s <sup>-1</sup> ]	$k_2 /$ [L mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> ]	$r^2$
020205b	$2.61 \times 10^{-5}$	$2.09 \times 10^{-3}$	$2.45 \times 10^{-3}$	$4.81 \times 10^{-5}$	-75.2	49.8	$7.89 \times 10^{-5}$	$3.80 \times 10^{-2}$	0.9832
020205a	$2.35 \times 10^{-5}$	$5.87 \times 10^{-3}$	$2.57 \times 10^{-3}$	$4.33 \times 10^{-5}$	-74.5	70.7	$2.32 \times 10^{-4}$	$3.97 \times 10^{-2}$	0.9963
020205c	$2.73 \times 10^{-5}$	$2.73 \times 10^{-3}$	$2.56 \times 10^{-3}$	$5.03 \times 10^{-5}$	-73.0	73.6	$1.12 \times 10^{-4}$	$4.13 \times 10^{-2}$	0.9993
080205f	$4.09 \times 10^{-5}$	$1.04 \times 10^{-2}$	$7.02 \times 10^{-3}$	$6.17 \times 10^{-5}$	-64.8	79.2	$6.60 \times 10^{-4}$	$6.32 \times 10^{-2}$	0.9995
080205e	$2.91 \times 10^{-5}$	$8.15 \times 10^{-3}$	$2.73 \times 10^{-3}$	$5.36 \times 10^{-5}$	-54.9	43.2	$7.84 \times 10^{-4}$	$9.63 \times 10^{-2}$	0.9995
080205d	$3.38 \times 10^{-5}$	$9.48 \times 10^{-3}$	$4.22 \times 10^{-3}$	$6.24 \times 10^{-5}$	-43.9	78.1	$1.41 \times 10^{-3}$	$1.50 \times 10^{-1}$	0.9995

**Eyring Parameter**

$$\Delta H^\ddagger = 14.81 \pm 0.20 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta S^\ddagger = -193.92 \pm 0.95 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$r^2 = 0.9993$$

**Arrhenius Parameter**

$$E_a = 16.57 \pm 0.20 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\ln A = 6.80 \pm 0.11$$

$$r^2 = 0.9994$$

Abbildung 7.19: Eyring-Plot und Ergebnisse aus den Eyring- und Arrhenius-Korrelationen.

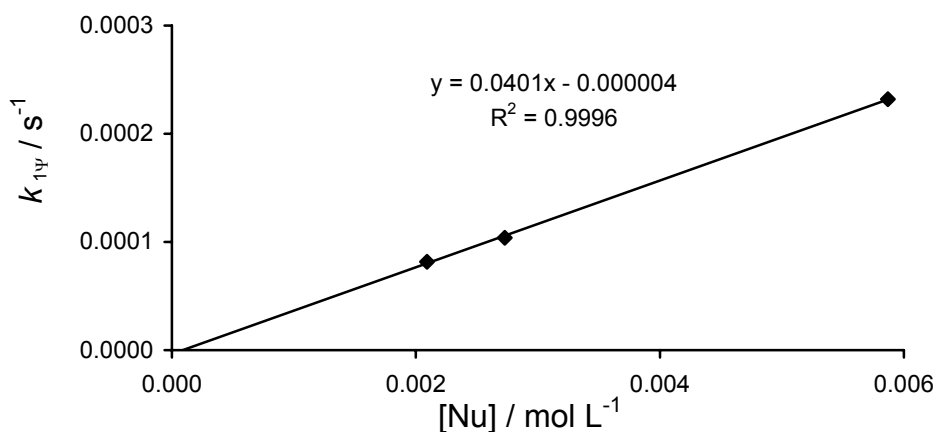


Abbildung 7.20: Auftragung der Geschwindigkeitskonstanten pseudo-erster Ordnung gegen die Nukleophil-Konzentrationen bei  $-74.5^\circ\text{C}$  und der Geschwindigkeitskonstanten bei  $-75.2^\circ\text{C}$  und  $-73.0^\circ\text{C}$  jeweils durch die Eyring Parameter auf  $-75^\circ\text{C}$  Temperatur korrigiert.

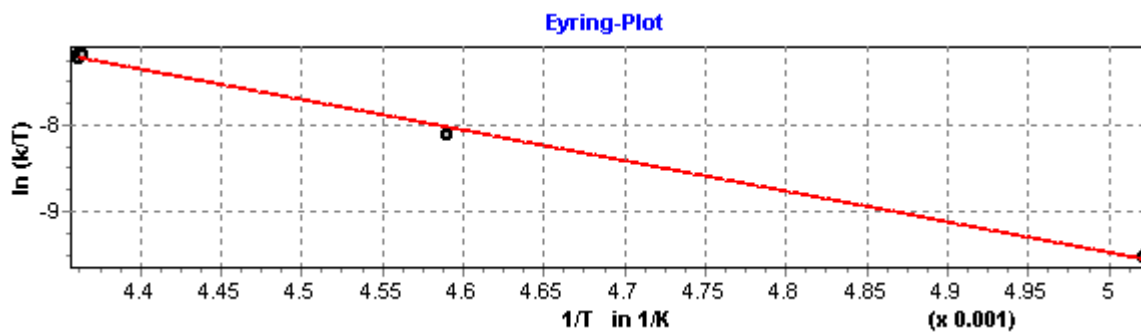
$$\underline{k_2(20^\circ\text{C}) = (1.04 \pm 0.04) \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}}$$

## 7.1.4.2. Reaktionen des 3,4'-Dichlorbenzdrylium-Ions (1r) mit Benzol (38)

Tabelle 7.11: Geschwindigkeitskonstanten und Konzentrationen in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ; gemessen bei 475 nm.

Nr.	$c_0(\text{E}) /$ [mol L <sup>-1</sup> ]	$c_0(\text{Nu}) /$ [mol L <sup>-1</sup> ]	$c_0(\text{GaCl}_3) /$ [mol L <sup>-1</sup> ]	$c_0(\text{TEBA}) /$ [mol L <sup>-1</sup> ]	T / [°C]	Umsatz / [%]	$k_{1\psi} /$ [s <sup>-1</sup> ]	$k_2 /$ [L mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> ]	$r^2$
150205g	$2.98 \times 10^{-5}$	$1.21 \times 10^{-3}$	$2.35 \times 10^{-3}$	$5.05 \times 10^{-5}$	-74.0	40.3	$1.76 \times 10^{-4}$	$1.46 \times 10^{-2}$	0.9999
150205e	$3.13 \times 10^{-5}$	$9.54 \times 10^{-3}$	$2.48 \times 10^{-3}$	$5.32 \times 10^{-5}$	-55.3	82.1	$6.28 \times 10^{-4}$	$6.59 \times 10^{-2}$	0.9991
150205d	$2.60 \times 10^{-5}$	$2.64 \times 10^{-3}$	$2.05 \times 10^{-3}$	$4.41 \times 10^{-5}$	-44.0	51.3	$4.60 \times 10^{-4}$	$1.74 \times 10^{-2}$	0.9992
150205b	$3.59 \times 10^{-5}$	$1.82 \times 10^{-3}$	$2.83 \times 10^{-3}$	$6.09 \times 10^{-5}$	-43.9	82.8	$3.03 \times 10^{-4}$	$1.66 \times 10^{-1}$	0.9999
150205c	$3.20 \times 10^{-5}$	$9.74 \times 10^{-3}$	$2.53 \times 10^{-3}$	$5.43 \times 10^{-5}$	-43.9	86.2	$1.72 \times 10^{-3}$	$1.75 \times 10^{-1}$	0.9998



**Eyring Parameter**

$$\Delta H^\ddagger = 29.46 \pm 0.85 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta S^\ddagger = -129.00 \pm 3.86 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$r^2 = 0.9975$$

**Arrhenius Parameter**

$$E_a = 31.24 \pm 0.87 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\ln A = 14.61 \pm 0.47$$

$$r^2 = 0.9977$$

Abbildung 7.21: Eyring-Plot und Ergebnisse aus den Eyring- und Arrhenius-Korrelationen.

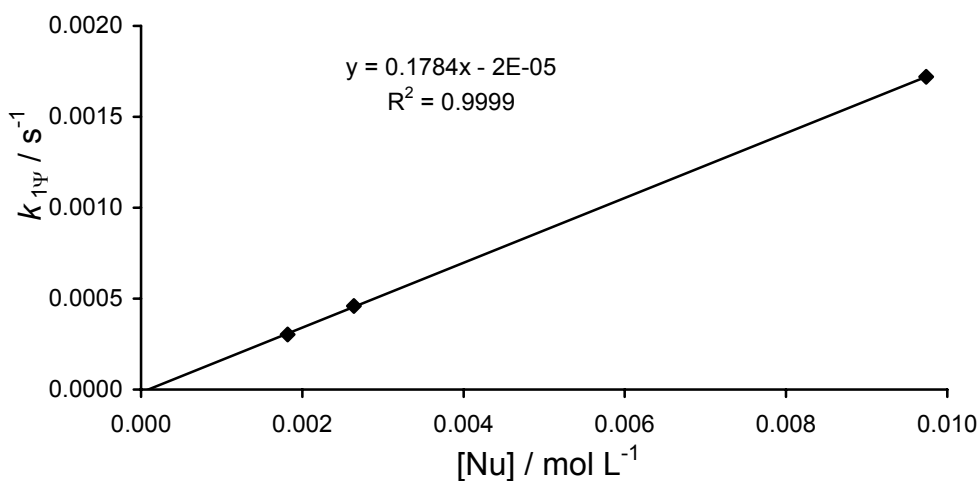


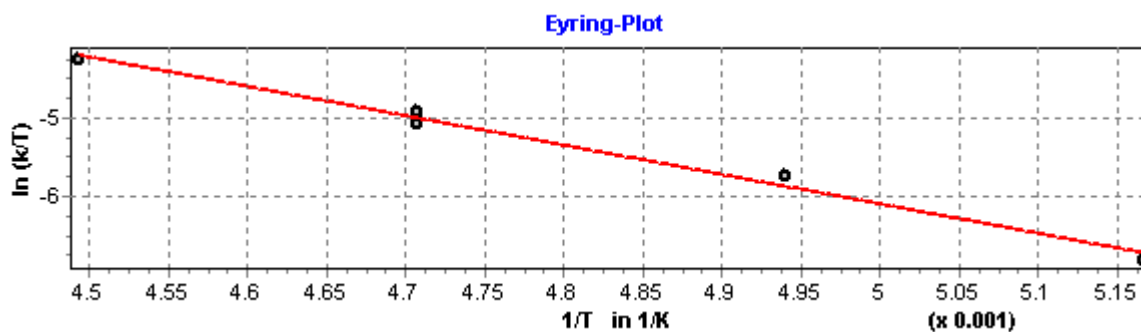
Abbildung 7.22: Auftragung der Geschwindigkeitskonstanten pseudo-erster Ordnung gegen die Nukleophil-Konzentrationen bei  $(-43.9 \pm 0.1) \text{ }^\circ\text{C}$ .

$$\underline{k_2(20 \text{ }^\circ\text{C}) = (6.28 \pm 0.73) \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}}$$

### 7.1.4.3. Reaktionen des 3,3'-Dichlorbenzhydrylium-Ions (1s) mit Benzol (38)

Tabelle 7.12: Geschwindigkeitskonstanten und Konzentrationen in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>; gemessen bei 438 nm.

Nr.	$c_0(\text{E}) /$ [mol L <sup>-1</sup> ]	$c_0(\text{Nu}) /$ [mol L <sup>-1</sup> ]	$c_0(\text{GaCl}_3) /$ [mol L <sup>-1</sup> ]	$c_0(\text{TEBA}) /$ [mol L <sup>-1</sup> ]	T / [°C]	Umsatz / [%]	$k_{1\psi} /$ [s <sup>-1</sup> ]	$k_2 /$ [L mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> ]	$r^2$
310105a	$6.89 \times 10^{-5}$	$6.94 \times 10^{-3}$	$5.83 \times 10^{-3}$	$1.05 \times 10^{-4}$	-79.6	59.9	$1.46 \times 10^{-3}$	$2.11 \times 10^{-1}$	0.9997
310105b	$5.51 \times 10^{-5}$	$5.55 \times 10^{-3}$	$4.67 \times 10^{-3}$	$8.41 \times 10^{-4}$	-70.7	95.5	$3.59 \times 10^{-3}$	$6.50 \times 10^{-1}$	0.9999
310105c	$8.50 \times 10^{-5}$	$8.56 \times 10^{-3}$	$7.19 \times 10^{-3}$	$1.30 \times 10^{-4}$	-60.7	97.7	$1.22 \times 10^{-2}$	1.43	0.9998
310105d	$6.68 \times 10^{-5}$	$6.73 \times 10^{-3}$	$5.65 \times 10^{-3}$	$1.02 \times 10^{-4}$	-60.7	83.5	$8.50 \times 10^{-2}$	1.33	0.9999
310105e	$6.60 \times 10^{-5}$	$3.33 \times 10^{-4}$	$5.59 \times 10^{-3}$	$1.01 \times 10^{-4}$	-60.7	92.2	$5.03 \times 10^{-3}$	1.53	0.9999
310105f	$6.71 \times 10^{-5}$	$6.76 \times 10^{-3}$	$5.68 \times 10^{-3}$	$1.02 \times 10^{-4}$	-50.6	89.5	$2.18 \times 10^{-2}$	3.24	0.9996

**Eyring Parameter**

$$\Delta H^\ddagger = 31.24 \pm 1.57 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta S^\ddagger = -92.09 \pm 7.51 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$r^2 = 0.9900$$

**Arrhenius Parameter**

$$E_a = 32.96 \pm 1.56 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\ln A = 19.02 \pm 0.90$$

$$r^2 = 0.9912$$

Abbildung 7.23: Eyring-Plot und Ergebnisse aus den Eyring- und Arrhenius-Korrelationen.

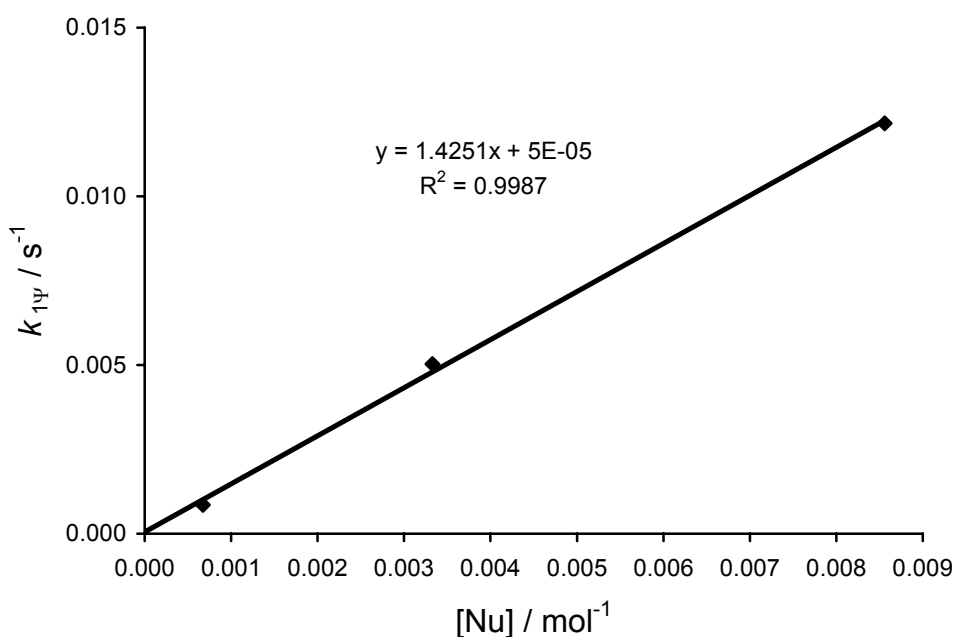


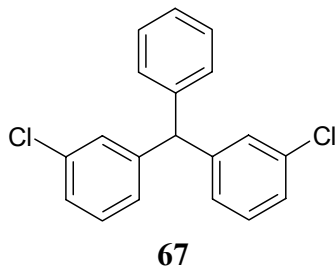
Abbildung 7.24: Auftragung der Geschwindigkeitskonstanten pseudo-erster Ordnung gegen die Nukleophil-Konzentrationen bei  $-60.7 \text{ }^\circ\text{C}$ .

$$\underline{k_2(20 \text{ }^\circ\text{C}) = (2.10 \pm 0.40) \times 10^2 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}}$$

Bis-(3-chlorpenyl)-phenyl-methan (67)

## 7. Kinetische Untersuchung von $\pi$ -Nukleophilen

Nach der AAV-5 wurden 292.7 mg (82%) des Rohproduktes **67** ausgehend von 308 mg (1.10 mmol) 3,3'-Dichlorbenzhydrylchlorid (**2s**), 779 mg (3.40 mmol) TEBA, 804 mg (4.60 mmol) GaCl<sub>3</sub> und 178 mg (2.30 mmol) Benzol (**38**) als gelbliches Öl erhalten. Eine Aufreinigung konnte auf Grund der aufgetretenen Hautkrankheit nicht vorgenommen werden.



<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 4.76 (s, 0.5 H), 5.37 (s, 1 H), 5.40 (s, 1 H, CH), 6.89–7.26 (m, 24 H, Ar);

<sup>13</sup>C-NMR (75.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 58.0 (d, CH), 126.8 (d), 126.9 (d), 127.5 (d), 127.6 (d), 128.3 (d), 128.6 (d), 129.3 (d), 129.4 (d), 129.5 (d), 129.7 (d), 130.9 (d), 132.5 (d), 134.4 (s), 140.8 (s), 142.2 (s), 145.0 (s), 145.2 (s);

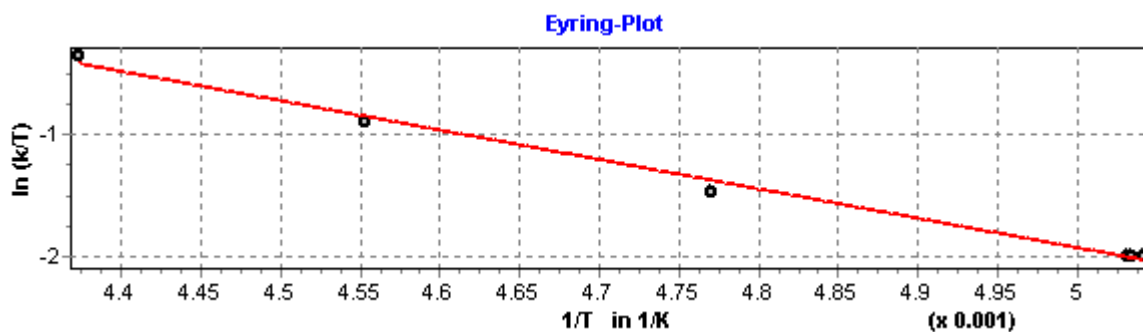
GC-MS (EI, 70 eV):  $t_R$  = 12.09 min (70-1LM);  $m/z$  (%) = 75 (4), 120 (17), 165 (100), 199 (36), 241/243 (13/2) [M<sup>+</sup>-HCl-Cl], 277/279 (99/33) [M<sup>+</sup>-Cl], 312/314/316 (62/38/7) [M<sup>+</sup>].

Anhand der Kernresonanzspektren kann man nur ein Gemisch erkennen, welches das Produkt **67** enthalten kann, was durch das Massenspektrogramm gestützt wird.

## 7.1.4.4. Reaktionen des 3,3',5-Trichlorbenzhydrylium-Ions (1t) mit Benzol (38)

Tabelle 7.13: Geschwindigkeitskonstanten und Konzentrationen in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ; gemessen bei 453 nm.

Nr.	$c_0(\text{E}) /$ [mol L <sup>-1</sup> ]	$c_0(\text{Nu}) /$ [mol L <sup>-1</sup> ]	$c_0(\text{GaCl}_3) /$ [mol L <sup>-1</sup> ]	$c_0(\text{TEBA}) /$ [mol L <sup>-1</sup> ]	T / [°C]	Umsatz / [%]	$k_{1\psi} /$ [s <sup>-1</sup> ]	$k_2 /$ [L mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> ]	$r^2$
070205a	$2.74 \times 10^{-5}$	$2.76 \times 10^{-3}$	$2.29 \times 10^{-3}$	$4.60 \times 10^{-5}$	-74.8	91.8	$7.48 \times 10^{-2}$	$2.72 \times 10^1$	0.9997
070205c	$2.73 \times 10^{-5}$	$2.76 \times 10^{-4}$	$2.29 \times 10^{-3}$	$4.59 \times 10^{-5}$	-74.5	82.6	$8.81 \times 10^{-3}$	$2.71 \times 10^1$	0.9992
070205b	$2.35 \times 10^{-5}$	$1.19 \times 10^{-3}$	$2.26 \times 10^{-3}$	$4.53 \times 10^{-5}$	-74.4	95.6	$3.18 \times 10^{-2}$	$2.70 \times 10^1$	0.9998
080205a	$3.18 \times 10^{-5}$	$1.61 \times 10^{-3}$	$2.66 \times 10^{-3}$	$5.34 \times 10^{-5}$	-63.6	90.4	$8.31 \times 10^{-2}$	$4.78 \times 10^1$	0.9999
080205b	$3.42 \times 10^{-5}$	$1.73 \times 10^{-3}$	$2.87 \times 10^{-3}$	$5.76 \times 10^{-5}$	-53.5	70.7	$1.61 \times 10^{-1}$	$8.92 \times 10^1$	0.9997
080205c	$3.11 \times 10^{-5}$	$3.14 \times 10^{-3}$	$2.60 \times 10^{-3}$	$5.22 \times 10^{-5}$	-44.5	49.9	$2.64 \times 10^{-1}$	$1.58 \times 10^2$	0.9995



**Eyring Parameter**

$$\Delta H^\ddagger = 19.77 \pm 0.84 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta S^\ddagger = -114.72 \pm 4.04 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$r^2 = 0.9928$$

**Arrhenius Parameter**

$$E_a = 21.53 \pm 0.86 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\ln A = 16.32 \pm 0.50$$

$$r^2 = 0.9937$$

Abbildung 7.25: Eyring-Plot und Ergebnisse aus den Eyring- und Arrhenius-Korrelationen.

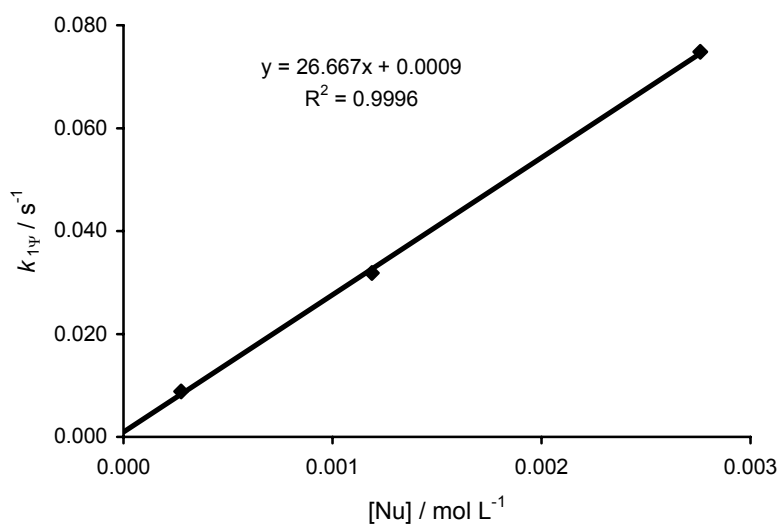


Abbildung 7.26: Auftragung der Geschwindigkeitskonstanten pseudo-erster Ordnung gegen die Nukleophil-Konzentrationen bei  $(-74.6 \pm 0.2)^\circ\text{C}$ .

$k_2(20^\circ\text{C}) = (1.86 \pm 0.26) \times 10^3 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$

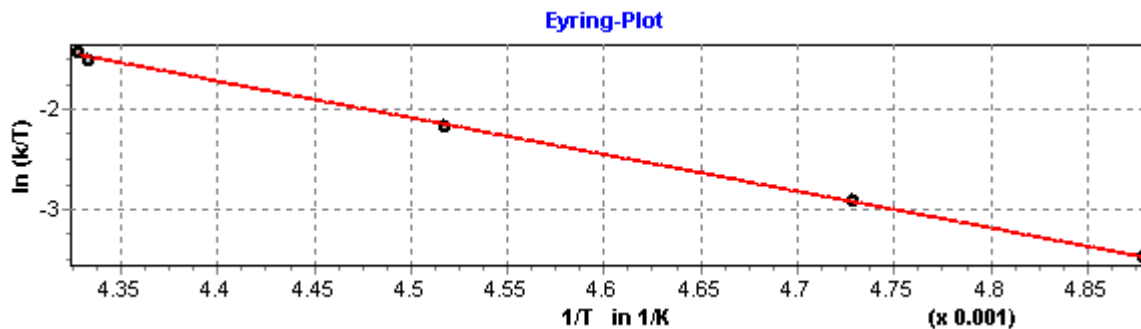
## 7.2 Kinetische Untersuchungen von Alkenen

## 7.2.1 Untersuchungen des 1-Hexens (45)

## 7.2.1.1 Reaktionen des 4,4'-Difluorbenzhydrylium-Ions (1w) mit 1-Hexen (45)

Tabelle 7.14: Geschwindigkeitskonstanten und Konzentrationen in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ; gemessen bei 457 nm.

Nr.	$c_0(\text{E}) /$ [mol L <sup>-1</sup> ]	$c_0(\text{Nu}) /$ [mol L <sup>-1</sup> ]	$c_0(\text{GaCl}_3) /$ [mol L <sup>-1</sup> ]	$c_0(\text{TEBA}) /$ [mol L <sup>-1</sup> ]	T / [°C]	Umsatz / [%]	$k_{1\psi} /$ [s <sup>-1</sup> ]	$k_2 /$ [L mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> ]	$r^2$
250205a	$2.82 \times 10^{-5}$	$2.99 \times 10^{-4}$	$2.97 \times 10^{-3}$	$4.50 \times 10^{-5}$	-68.2	88.0	$1.95 \times 10^{-3}$	6.40	0.9997
250205b	$2.41 \times 10^{-5}$	$1.28 \times 10^{-3}$	$2.30 \times 10^{-3}$	$3.84 \times 10^{-5}$	-61.7	92.1	$1.54 \times 10^{-2}$	$1.14 \times 10^1$	0.9999
250205c	$3.15 \times 10^{-5}$	$1.67 \times 10^{-3}$	$3.01 \times 10^{-3}$	$5.03 \times 10^{-5}$	-51.8	94.1	$4.47 \times 10^{-2}$	$2.51 \times 10^1$	0.9999
250205d	$3.14 \times 10^{-5}$	$1.66 \times 10^{-3}$	$3.38 \times 10^{-3}$	$5.64 \times 10^{-5}$	-42.4	97.6	$8.39 \times 10^{-2}$	$5.10 \times 10^1$	0.9999
250205e	$3.74 \times 10^{-5}$	$5.95 \times 10^{-4}$	$3.45 \times 10^{-3}$	$5.76 \times 10^{-5}$	-42.1	95.6	$3.17 \times 10^{-2}$	$5.51 \times 10^1$	0.9999
250205f	$3.57 \times 10^{-5}$	$3.78 \times 10^{-4}$	$2.64 \times 10^{-3}$	$4.41 \times 10^{-5}$	-42.1	94.3	$1.98 \times 10^{-2}$	$5.51 \times 10^1$	0.9999



**Eyring Parameter**

$$\Delta H^\ddagger = 30.40 \pm 0.42 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta S^\ddagger = -78.10 \pm 1.90 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$r^2 = 0.9992$$

**Arrhenius Parameter**

$$E_a = 32.21 \pm 0.43 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\ln A = 20.75 \pm 0.23$$

$$r^2 = 0.9993$$

Abbildung 7.27: Eyring-Plot und Ergebnisse aus den Eyring- und Arrhenius-Korrelationen.

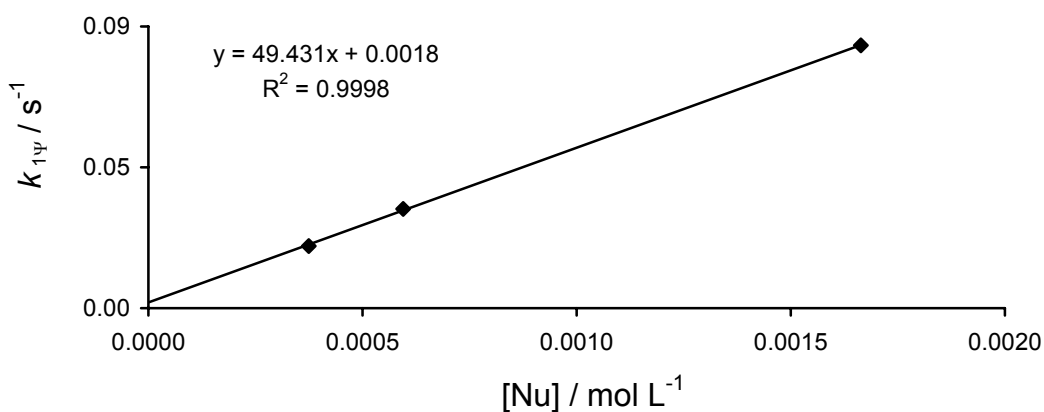


Abbildung 7.28: Auftragung der Geschwindigkeitskonstanten pseudo-erster Ordnung gegen die Nukleophil-Konzentrationen bei  $(-42.4 \pm 0.2)^\circ\text{C}$ .

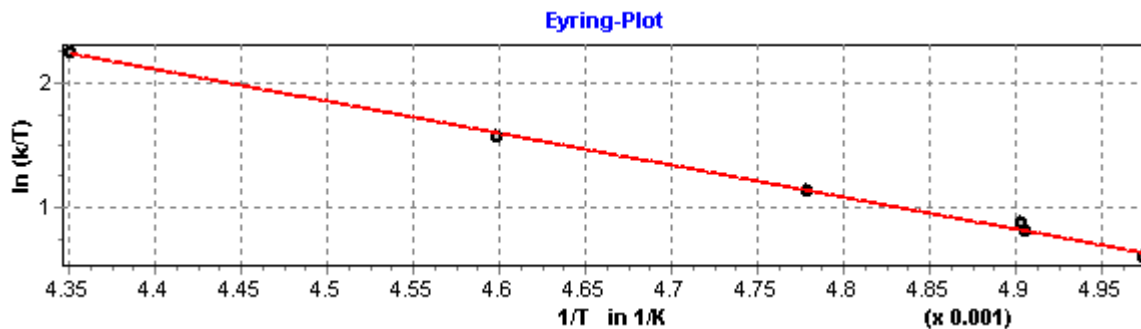
**$k_2(20^\circ\text{C}) = (1.95 \pm 0.11) \times 10^3 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$**



## 7.2.1.2 Reaktionen des 3-Chlorbenzhydrylium-Ions (1q) mit 1-Hexen (45)

Tabelle 7.15: Geschwindigkeitskonstanten und Konzentrationen in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ; gemessen bei 445 nm.

Nr.	$c_0(\text{E}) /$ [mol L <sup>-1</sup> ]	$c_0(\text{Nu}) /$ [mol L <sup>-1</sup> ]	$c_0(\text{GaCl}_3) /$ [mol L <sup>-1</sup> ]	$c_0(\text{TEBA}) /$ [mol L <sup>-1</sup> ]	T / [°C]	Umsatz / [%]	$k_{1\psi} /$ [s <sup>-1</sup> ]	$k_2 /$ [L mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> ]	$r^2$
210205a	$5.02 \times 10^{-5}$	$2.93 \times 10^{-3}$	$4.37 \times 10^{-3}$	$8.39 \times 10^{-5}$	-72.1	19.5	1.06	$3.64 \times 10^2$	0.9999
210205c	$3.18 \times 10^{-5}$	$1.85 \times 10^{-4}$	$4.36 \times 10^{-3}$	$5.20 \times 10^{-5}$	-69.3	79.8	$8.17 \times 10^{-2}$	$4.82 \times 10^2$	0.9994
210205b	$6.41 \times 10^{-5}$	$1.87 \times 10^{-3}$	$4.99 \times 10^{-3}$	$1.07 \times 10^{-4}$	-69.2	91.2	$8.91 \times 10^{-1}$	$4.85 \times 10^2$	0.9983
210205d	$3.20 \times 10^{-5}$	$1.87 \times 10^{-4}$	$4.88 \times 10^{-3}$	$5.35 \times 10^{-5}$	-63.9	50.8	$1.21 \times 10^{-1}$	$6.51 \times 10^2$	0.9998
210205e	$3.24 \times 10^{-5}$	$1.89 \times 10^{-4}$	$6.57 \times 10^{-3}$	$5.42 \times 10^{-5}$	-55.7	67.8	$1.98 \times 10^{-1}$	$1.05 \times 10^3$	0.9992
250205f	$2.16 \times 10^{-5}$	$6.30 \times 10^{-4}$	$3.03 \times 10^{-3}$	$3.61 \times 10^{-5}$	-43.3	78.2	1.35	$2.18 \times 10^3$	0.9796



**Eyring Parameter**

$$\Delta H^\ddagger = 21.52 \pm 0.56 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta S^\ddagger = -85.33 \pm 1.47 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$r^2 = 0.9973$$

**Arrhenius Parameter**

$$E_a = 23.30 \pm 0.56 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\ln A = 19.87 \pm 0.32$$

$$r^2 = 0.9977$$

Abbildung 7.29: Eyring-Plot und Ergebnisse aus den Eyring- und Arrhenius-Korrelationen.

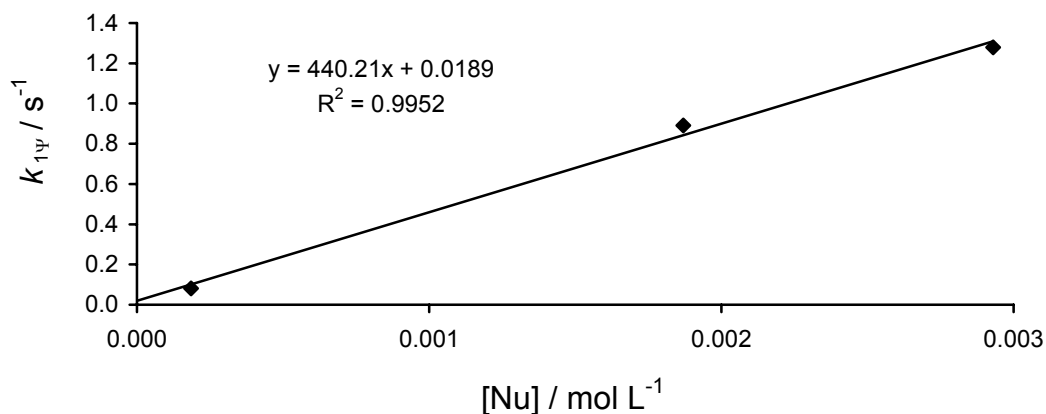


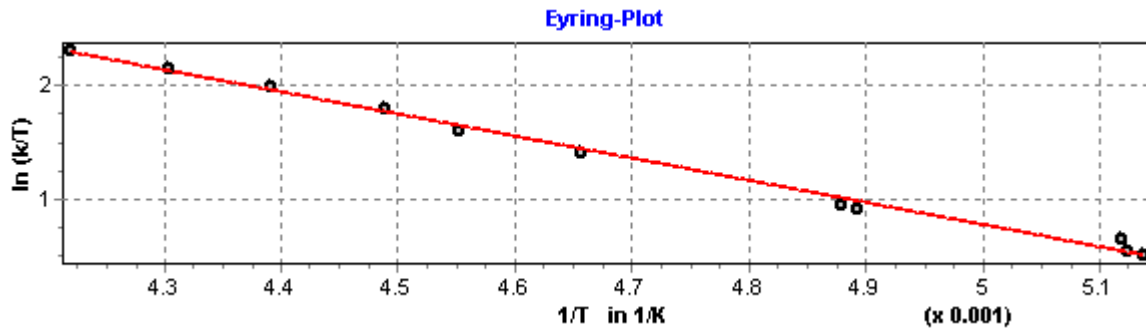
Abbildung 7.30: Auftragung der Geschwindigkeitskonstanten pseudo-erster Ordnung gegen die Nukleophil-Konzentrationen bei  $(-69.2 \pm 0.1) \text{ }^\circ\text{C}$  und der Geschwindigkeitskonstanten bei  $-72.1 \text{ }^\circ\text{C}$  durch die Eyring Parameter auf  $-69.2 \text{ }^\circ\text{C}$  Temperatur korrigiert.

**$k_2(20 \text{ }^\circ\text{C}) = (3.13 \pm 0.28) \times 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$**

## 7.2.2 Reaktionen des 3-Chlorbenzhydrylium-Ions (1q) mit 2-Chlorpropen (46)

Tabelle 7.16: Geschwindigkeitskonstanten und Konzentrationen in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>; gemessen bei 445 nm.

Nr.	c <sub>0</sub> (E) / [mol L <sup>-1</sup> ]	c <sub>0</sub> (Nu) / [mol L <sup>-1</sup> ]	c <sub>0</sub> (GaCl <sub>3</sub> ) / [mol L <sup>-1</sup> ]	c <sub>0</sub> (TEBA) / [mol L <sup>-1</sup> ]	T / [°C]	Umsatz / [%]	k <sub>1ψ</sub> / [s <sup>-1</sup> ]	k <sub>2</sub> / [L mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> ]	r <sup>2</sup>
061003c	2.50 × 10 <sup>-5</sup>	1.31 × 10 <sup>-4</sup>	2.02 × 10 <sup>-3</sup>	3.64 × 10 <sup>-5</sup>	-78.5	59.9	4.35 × 10 <sup>-2</sup>	3.66 × 10 <sup>2</sup>	0.9990
061003a	2.16 × 10 <sup>-5</sup>	1.14 × 10 <sup>-3</sup>	1.74 × 10 <sup>-3</sup>	3.14 × 10 <sup>-5</sup>	-78.0	48.6	4.60 × 10 <sup>-1</sup>	4.09 × 10 <sup>2</sup>	0.9982
061003b	1.48 × 10 <sup>-5</sup>	1.56 × 10 <sup>-4</sup>	1.20 × 10 <sup>-3</sup>	2.16 × 10 <sup>-5</sup>	-77.8	84.0	5.49 × 10 <sup>-2</sup>	3.69 × 10 <sup>2</sup>	0.9997
061003d	1.67 × 10 <sup>-5</sup>	1.76 × 10 <sup>-4</sup>	1.35 × 10 <sup>-3</sup>	2.44 × 10 <sup>-5</sup>	-68.8	82.1	8.47 × 10 <sup>-2</sup>	5.04 × 10 <sup>2</sup>	0.9993
061003e	2.31 × 10 <sup>-5</sup>	1.46 × 10 <sup>-4</sup>	1.87 × 10 <sup>-3</sup>	3.36 × 10 <sup>-5</sup>	-68.2	64.6	7.05 × 10 <sup>-2</sup>	5.25 × 10 <sup>2</sup>	0.9980
061003f	2.37 × 10 <sup>-5</sup>	2.49 × 10 <sup>-4</sup>	1.91 × 10 <sup>-3</sup>	3.45 × 10 <sup>-5</sup>	-58.4	67.5	1.54 × 10 <sup>-1</sup>	6.50 × 10 <sup>2</sup>	0.9991
061003g	2.07 × 10 <sup>-5</sup>	2.18 × 10 <sup>-4</sup>	1.67 × 10 <sup>-3</sup>	3.01 × 10 <sup>-5</sup>	-53.5	53.3	2.27 × 10 <sup>-1</sup>	1.09 × 10 <sup>3</sup>	0.9975
061003j	2.43 × 10 <sup>-5</sup>	1.08 × 10 <sup>-4</sup>	1.97 × 10 <sup>-3</sup>	3.55 × 10 <sup>-5</sup>	-50.4	56.5	1.29 × 10 <sup>-1</sup>	1.35 × 10 <sup>3</sup>	0.9991
061003h	2.48 × 10 <sup>-5</sup>	1.31 × 10 <sup>-4</sup>	2.01 × 10 <sup>-3</sup>	3.62 × 10 <sup>-5</sup>	-45.5	65.8	1.97 × 10 <sup>-1</sup>	1.67 × 10 <sup>3</sup>	0.9966
061003k	1.99 × 10 <sup>-5</sup>	1.05 × 10 <sup>-4</sup>	1.61 × 10 <sup>-3</sup>	2.90 × 10 <sup>-5</sup>	-40.8	63.0	1.92 × 10 <sup>-1</sup>	2.02 × 10 <sup>3</sup>	0.9991
061003i	1.43 × 10 <sup>-5</sup>	9.03 × 10 <sup>-5</sup>	1.15 × 10 <sup>-3</sup>	2.08 × 10 <sup>-5</sup>	-36.2	55.4	1.98 × 10 <sup>-1</sup>	2.38 × 10 <sup>3</sup>	0.9991



**Eyring Parameter**

$$\Delta H^\ddagger = 16.24 \pm 0.41 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta S^\ddagger = -109.97 \pm 1.13 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$r^2 = 0.9944$$

**Arrhenius Parameter**

$$E_a = 18.01 \pm 0.42 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\ln A = 16.09 \pm 0.24$$

$$r^2 = 0.9952$$

Abbildung 7.31: Eyring-Plot und Ergebnisse aus den Eyring- und Arrhenius-Korrelationen.

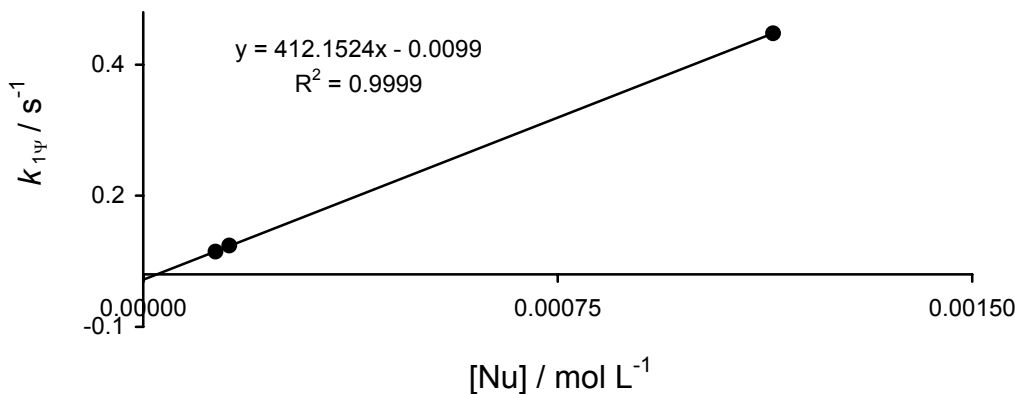


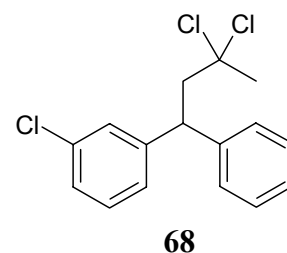
Abbildung 7.32: Auftragung der Geschwindigkeitskonstanten pseudo-erster Ordnung gegen die Nukleophil-Konzentrationen bei  $(-78.1 \pm 0.3) \text{ }^\circ\text{C}$ .

**$k_2(20 \text{ }^\circ\text{C}) = (1.41 \pm 0.09) \times 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$**

1-(3-Chlorphenyl)-3,3-dichlor-1-phenylbutan (68)

Nach der AAV-5 wurden 602.2 mg **68** (Rohprodukt) ausgehend von 477 mg (2.01 mmol) 3-Chlorbenzhydrylchlorid (**3q**), 231 mg (1.02 mmol) TEBA, 264 mg (1.50 mmol) GaCl<sub>3</sub> und 306 mg (4.00 mmol) 2-Chlorpropen (**46**) als leicht gelbliches Öl erhalten (lt. GC-MS zu 88 % enthalten).

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1.89 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 3.10 (d, <sup>3</sup>J = 6.2 Hz, 1 H, CH<sub>2</sub>), 3.11 (d, <sup>3</sup>J = 6.2 Hz, 1 H, CH<sub>2</sub>), 4.43 (pseudo-t, <sup>3</sup>J = 6.2 Hz, 1 H, CH), 7.17–7.31 (m, 9 H, Ar);



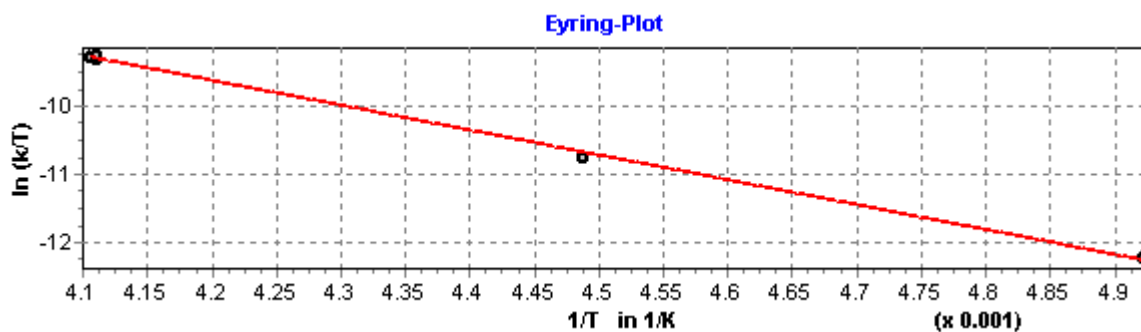
<sup>13</sup>C-NMR (75.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 37.8 (q, CH<sub>3</sub>), 48.7 (d, CH), 54.7 (t, CH<sub>2</sub>), 90.1 (s, CCl<sub>2</sub>), 126.0 (d), 126.7 (d), 126.8 (d), 127.7 (d), 127.9 (d), 128.9 (d), 129.0 (d), 130.0 (d), 134.5 (s), 143.4 (s), 146.4 (s);

GC-MS (EI, 70 eV):  $t_R$  = 10.08 min (**68**) (70-1);  $m/z$  (%) = 165 (57), 201/203 (100/33) [(3-Cl-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)HC<sup>+</sup>], 241/243 (6/1.7) [M<sup>+</sup>-HCl-Cl], 312/314/316/318 (13/12.5/4.1/0.4) [M<sup>+</sup>].

### 7.2.3.1 Reaktionen des Benzhydrylium-Ions (11) mit 1,1-Dichlorethen (41)

Tabelle 7.17: Geschwindigkeitskonstanten und Konzentrationen in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>; gemessen bei 452 nm.

Nr.	$c_0(\text{E}) /$ [mol L <sup>-1</sup> ]	$c_0(\text{Nu}) /$ [mol L <sup>-1</sup> ]	$c_0(\text{GaCl}_3) /$ [mol L <sup>-1</sup> ]	$c_0(\text{TEBA}) /$ [mol L <sup>-1</sup> ]	T / [°C]	Umsatz / [%]	$k_{1\psi} /$ [s <sup>-1</sup> ]	$k_2 /$ [L mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> ]	$r^2$
080304e	$4.08 \times 10^{-5}$	$1.20 \times 10^{-2}$	$9.57 \times 10^{-4}$	$5.93 \times 10^{-5}$	-70.0	63.6	$1.82 \times 10^{-5}$	$8.64 \times 10^{-4}$	0.9999
080304d	$2.88 \times 10^{-5}$	$8.52 \times 10^{-3}$	$6.77 \times 10^{-4}$	$4.20 \times 10^{-5}$	-50.3	83.2	$1.04 \times 10^{-4}$	$4.95 \times 10^{-3}$	0.9996
080304a	$5.69 \times 10^{-5}$	$8.40 \times 10^{-3}$	$1.33 \times 10^{-3}$	$8.28 \times 10^{-5}$	-29.9	68.3	$1.83 \times 10^{-4}$	$2.18 \times 10^{-2}$	0.9999
080304b	$4.99 \times 10^{-5}$	$3.69 \times 10^{-3}$	$1.17 \times 10^{-3}$	$7.27 \times 10^{-5}$	-29.9	53.2	$8.37 \times 10^{-5}$	$2.28 \times 10^{-2}$	0.9997
080304c	$3.84 \times 10^{-5}$	$1.14 \times 10^{-2}$	$9.02 \times 10^{-4}$	$5.60 \times 10^{-5}$	-29.6	48.1	$2.53 \times 10^{-4}$	$2.24 \times 10^{-2}$	0.9979

**Eyring Parameter**

$$\Delta H^\ddagger = 30.13 \pm 0.06 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta S^\ddagger = -151.15 \pm 2.66 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$r^2 = 0.9988$$

**Arrhenius Parameter**

$$E_a = 31.98 \pm 0.63 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\ln A = 11.99 \pm 0.33$$

$$r^2 = 0.9988$$

Abbildung 7.33: Eyring-Plot und Ergebnisse aus den Eyring- und Arrhenius-Korrelationen.

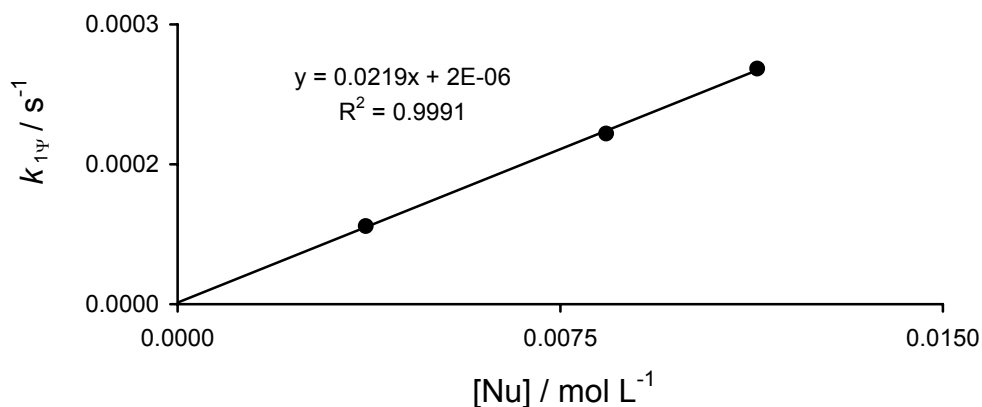


Abbildung 7.34: Auftragung der Geschwindigkeitskonstanten pseudo-erster Ordnung gegen die Nukleophil-Konzentrationen bei  $(-29.8 \pm 0.2)^\circ\text{C}$ .

$$\underline{k_2(20^\circ\text{C}) = (3.33 \pm 0.23) \times 10^{-1} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}}$$

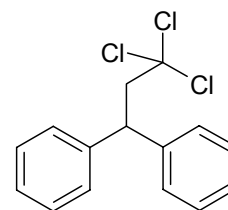
## 7. Kinetische Untersuchung von $\pi$ -Nukleophilen

---

### 1,1-Diphenyl-3,3,3-trichloropropan (**69**)

Nach der AAV-5 wurden 271.0 mg (94 %) **69** ausgehend von 211 mg (1.00 mmol) Benzhydrylchlorid (**31**), 683 mg (3.00 mmol) TEBA, 704 mg (4.00 mmol) GaCl<sub>3</sub> und 191 mg (2.00 mmol) 1,1-Dichlorethen (**41**) als farbloses Öl erhalten.

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 3.51 (d, <sup>3</sup>J = 6.0 Hz, 2 H, CH<sub>2</sub>), 4.46 (t, <sup>3</sup>J = 6.0 Hz, 1 H, CH), 7.12–7.24 (m, 10 H, Ar);



**69**

<sup>13</sup>C-NMR (75.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 49.5 (d, CH), 60.0 (t, CH<sub>2</sub>), 99.0 (s, CCl<sub>3</sub>), 126.7 (d), 127.9 (d), 128.7 (d), 143.5 (s);

GC-MS (EI, 70 eV):  $t_R$  = 9.32 min (**55**) (70-1);  $m/z$  (%) = 115 (4), 152 (12), 165 (100), 298/300/302 (10/10/3) [M<sup>+</sup>].

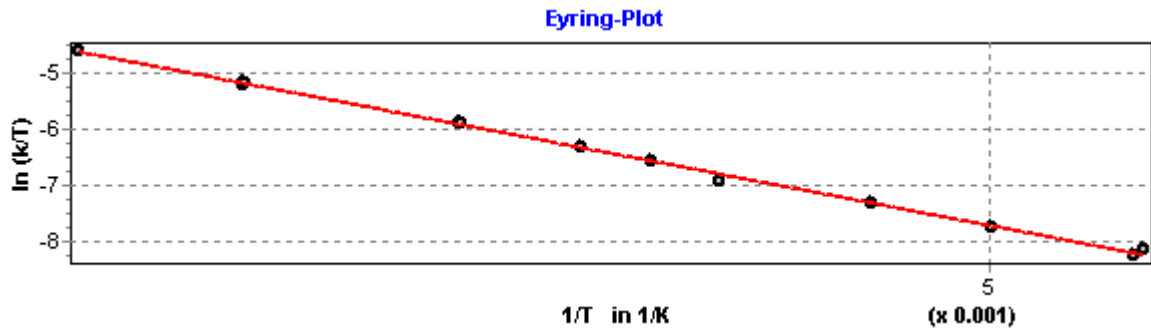


### 7.2.3.2 3-Chlorbenzhydrylium-Ion (1q) mit 1,1-Dichlorethen (41)

Tabelle 7.18: Geschwindigkeitskonstanten und Konzentrationen in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>; gemessen bei 445 nm

Nr.	c <sub>0</sub> (E) / [mol L <sup>-1</sup> ]	c <sub>0</sub> (Nu) / [mol L <sup>-1</sup> ]	c <sub>0</sub> (GaCl <sub>3</sub> ) / [mol L <sup>-1</sup> ]	c <sub>0</sub> (TEBA) / [mol L <sup>-1</sup> ]	T / [°C]	Umsatz / [%]	k <sub>1ψ</sub> / [s <sup>-1</sup> ]	k <sub>2</sub> / [L mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> ]	r <sup>2</sup>
230903a	9.10 × 10 <sup>-5</sup>	1.22 × 10 <sup>-2</sup>	5.27 × 10 <sup>-3</sup>	9.61 × 10 <sup>-5</sup>	-79.0	70.9	6.96 × 10 <sup>-4</sup>	5.71 × 10 <sup>-2</sup>	0.9998
230903b	9.34 × 10 <sup>-5</sup>	9.42 × 10 <sup>-3</sup>	7.03 × 10 <sup>-3</sup>	9.87 × 10 <sup>-5</sup>	-78.6	68.0	4.86 × 10 <sup>-4</sup>	5.18 × 10 <sup>-2</sup>	0.9999
230903c	8.44 × 10 <sup>-5</sup>	1.42 × 10 <sup>-2</sup>	6.11 × 10 <sup>-3</sup>	8.91 × 10 <sup>-5</sup>	-73.2	77.3	1.21 × 10 <sup>-3</sup>	8.52 × 10 <sup>-2</sup>	0.9997
160903c	5.83 × 10 <sup>-5</sup>	6.17 × 10 <sup>-3</sup>	2.35 × 10 <sup>-3</sup>	7.64 × 10 <sup>-5</sup>	-68.4	83.9	8.30 × 10 <sup>-4</sup>	1.35 × 10 <sup>-1</sup>	0.9992
160903f	5.55 × 10 <sup>-5</sup>	3.53 × 10 <sup>-3</sup>	3.35 × 10 <sup>-3</sup>	7.28 × 10 <sup>-5</sup>	-62.0	75.0	7.15 × 10 <sup>-4</sup>	2.04 × 10 <sup>-1</sup>	0.9999
230903d	7.90 × 10 <sup>-5</sup>	1.33 × 10 <sup>-2</sup>	6.86 × 10 <sup>-3</sup>	8.35 × 10 <sup>-5</sup>	-59.0	91.4	4.96 × 10 <sup>-3</sup>	3.01 × 10 <sup>-1</sup>	0.9992
160903g	4.03 × 10 <sup>-5</sup>	4.27 × 10 <sup>-3</sup>	5.68 × 10 <sup>-3</sup>	5.28 × 10 <sup>-5</sup>	-55.8	66.3	1.67 × 10 <sup>-3</sup>	3.93 × 10 <sup>-1</sup>	0.9996
160903h	4.01 × 10 <sup>-5</sup>	4.25 × 10 <sup>-3</sup>	3.55 × 10 <sup>-3</sup>	5.26 × 10 <sup>-5</sup>	-50.1	73.5	2.55 × 10 <sup>-3</sup>	6.03 × 10 <sup>-1</sup>	0.9999
230903e	7.32 × 10 <sup>-5</sup>	7.39 × 10 <sup>-3</sup>	4.24 × 10 <sup>-3</sup>	7.73 × 10 <sup>-5</sup>	-50.0	82.6	4.64 × 10 <sup>-3</sup>	4.07 × 10 <sup>-1</sup>	0.9985
160903i	5.14 × 10 <sup>-5</sup>	1.09 × 10 <sup>-2</sup>	4.14 × 10 <sup>-3</sup>	6.74 × 10 <sup>-5</sup>	-39.1	70.3	1.41 × 10 <sup>-2</sup>	1.30 × 10 <sup>±0</sup>	0.9994
160903k	6.19 × 10 <sup>-5</sup>	1.96 × 10 <sup>-3</sup>	4.98 × 10 <sup>-3</sup>	8.11 × 10 <sup>-5</sup>	-39.0	79.5	2.41 × 10 <sup>-3</sup>	1.25 × 10 <sup>±0</sup>	0.9999
230903f	6.51 × 10 <sup>-5</sup>	1.09 × 10 <sup>-3</sup>	5.66 × 10 <sup>-3</sup>	6.88 × 10 <sup>-5</sup>	-39.0	91.0	1.37 × 10 <sup>-3</sup>	1.29 × 10 <sup>±0</sup>	0.9995
160903l	6.64 × 10 <sup>-5</sup>	2.11 × 10 <sup>-3</sup>	2.67 × 10 <sup>-3</sup>	8.70 × 10 <sup>-5</sup>	-29.8	72.5	4.98 × 10 <sup>-3</sup>	2.40 × 10 <sup>±0</sup>	0.9996

## 7. Kinetische Untersuchung von $\pi$ -Nukleophilen



### Eyring Parameter

$$\Delta H^\ddagger = 28.71 \pm 0.39 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta S^\ddagger = -118.20 \pm 1.81 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$r^2 = 0.9980$$

### Arrhenius Parameter

$$E_a = 30.50 \pm 0.40 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\ln A = 15.92 \pm 0.22$$

$$r^2 = 0.9981$$

Abbildung 7.35: Eyring-Plot und Ergebnisse aus den Eyring- und Arrhenius-Korrelationen.

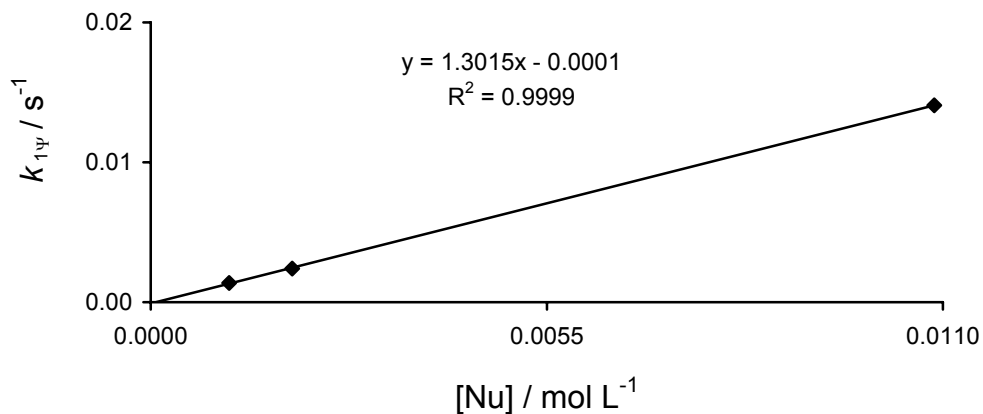


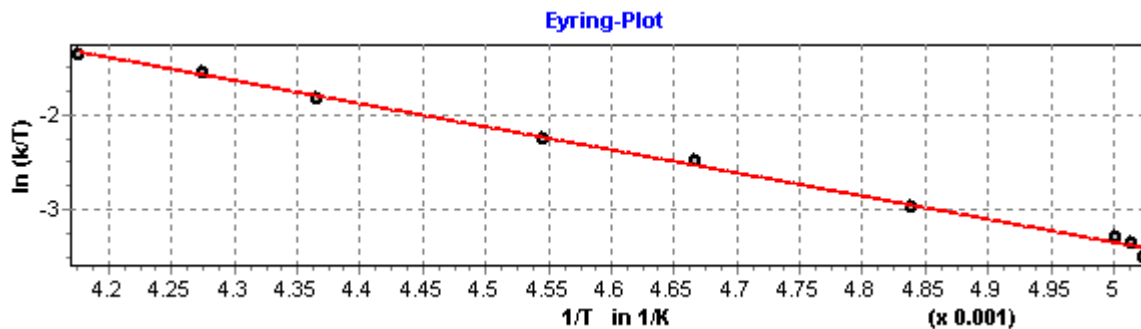
Abbildung 7.36: Auftragung der Geschwindigkeitskonstanten pseudo-erster Ordnung gegen die Nukleophil-Konzentrationen bei  $(-39.0 \pm 0.1)^\circ\text{C}$ .

$$\underline{k_2(20^\circ\text{C}) = (3.14 \pm 0.18) \times 10^1 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}}$$

### 7.2.3.3 Reaktionen des 3,3'-Dichlorbenzhydrylium-Ions (1s) mit 1,1-Dichlorethen (41)

Tabelle 7.19: Geschwindigkeitskonstanten und Konzentrationen in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>; gemessen bei 438 nm.

Nr.	c <sub>0</sub> (E) / [mol L <sup>-1</sup> ]	c <sub>0</sub> (Nu) / [mol L <sup>-1</sup> ]	c <sub>0</sub> (GaCl <sub>3</sub> ) / [mol L <sup>-1</sup> ]	c <sub>0</sub> (TEBA) / [mol L <sup>-1</sup> ]	T / [°C]	Umsatz / [%]	k <sub>1ψ</sub> / [s <sup>-1</sup> ]	k <sub>2</sub> / [L mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> ]	r <sup>2</sup>
181103d	5.16 × 10 <sup>-5</sup>	5.16 × 10 <sup>-3</sup>	3.90 × 10 <sup>-3</sup>	7.14 × 10 <sup>-5</sup>	-73.7	88.4	3.57 × 10 <sup>-2</sup>	6.94 × 10 <sup>±0</sup>	0.9999
181103e	4.43 × 10 <sup>-5</sup>	8.85 × 10 <sup>-4</sup>	3.76 × 10 <sup>-3</sup>	6.12 × 10 <sup>-5</sup>	-74.1	87.8	5.96 × 10 <sup>-3</sup>	6.60 × 10 <sup>±0</sup>	0.9996
181103f	4.14 × 10 <sup>-5</sup>	2.48 × 10 <sup>-3</sup>	3.51 × 10 <sup>-3</sup>	5.72 × 10 <sup>-5</sup>	-73.2	93.7	1.70 × 10 <sup>-2</sup>	6.90 × 10 <sup>±0</sup>	0.9999
181103g	9.26 × 10 <sup>-5</sup>	2.31 × 10 <sup>-3</sup>	5.24 × 10 <sup>-3</sup>	1.28 × 10 <sup>-4</sup>	-66.5	92.6	2.36 × 10 <sup>-2</sup>	1.04 × 10 <sup>1</sup>	0.9999
181103h	6.57 × 10 <sup>-5</sup>	1.64 × 10 <sup>-3</sup>	4.96 × 10 <sup>-3</sup>	9.09 × 10 <sup>-5</sup>	-58.9	90.0	2.84 × 10 <sup>-2</sup>	1.77 × 10 <sup>1</sup>	0.9999
181103i	4.75 × 10 <sup>-5</sup>	1.19 × 10 <sup>-3</sup>	3.59 × 10 <sup>-3</sup>	6.58 × 10 <sup>-5</sup>	-53.2	88.4	2.70 × 10 <sup>-2</sup>	2.32 × 10 <sup>1</sup>	0.9999
181103j	5.87 × 10 <sup>-5</sup>	1.47 × 10 <sup>-3</sup>	5.53 × 10 <sup>-3</sup>	8.11 × 10 <sup>-5</sup>	-44.1	88.6	5.30 × 10 <sup>-2</sup>	3.69 × 10 <sup>1</sup>	0.9999
181103k	5.00 × 10 <sup>-5</sup>	7.50 × 10 <sup>-4</sup>	4.48 × 10 <sup>-3</sup>	6.91 × 10 <sup>-5</sup>	-39.2	86.9	3.58 × 10 <sup>-2</sup>	4.94 × 10 <sup>1</sup>	0.9999
181103l	5.97 × 10 <sup>-5</sup>	8.94 × 10 <sup>-4</sup>	6.19 × 10 <sup>-3</sup>	8.25 × 10 <sup>-5</sup>	-33.7	84.5	5.28 × 10 <sup>-2</sup>	6.10 × 10 <sup>1</sup>	0.9997



**Eyring Parameter**

$$\Delta H^\ddagger = 20.04 \pm 0.34 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta S^\ddagger = -123.49 \pm 1.55 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$r^2 = 0.9966$$

**Arrhenius Parameter**

$$E_a = 22.21 \pm 0.44 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\ln A = 15.29 \pm 0.25$$

$$r^2 = 0.9972$$

Abbildung 7.37: Eyring-Plot und Ergebnisse aus den Eyring- und Arrhenius-Korrelationen.

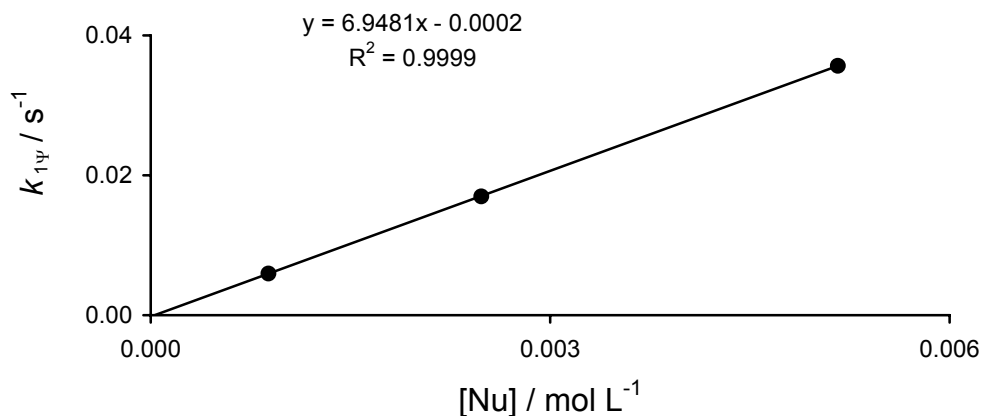
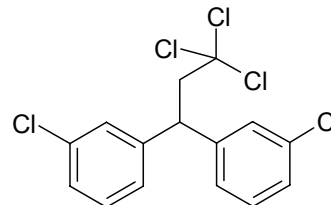


Abbildung 7.38: Auftragung der Geschwindigkeitskonstanten pseudo-erster Ordnung gegen die Nukleophil-Konzentrationen bei  $(-73.7 \pm 0.4)^\circ\text{C}$ .

$k_2(20^\circ\text{C}) = (5.01 \pm 0.34) \times 10^2 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$

Nach der AAV-5 wurden 324.0 mg (87 %) **70** ausgehend von 274 mg (1.00 mmol) 3,3'-Dichlorbenzhydrylchlorid (**3s**), 693 mg (3.10 mmol) TEBA, 704 mg (4.00 mmol) GaCl<sub>3</sub> und 194 mg (2.00 mmol) Vinylidenchlorid (**41**) als farbloses Öl erhalten.

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 3.52 (d, <sup>3</sup>J = 5.8 Hz, 2 H, CH<sub>2</sub>), 4.48 (t, <sup>3</sup>J = 6.0 Hz, 1 H, CH), 7.16–7.21 (m, 8 H, Ar);

**70**

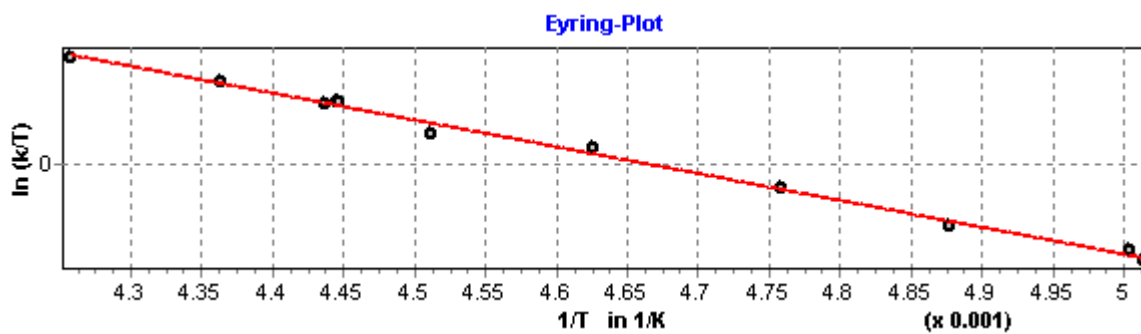
<sup>13</sup>C-NMR (75.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 48.8 (d, CH), 59.4 (t, CH<sub>2</sub>), 98.4 (s, CCl<sub>3</sub>), 126.0 (d), 127.3 (d), 128.0 (d), 130.2 (d), 134.7 (s), 144.7 (s);

GC-MS (EI, 70 eV):  $t_R$  = 11.89 min (**70**)(70-1) ;  $m/z$  (%) = 82 (6), 165 (55), 199/201 (32/7) [<sup>+</sup>CH(3-Chlorphenyl)<sub>2</sub>-HCl], 235/237/239 (100/64/10) [<sup>+</sup>CH(3-Chlorphenyl)<sub>2</sub>], 259/261/263 (3/2/0.3) [M<sup>+</sup>-(HCl)<sub>2</sub>-Cl], 366/368/370/372/374/376 (11/17/11/4/1/0.6/0.03) [M<sup>+</sup>].

## 7.2.3.4 Reaktionen des 3,3',5-Trichlorbenzhydrium-Ions (1t) mit 1,1-Dichlorethen (41)

Tabelle 7.20: Geschwindigkeitskonstanten und Konzentrationen in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ; gemessen bei 453 nm.

Nr.	$c_0(\text{E}) /$ [mol L <sup>-1</sup> ]	$c_0(\text{Nu}) /$ [mol L <sup>-1</sup> ]	$c_0(\text{GaCl}_3) /$ [mol L <sup>-1</sup> ]	$c_0(\text{TEBA}) /$ [mol L <sup>-1</sup> ]	T / [°C]	Umsatz / [%]	$k_{1\psi} /$ [s <sup>-1</sup> ]	$k_2 /$ [L mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> ]	$r^2$
110903b	$4.38 \times 10^{-5}$	$4.16 \times 10^{-4}$	$1.41 \times 10^{-3}$	$5.82 \times 10^{-5}$	-73.7	81.7	$3.68 \times 10^{-2}$	$9.33 \times 10^1$	0.9999
110903c	$3.00 \times 10^{-5}$	$8.56 \times 10^{-4}$	$4.84 \times 10^{-4}$	$3.99 \times 10^{-5}$	-73.3	88.9	$8.48 \times 10^{-2}$	$1.01 \times 10^2$	0.9998
150903b	$2.19 \times 10^{-5}$	$1.47 \times 10^{-3}$	$6.53 \times 10^{-3}$	$6.21 \times 10^{-5}$	-68.1	91.4	$2.59 \times 10^{-1}$	$1.25 \times 10^2$	0.9922
110903d	$1.73 \times 10^{-5}$	$1.65 \times 10^{-4}$	$5.59 \times 10^{-4}$	$2.31 \times 10^{-5}$	-63.0	87.3	$2.70 \times 10^{-2}$	$1.73 \times 10^2$	0.9997
150903c	$2.00 \times 10^{-5}$	$1.35 \times 10^{-3}$	$5.98 \times 10^{-3}$	$5.69 \times 10^{-5}$	-57.0	53.0	$3.28 \times 10^{-1}$	$2.45 \times 10^2$	0.9996
150903d	$1.61 \times 10^{-5}$	$5.42 \times 10^{-4}$	$4.01 \times 10^{-3}$	$4.58 \times 10^{-5}$	-51.5	56.9	$1.51 \times 10^{-1}$	$2.82 \times 10^2$	0.9999
110903e	$3.54 \times 10^{-5}$	$3.36 \times 10^{-4}$	$1.14 \times 10^{-3}$	$4.71 \times 10^{-5}$	-48.3	46.1	$1.17 \times 10^{-1}$	$3.68 \times 10^2$	0.9999
150903e	$1.86 \times 10^{-5}$	$4.17 \times 10^{-4}$	$9.25 \times 10^{-3}$	$5.28 \times 10^{-5}$	-48.2	87.8	$1.50 \times 10^{-1}$	$3.67 \times 10^2$	0.9987
150903f	$2.05 \times 10^{-5}$	$6.90 \times 10^{-4}$	$6.38 \times 10^{-3}$	$5.83 \times 10^{-5}$	-47.8	36.5	$2.47 \times 10^{-1}$	$3.64 \times 10^2$	0.9994
150903g	$2.60 \times 10^{-5}$	$2.92 \times 10^{-4}$	$8.15 \times 10^{-3}$	$7.39 \times 10^{-5}$	-44.0	70.0	$1.23 \times 10^{-1}$	$4.40 \times 10^2$	0.9999

**Eyring Parameter**

$$\Delta H^\ddagger = 17.66 \pm 0.40 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta S^\ddagger = -115.17 \pm 1.87 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$r^2 = 0.9953$$

**Arrhenius Parameter**

$$E_a = 19.45 \pm 0.40 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\ln A = 16.28 \pm 0.22$$

$$r^2 = 0.9961$$

Abbildung 7.39: Eyring-Plot und Ergebnisse aus den Eyring- und Arrhenius-Korrelationen.

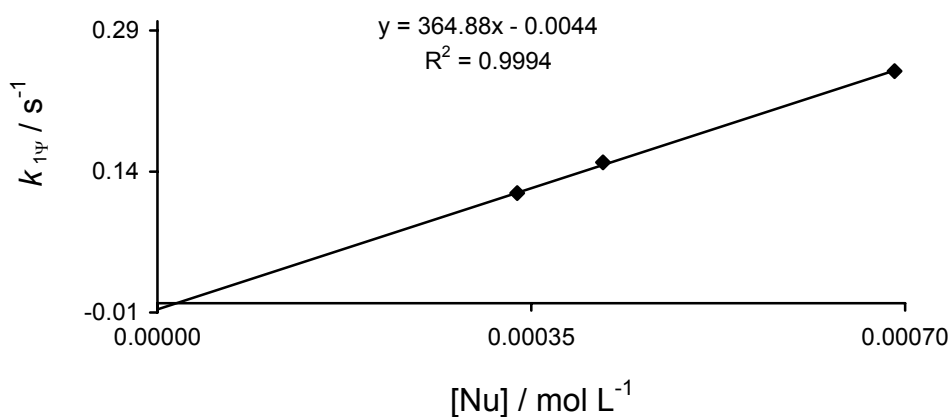


Abbildung 7.40: Auftragung der Geschwindigkeitskonstante pseudo-erster Ordnung gegen die Nukleophil-Konzentrationen bei  $(-48.1 \pm 0.2) \text{ }^\circ\text{C}$ .

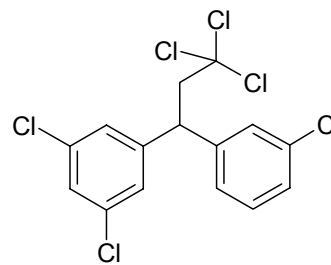
$$\underline{k_2(20 \text{ }^\circ\text{C}) = (4.20 \pm 0.25) \times 10^3 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}}$$

## 7. Kinetische Untersuchung von $\pi$ -Nukleophilen

### 1-(3-Chlorphenyl)-1-(3,5-dichlorphenyl)-3,3,3-trichlorpropan (71)

Nach der AAV-5 wurde das Rohprodukt **71**, ausgehend von 1.23 g (4.03 mmol) 3,3',5-Trichlorbenzhydrylchlorid (**3t**), 367 mg (1.61 mmol) TEBA, 426 mg (2.40 mmol) GaCl<sub>3</sub> und 465 mg (4.80 mmol) Vinylidenchlorid (**41**), als leicht bräunliches Öl erhalten. Die Reinigung erfolgt säulenchromatographisch an Kieselgel mit Pentan als mobile Phase ( $R_f = 0.51$ ). Man erhält 1.08 g (68 %) **57** als farbloses analysenreines Öl.

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 3.49$  (pseudo-d, <sup>3</sup> $J_{H,H} = 5.9$  Hz, diastereotope 2 H, CH<sub>2</sub>), 4.45 (pseudo-t, <sup>3</sup> $J_{H,H} = 5.9$  Hz, 1 H, CH), 7.14 – 7.30 (m, 7 H, Ar).



<sup>13</sup>C-NMR (75.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 48.6$  (d, CH), 59.1 (t, CH<sub>2</sub>), 98.1 (s, CCl<sub>3</sub>), 113.6 (d), 125.9 (d), 126.4 (d), 127.4 (d), 127.6 (d), 128.0 (d), 130.3 (s), 134.9 (s), 135.4 (s), 143.9 (s), 145.9 (s);

GC-MS (EI, 70 eV):  $t_R = 13.41$  min (70-1);  $m/z$  (%) = 99 (7), 166 (15) 199 (61), 269/271/273/275 (100/96/30/3) [ $M^+ - CH_2CCl_3$ ], 329/331/333/335 (3.1/3.8/1.7/0.5) [ $M^+ - (HCl) - Cl$ ], 366/368/370/372/374 (0.7/1.2/0.7/0.3/0.1) [ $M^+ - Cl + H$ ], 400/402/404/406/408/410 (10/19/15.3/6.4/1.5/0.3) [ $M^+$ ];

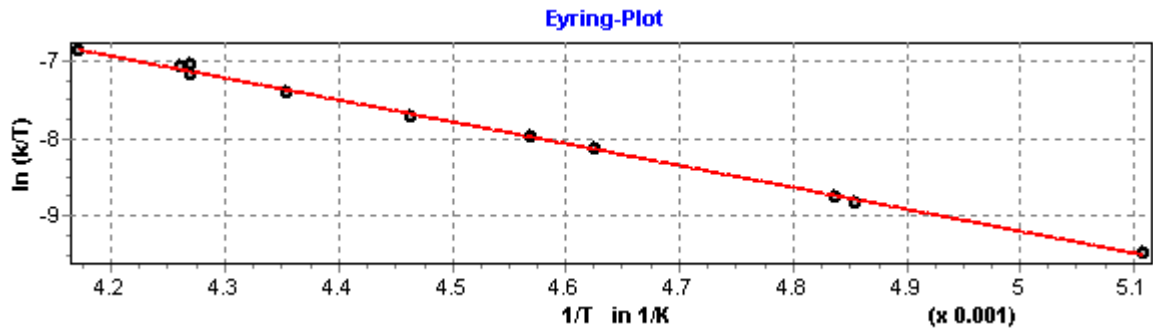
C<sub>15</sub>H<sub>10</sub>Cl<sub>6</sub> (402.96): Ber. C 44.71, H 2.50; Gef. C 45.02, H 2.40.



## 7.2.4.1 Reaktionen des 3-Chlorbenzhydrium-Ions (1q) mit 2,3-Dichlorpropen (47)

Tabelle 7.21: Geschwindigkeitskonstanten und Konzentrationen in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ; gemessen bei 445 nm.

Nr.	$c_0(\text{E}) /$ [mol L <sup>-1</sup> ]	$c_0(\text{Nu}) /$ [mol L <sup>-1</sup> ]	$c_0(\text{GaCl}_3) /$ [mol L <sup>-1</sup> ]	$c_0(\text{TEBA}) /$ [mol L <sup>-1</sup> ]	T / [°C]	Umsatz / [%]	$k_{1\psi} /$ [s <sup>-1</sup> ]	$k_2 /$ [L mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> ]	$r^2$
041103a	$5.26 \times 10^{-5}$	$5.25 \times 10^{-3}$	$4.49 \times 10^{-3}$	$7.05 \times 10^{-5}$	-77.4	76.5	$7.69 \times 10^{-5}$	$1.47 \times 10^{-2}$	0.9999
041103b	$4.57 \times 10^{-5}$	$4.56 \times 10^{-3}$	$4.29 \times 10^{-3}$	$6.13 \times 10^{-5}$	-67.2	74.4	$1.35 \times 10^{-4}$	$2.96 \times 10^{-2}$	0.9999
121103a	$4.91 \times 10^{-5}$	$4.66 \times 10^{-3}$	$5.05 \times 10^{-3}$	$5.66 \times 10^{-5}$	-66.4	74.3	$1.50 \times 10^{-4}$	$3.23 \times 10^{-2}$	0.9999
041103c	$4.57 \times 10^{-5}$	$9.12 \times 10^{-3}$	$9.75 \times 10^{-3}$	$6.13 \times 10^{-5}$	-57.0	77.6	$5.53 \times 10^{-4}$	$6.07 \times 10^{-2}$	0.9990
121103b	$6.31 \times 10^{-5}$	$5.99 \times 10^{-3}$	$3.00 \times 10^{-3}$	$7.28 \times 10^{-5}$	-54.3	90.7	$4.43 \times 10^{-4}$	$7.43 \times 10^{-2}$	0.9998
121103c	$6.24 \times 10^{-5}$	$1.48 \times 10^{-3}$	$3.95 \times 10^{-3}$	$7.20 \times 10^{-5}$	-49.1	94.2	$1.44 \times 10^{-4}$	$9.94 \times 10^{-2}$	0.9999
121103d	$7.81 \times 10^{-5}$	$7.42 \times 10^{-3}$	$4.33 \times 10^{-3}$	$9.01 \times 10^{-5}$	-43.5	94.3	$1.03 \times 10^{-3}$	$1.39 \times 10^{-1}$	0.9999
121103g	$4.85 \times 10^{-5}$	$2.30 \times 10^{-3}$	$3.07 \times 10^{-3}$	$5.59 \times 10^{-5}$	-38.9	71.9	$4.61 \times 10^{-4}$	$2.02 \times 10^{-1}$	0.9999
121103h	$8.12 \times 10^{-5}$	$1.93 \times 10^{-2}$	$4.50 \times 10^{-3}$	$9.37 \times 10^{-5}$	-38.9	83.2	$3.42 \times 10^{-3}$	$1.78 \times 10^{-1}$	0.9999
121103e	$5.04 \times 10^{-5}$	$4.79 \times 10^{-3}$	$2.79 \times 10^{-3}$	$5.82 \times 10^{-5}$	-38.5	89.2	$9.54 \times 10^{-4}$	$2.00 \times 10^{-1}$	0.9999
121103f	$7.80 \times 10^{-5}$	$7.41 \times 10^{-3}$	$4.33 \times 10^{-3}$	$9.00 \times 10^{-5}$	-33.4	86.0	$1.80 \times 10^{-3}$	$2.44 \times 10^{-1}$	0.9999



**Eyring Parameter**

$$\Delta H^\ddagger = 23.74 \pm 0.36 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta S^\ddagger = -155.55 \pm 1.65 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$r^2 = 0.9979$$

**Arrhenius Parameter**

$$E_a = 25.54 \pm 0.37 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\ln A = 11.45 \pm 0.20$$

$$r^2 = 0.9981$$

Abbildung 7.41: Eyring-Plot und Ergebnisse aus den Eyring- und Arrhenius-Korrelationen.

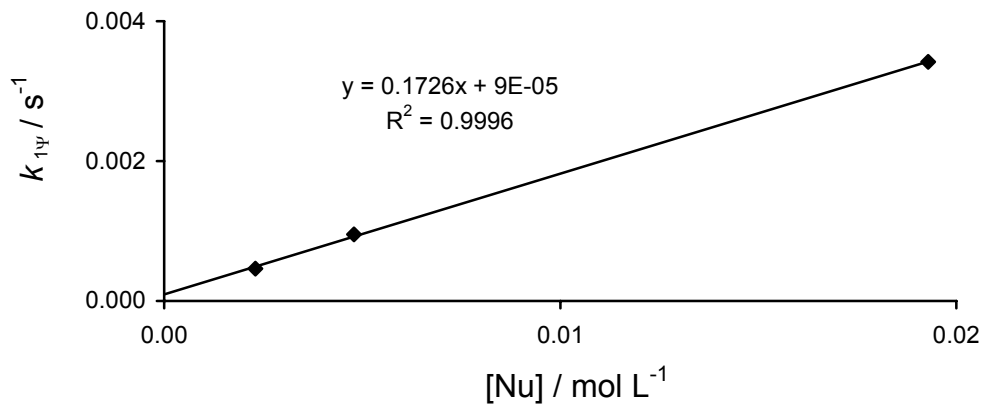


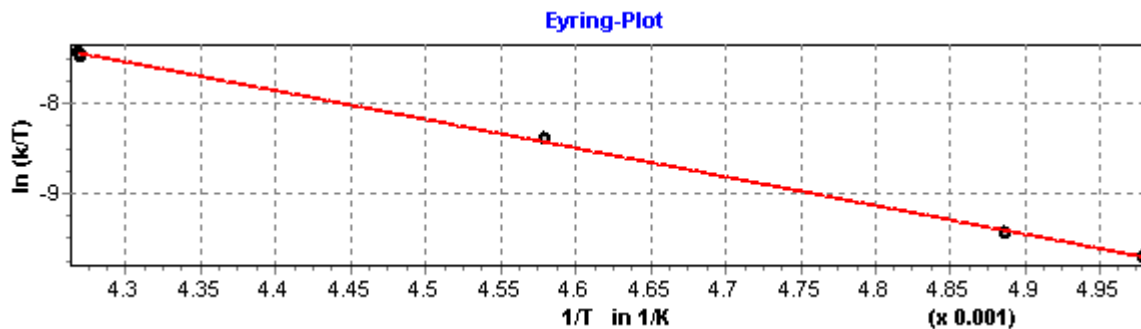
Abbildung 7.42: Auftragung der Geschwindigkeitskonstanten pseudo-erster Ordnung gegen die Nukleophil-Konzentrationen bei  $(-38.8 \pm 0.2) \text{ }^\circ\text{C}$ .

**$k_2(20 \text{ }^\circ\text{C}) = (2.70 \pm 0.13) \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$**

### 7.2.4.2 Reaktionen des 3,4'-Dichlorbenzhydrylium-Ions (1r) mit 2,3-Dichlorpropen (47)

Tabelle 7.22: Geschwindigkeitskonstanten und Konzentrationen in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>; gemessen bei 475 nm.

Nr.	c <sub>0</sub> (E) / [mol L <sup>-1</sup> ]	c <sub>0</sub> (Nu) / [mol L <sup>-1</sup> ]	c <sub>0</sub> (GaCl <sub>3</sub> ) / [mol L <sup>-1</sup> ]	c <sub>0</sub> (TEBA) / [mol L <sup>-1</sup> ]	T / [°C]	Umsatz / [%]	k <sub>1ψ</sub> / [s <sup>-1</sup> ]	k <sub>2</sub> / [L mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> ]	r <sup>2</sup>
160205a	3.66 × 10 <sup>-5</sup>	8.22 × 10 <sup>-3</sup>	2.90 × 10 <sup>-3</sup>	6.22 × 10 <sup>-5</sup>	-72.3	53.0	1.00 × 10 <sup>-4</sup>	1.22 × 10 <sup>-2</sup>	0.9996
160205c	4.07 × 10 <sup>-5</sup>	6.10 × 10 <sup>-3</sup>	3.87 × 10 <sup>-3</sup>	6.92 × 10 <sup>-5</sup>	-68.5	78.7	9.72 × 10 <sup>-5</sup>	1.60 × 10 <sup>-2</sup>	0.9994
160205d	2.59 × 10 <sup>-5</sup>	3.87 × 10 <sup>-3</sup>	4.50 × 10 <sup>-3</sup>	4.39 × 10 <sup>-5</sup>	-54.8	62.7	1.89 × 10 <sup>-4</sup>	4.90 × 10 <sup>-2</sup>	0.9999
160205e	3.26 × 10 <sup>-5</sup>	2.44 × 10 <sup>-3</sup>	6.18 × 10 <sup>-3</sup>	5.53 × 10 <sup>-5</sup>	-39.0	80.6	3.21 × 10 <sup>-4</sup>	1.32 × 10 <sup>-1</sup>	0.9999
160205f	3.65 × 10 <sup>-5</sup>	1.09 × 10 <sup>-2</sup>	2.89 × 10 <sup>-3</sup>	6.20 × 10 <sup>-5</sup>	-39.0	83.2	1.46 × 10 <sup>-3</sup>	1.34 × 10 <sup>-1</sup>	0.9999
160205b	4.19 × 10 <sup>-5</sup>	6.27 × 10 <sup>-3</sup>	3.31 × 10 <sup>-3</sup>	7.11 × 10 <sup>-5</sup>	-38.9	85.5	8.53 × 10 <sup>-4</sup>	1.37 × 10 <sup>-1</sup>	0.9999



**Eyring Parameter**

$$\Delta H^\ddagger = 26.53 \pm 0.34 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta S^\ddagger = -146.27 \pm 1.57 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$r^2 = 0.9993$$

**Arrhenius Parameter**

$$E_a = 28.34 \pm 0.34 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\ln A = 12.55 \pm 0.18$$

$$r^2 = 0.9994$$

Abbildung 7.43: Eyring-Plot und Ergebnisse aus den Eyring- und Arrhenius-Korrelationen.

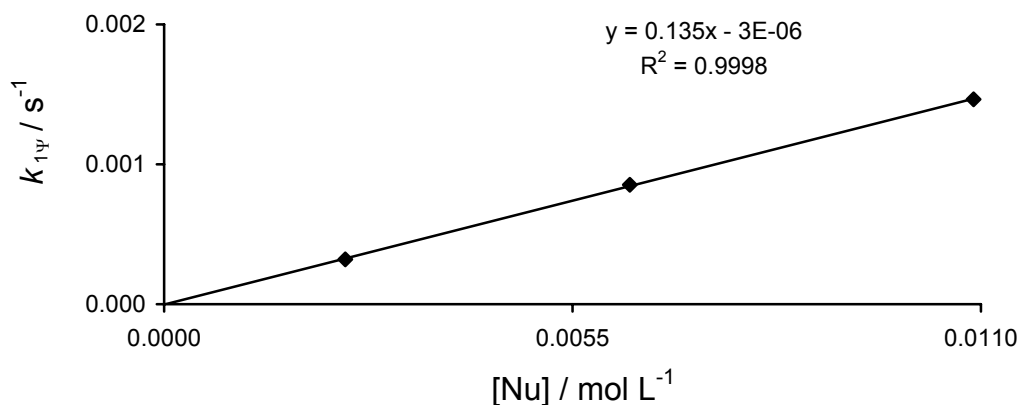


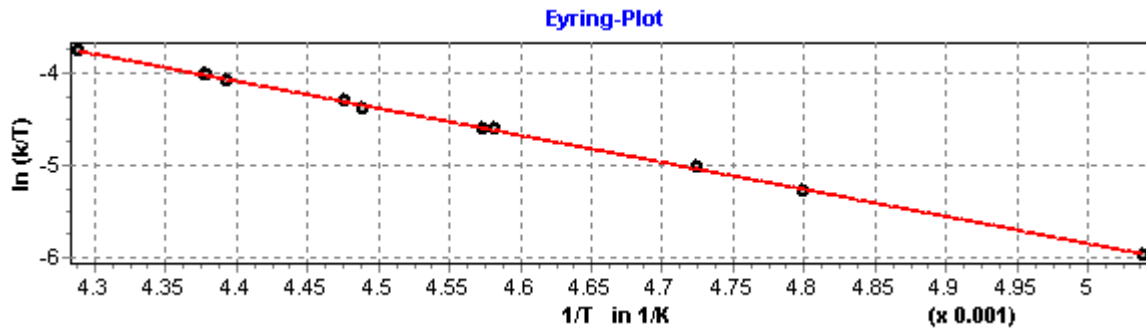
Abbildung 7.44: Auftragung der Geschwindigkeitskonstanten pseudo-erster Ordnung gegen die Nukleophil-Konzentrationen bei  $(-39.0 \pm 0.1)^\circ\text{C}$

$k_2(20^\circ\text{C}) = (2.62 \pm 0.12) \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$

### 7.2.4.3 Reaktionen des 3,3'-Dichlorbenzhydrylium-Ions (1s) mit 2,3-Dichlorpropen (47)

Tabelle 7.23: Geschwindigkeitskonstanten und Konzentrationen in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>; gemessen bei 438 nm.

Nr.	c <sub>0</sub> (E) / [mol L <sup>-1</sup> ]	c <sub>0</sub> (Nu) / [mol L <sup>-1</sup> ]	c <sub>0</sub> (GaCl <sub>3</sub> ) / [mol L <sup>-1</sup> ]	c <sub>0</sub> (TEBA) / [mol L <sup>-1</sup> ]	T / [°C]	Umsatz / [%]	k <sub>1ψ</sub> / [s <sup>-1</sup> ]	k <sub>2</sub> / [L mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> ]	r <sup>2</sup>
020803a	6.84 × 10 <sup>-5</sup>	6.93 × 10 <sup>-3</sup>	1.64 × 10 <sup>-3</sup>	7.16 × 10 <sup>-5</sup>	-74.7	98.5	3.43 × 10 <sup>-3</sup>	4.98 × 10 <sup>-1</sup>	0.9998
020803c	8.29 × 10 <sup>-5</sup>	8.40 × 10 <sup>-3</sup>	1.99 × 10 <sup>-3</sup>	8.67 × 10 <sup>-5</sup>	-64.8	82.6	8.88 × 10 <sup>-3</sup>	1.06 × 10 <sup>±0</sup>	0.9998
050803j	1.26 × 10 <sup>-4</sup>	1.24 × 10 <sup>-2</sup>	2.50 × 10 <sup>-3</sup>	3.78 × 10 <sup>-5</sup>	-61.5	86.1	1.70 × 10 <sup>-2</sup>	1.38 × 10 <sup>±0</sup>	0.9999
050803b	9.53 × 10 <sup>-5</sup>	9.32 × 10 <sup>-4</sup>	3.76 × 10 <sup>-3</sup>	2.85 × 10 <sup>-5</sup>	-54.9	78.3	1.91 × 10 <sup>-3</sup>	2.16 × 10 <sup>±0</sup>	0.9999
050803a	1.02 × 10 <sup>-4</sup>	5.97 × 10 <sup>-3</sup>	2.01 × 10 <sup>-3</sup>	3.04 × 10 <sup>-5</sup>	-54.5	94.2	1.29 × 10 <sup>-2</sup>	2.17 × 10 <sup>±0</sup>	0.9998
050803c	1.18 × 10 <sup>-4</sup>	1.45 × 10 <sup>-2</sup>	2.32 × 10 <sup>-3</sup>	3.52 × 10 <sup>-5</sup>	-50.4	87.7	3.13 × 10 <sup>-2</sup>	2.73 × 10 <sup>±0</sup>	0.9996
050803d	1.12 × 10 <sup>-4</sup>	3.27 × 10 <sup>-2</sup>	2.20 × 10 <sup>-3</sup>	3.34 × 10 <sup>-5</sup>	-49.8	89.6	9.72 × 10 <sup>-3</sup>	3.02 × 10 <sup>±0</sup>	0.9999
050803g	1.10 × 10 <sup>-4</sup>	3.23 × 10 <sup>-3</sup>	2.17 × 10 <sup>-3</sup>	3.30 × 10 <sup>-5</sup>	-45.5	88.5	1.21 × 10 <sup>-2</sup>	3.80 × 10 <sup>±0</sup>	0.9999
050803e	9.27 × 10 <sup>-5</sup>	4.53 × 10 <sup>-3</sup>	1.83 × 10 <sup>-3</sup>	2.77 × 10 <sup>-5</sup>	-44.8	88.2	1.82 × 10 <sup>-2</sup>	4.05 × 10 <sup>±0</sup>	0.9993
050803f	1.15 × 10 <sup>-4</sup>	1.12 × 10 <sup>-3</sup>	2.27 × 10 <sup>-3</sup>	3.44 × 10 <sup>-5</sup>	-44.7	82.8	4.36 × 10 <sup>-3</sup>	4.09 × 10 <sup>±0</sup>	0.9999
050803h	1.06 × 10 <sup>-4</sup>	6.22 × 10 <sup>-3</sup>	2.09 × 10 <sup>-3</sup>	3.17 × 10 <sup>-5</sup>	-40.0	88.7	3.35 × 10 <sup>-2</sup>	5.43 × 10 <sup>±0</sup>	0.9999



**Eyring Parameter**

$$\Delta H^\ddagger = 24.52 \pm 0.24 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta S^\ddagger = -123.73 \pm 1.09 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$r^2 = 0.9991$$

**Arrhenius Parameter**

$$E_a = 26.31 \pm 0.24 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\ln A = 15.25 \pm 0.13$$

$$r^2 = 0.9993$$

Abbildung 7.45: Eyring-Plot und Ergebnisse aus den Eyring- und Arrhenius-Korrelationen.

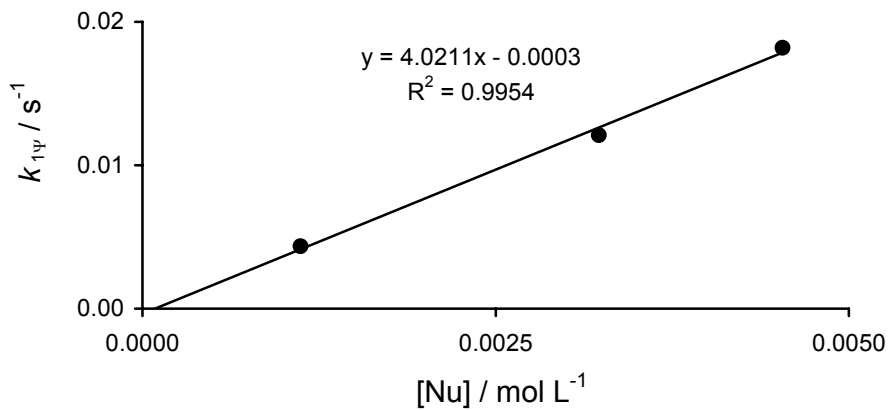


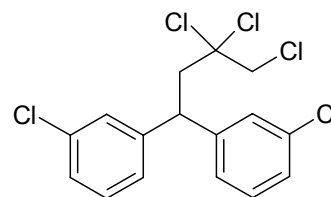
Abbildung 7.46: Auftragung der Geschwindigkeitskonstanten pseudo-erster Ordnung gegen die Nukleophil-Konzentrationen bei  $(-45.0 \pm 0.4) \text{ }^\circ\text{C}$ .

**$k_2(20 \text{ }^\circ\text{C}) = (9.01 \pm 0.30) \times 10^1 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$**

1,1-Bis-(3-chlorphenyl)-3,3,4-trichlorbutan (72)

Nach der AAV-5 wurden **72**, ausgehend von 1.23 g (4.03 mmol) 3,3',5-Trichlorbenzhydrylchlorid (**3t**), 367 mg (1.61 mmol) TEBA, 426 mg (2.40 mmol) GaCl<sub>3</sub> und 465 mg (4.80 mmol) Vinylidenchlorid (**41**), als leicht gelbliches Öl erhalten. Das Rohprodukt wurde wegen der aufgetretenen Hautkrankheiten nicht weiter aufgereinigt. Man erhält 351 mg (82 %) des Rohprodukts **72**, welches lt. GC/MS zu 91 % das gewünschte Produkt enthält.

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 3.11 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.2 Hz, 2 H, CH<sub>2</sub>), 3.82 (s, 2 H, CH<sub>2</sub>Cl), 4.42 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.2 Hz, 1 H, CH), 7.17 – 7.23 (m, 8 H, Ar).

**72**

<sup>13</sup>C-NMR (75.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 47.9 (d, CH), 48.5 (t, CH<sub>2</sub>), 54.2 (t, CH<sub>2</sub>Cl), 89.9 (s, CCl<sub>2</sub>), 126.0 (d), 127.3 (d), 128.0 (d), 130.1 (d), 134.6 (s), 144.8 (s);

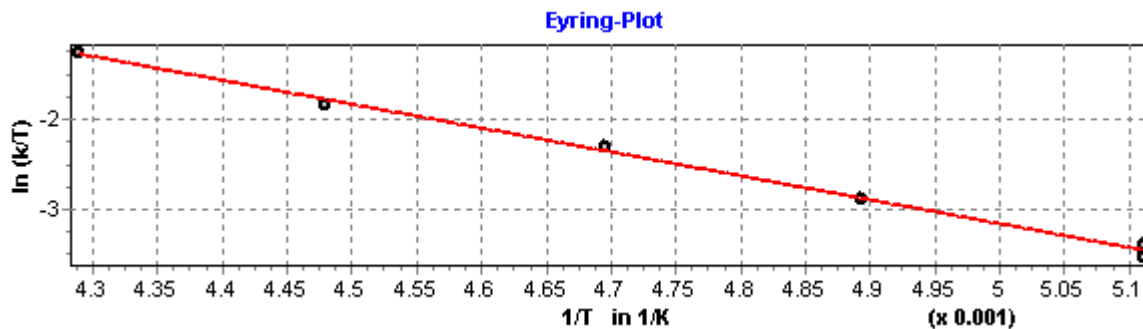
GC-MS (EI, 70 eV): t<sub>R</sub> = 13.86 min (70-1); m/z (%) = 101 (6), 166 (53), 199 (22), 235/237/239 (100/64/10) [(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Cl)<sub>2</sub>CH<sup>+</sup>], 309/311/313/315 (1.5/1.5/0.5/0.1) [M<sup>+</sup>-(HCl)<sub>2</sub>], 80/382/384/386/388 (12/19/12/4/0.8) [M<sup>+</sup>].

## 7.2.4.4 Reaktionen des 3,3',5-Trichlorbenzhydrylium-Ions (1t) mit 2,3-Dichlorprop-1-en (47)

Tabelle 7.24: Geschwindigkeitskonstanten und Konzentrationen in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>; gemessen bei 453 nm.

Nr.	c <sub>0</sub> (E) / [mol L <sup>-1</sup> ]	c <sub>0</sub> (Nu) / [mol L <sup>-1</sup> ]	c <sub>0</sub> (GaCl <sub>3</sub> ) / [mol L <sup>-1</sup> ]	c <sub>0</sub> (TEBA) / [mol L <sup>-1</sup> ]	T / [°C]	Umsatz / [%]	k <sub>1ψ</sub> / [s <sup>-1</sup> ]	k <sub>2</sub> / [L mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> ]	r <sup>2</sup>
011203a	4.39 × 10 <sup>-5</sup>	4.44 × 10 <sup>-3</sup>	4.88 × 10 <sup>-3</sup>	5.71 × 10 <sup>-5</sup>	-77.5	97.0	2.84 × 10 <sup>-2</sup>	6.43 × 10 <sup>±0</sup>	0.9997
011203b	4.33 × 10 <sup>-5</sup>	1.09 × 10 <sup>-3</sup>	4.81 × 10 <sup>-3</sup>	5.63 × 10 <sup>-5</sup>	-77.5	95.9	6.08 × 10 <sup>-3</sup>	5.67 × 10 <sup>±0</sup>	0.9999
011203c	4.36 × 10 <sup>-5</sup>	2.20 × 10 <sup>-3</sup>	4.84 × 10 <sup>-3</sup>	5.66 × 10 <sup>-5</sup>	-77.5	91.9	1.35 × 10 <sup>-2</sup>	6.21 × 10 <sup>±0</sup>	0.9999
011203d	3.66 × 10 <sup>-5</sup>	9.23 × 10 <sup>-4</sup>	5.22 × 10 <sup>-3</sup>	4.75 × 10 <sup>-5</sup>	-68.8	95.5	1.03 × 10 <sup>-2</sup>	1.14 × 10 <sup>1</sup>	0.9999
011203e	3.00 × 10 <sup>-5</sup>	7.57 × 10 <sup>-3</sup>	3.57 × 10 <sup>-3</sup>	3.90 × 10 <sup>-5</sup>	-60.2	94.5	1.56 × 10 <sup>-2</sup>	2.10 × 10 <sup>1</sup>	0.9999
011203f	3.89 × 10 <sup>-5</sup>	9.81 × 10 <sup>-4</sup>	5.55 × 10 <sup>-3</sup>	5.05 × 10 <sup>-5</sup>	-49.9	88.6	3.49 × 10 <sup>-2</sup>	3.63 × 10 <sup>1</sup>	0.9999
011203g	2.62 × 10 <sup>-5</sup>	7.94 × 10 <sup>-3</sup>	5.20 × 10 <sup>-3</sup>	3.41 × 10 <sup>-5</sup>	-40.0	75.3	5.16 × 10 <sup>-2</sup>	6.61 × 10 <sup>1</sup>	0.9999



**Eyring Parameter**

$$\Delta H^\ddagger = 22.15 \pm 0.52 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta S^\ddagger = -113.18 \pm 2.49 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$r^2 = 0.9973$$

**Arrhenius Parameter**

$$E_a = 23.91 \pm 0.52 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\ln A = 16.50 \pm 0.30$$

$$r^2 = 0.9977$$

Abbildung 7.47: Eyring-Plot und Ergebnisse aus den Eyring- und Arrhenius-Korrelationen.

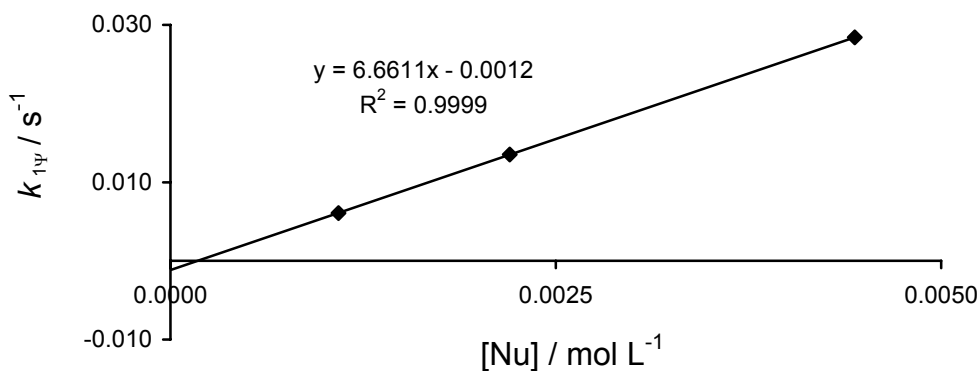


Abbildung 7.48: Auftragung der Geschwindigkeitskonstanten pseudo-erster Ordnung gegen die Nukleophil-Konzentrationen bei  $-77.5 \text{ }^\circ\text{C}$ .

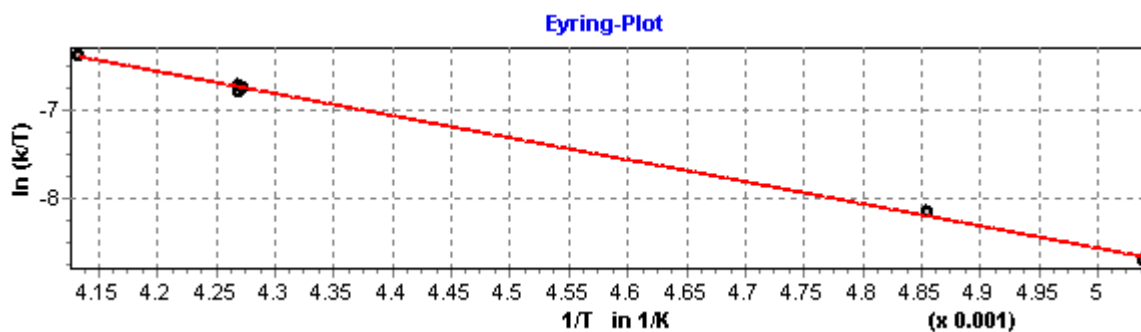
$$\underline{k_2(20 \text{ }^\circ\text{C}) = (8.48 \pm 0.74) \times 10^2 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}}$$

## 7.2.5 Untersuchungen des 1.1.2-Trichlorethens (48)

## 7.2.5.1 Reaktionen des 3,4'-Dichlorbenzhydrylium-Ions (1r) mit 1,1,2-Trichlorethen (48)

Tabelle 7.25: Geschwindigkeitskonstanten und Konzentrationen in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ; gemessen bei 453 nm.

Nr.	$c_0(\text{E}) /$ [mol L <sup>-1</sup> ]	$c_0(\text{Nu}) /$ [mol L <sup>-1</sup> ]	$c_0(\text{GaCl}_3) /$ [mol L <sup>-1</sup> ]	$c_0(\text{TEBA}) /$ [mol L <sup>-1</sup> ]	T / [°C]	Umsatz / [%]	$k_{1\psi} /$ [s <sup>-1</sup> ]	$k_2 /$ [L mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> ]	$r^2$
200605a	$2.20 \times 10^{-5}$	$4.51 \times 10^{-3}$	$5.64 \times 10^{-3}$	$2.62 \times 10^{-5}$	-74.7	63.9	$1.47 \times 10^{-4}$	$3.26 \times 10^{-2}$	0.9992
200605b	$2.22 \times 10^{-5}$	$4.54 \times 10^{-3}$	$3.55 \times 10^{-3}$	$2.64 \times 10^{-5}$	-67.2	82.4	$2.69 \times 10^{-4}$	$5.93 \times 10^{-2}$	0.9998
200605d	$1.90 \times 10^{-5}$	$3.90 \times 10^{-4}$	$3.05 \times 10^{-3}$	$2.26 \times 10^{-5}$	-39.1	77.6	$1.05 \times 10^{-4}$	$2.77 \times 10^{-1}$	0.9994
200605c	$1.74 \times 10^{-5}$	$5.34 \times 10^{-4}$	$4.87 \times 10^{-3}$	$2.07 \times 10^{-5}$	-38.9	87.1	$1.41 \times 10^{-4}$	$2.68 \times 10^{-1}$	0.9999
200605e	$2.68 \times 10^{-5}$	$1.10 \times 10^{-3}$	$4.29 \times 10^{-3}$	$3.18 \times 10^{-5}$	-38.9	87.9	$3.08 \times 10^{-4}$	$2.84 \times 10^{-1}$	0.9997
200605f	$1.61 \times 10^{-5}$	$3.30 \times 10^{-4}$	$2.58 \times 10^{-3}$	$1.92 \times 10^{-5}$	-31.2	27.6	$1.34 \times 10^{-4}$	$4.14 \times 10^{-1}$	0.9995

**Eyring Parameter**

$$\Delta H^\ddagger = 21.02 \pm 0.41 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta S^\ddagger = -163.77 \pm 2.53 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$r^2 = 0.9985$$

**Arrhenius Parameter**

$$E_a = 22.83 \pm 0.41 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\ln A = 10.45 \pm 0.22$$

$$r^2 = 0.9987$$

Abbildung 7.49: Eyring-Plot und Ergebnisse aus den Eyring- und Arrhenius-Korrelationen.

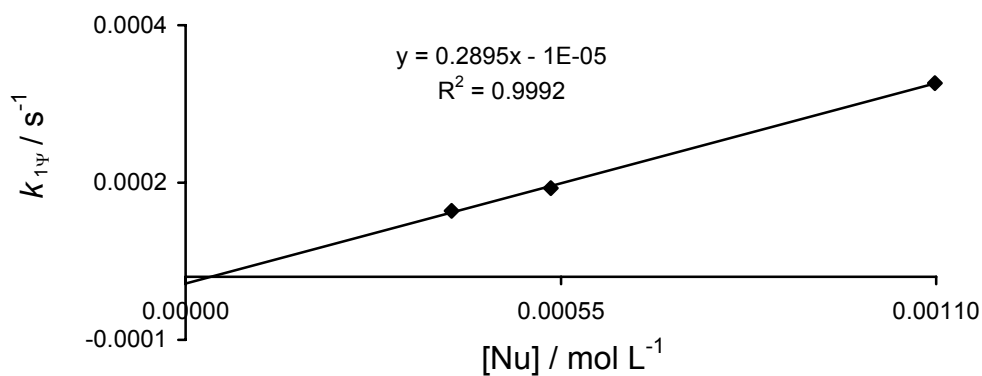


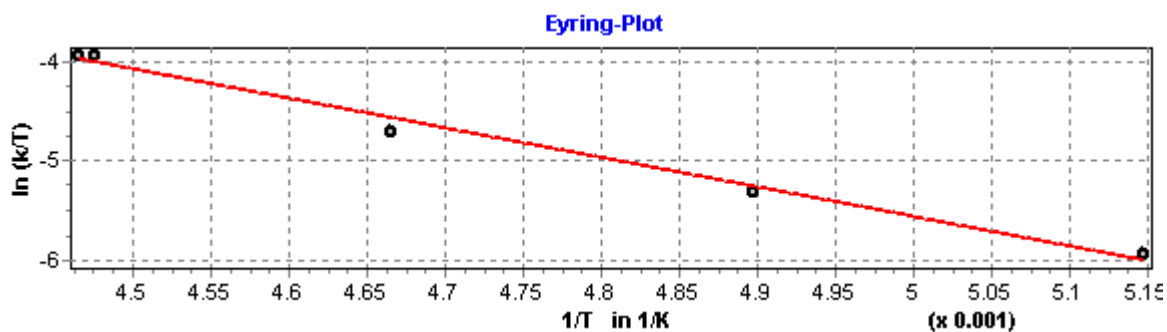
Abbildung 7.50: Auftragung der Geschwindigkeitskonstanten pseudo-erster Ordnung gegen die Nukleophil-Konzentrationen bei  $(-39.0 \pm 0.1) \text{ }^\circ\text{C}$ .

$$\underline{k_2(20 \text{ }^\circ\text{C}) = (3.06 \pm 0.16) \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}}$$

### 7.2.5.2 Reaktionen des 3,3-Dichlorbenzhydrylium-Ions (1s) mit 1,1,2-Trichlorethen (48)

Tabelle 7.26: Geschwindigkeitskonstanten und Konzentrationen in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>; gemessen bei 438 nm.

Nr.	c <sub>0</sub> (E) / [mol L <sup>-1</sup> ]	c <sub>0</sub> (Nu) / [mol L <sup>-1</sup> ]	c <sub>0</sub> (GaCl <sub>3</sub> ) / [mol L <sup>-1</sup> ]	c <sub>0</sub> (TEBA) / [mol L <sup>-1</sup> ]	T / [°C]	Umsatz / [%]	k <sub>1ψ</sub> / [s <sup>-1</sup> ]	k <sub>2</sub> / [L mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> ]	r <sup>2</sup>
210405a	3.24 × 10 <sup>-5</sup>	6.49 × 10 <sup>-3</sup>	6.80 × 10 <sup>-3</sup>	9.74 × 10 <sup>-5</sup>	-78.9	86.3	3.17 × 10 <sup>-3</sup>	4.90 × 10 <sup>-1</sup>	0.9994
210405b	2.74 × 10 <sup>-5</sup>	5.48 × 10 <sup>-3</sup>	7.66 × 10 <sup>-3</sup>	8.23 × 10 <sup>-5</sup>	-69.0	90.7	5.94 × 10 <sup>-3</sup>	1.09 × 10 <sup>±0</sup>	0.9991
210405c	2.42 × 10 <sup>-5</sup>	4.84 × 10 <sup>-3</sup>	5.08 × 10 <sup>-3</sup>	7.27 × 10 <sup>-5</sup>	-58.8	77.1	1.02 × 10 <sup>-2</sup>	2.11 × 10 <sup>±0</sup>	0.9994
210405e	3.60 × 10 <sup>-5</sup>	3.60 × 10 <sup>-3</sup>	7.55 × 10 <sup>-3</sup>	1.08 × 10 <sup>-4</sup>	-49.7	82.3	1.56 × 10 <sup>-2</sup>	4.36 × 10 <sup>±0</sup>	0.9998
210405d	2.00 × 10 <sup>-5</sup>	3.99 × 10 <sup>-3</sup>	4.19 × 10 <sup>-3</sup>	5.99 × 10 <sup>-5</sup>	-49.2	82.5	1.74 × 10 <sup>-2</sup>	4.36 × 10 <sup>±0</sup>	0.9998
210405f	2.42 × 10 <sup>-5</sup>	1.21 × 10 <sup>-3</sup>	5.08 × 10 <sup>-3</sup>	7.27 × 10 <sup>-5</sup>	-49.2	89.0	5.22 × 10 <sup>-3</sup>	4.35 × 10 <sup>±0</sup>	0.9999

**Eyring Parameter**

$$\Delta H^\ddagger = 24.85 \pm 1.17 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta S^\ddagger = -119.57 \pm 5.49 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$r^2 = 0.9912$$

**Arrhenius Parameter**

$$E_a = 26.59 \pm 1.18 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\ln A = 15.72 \pm 0.67$$

$$r^2 = 0.9921$$

Abbildung 7.51: Eyring-Plot und Ergebnisse aus den Eyring- und Arrhenius-Korrelationen.

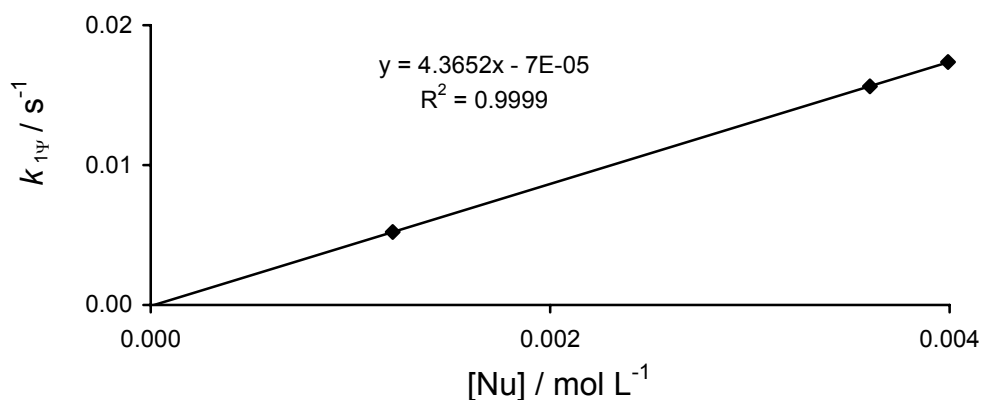


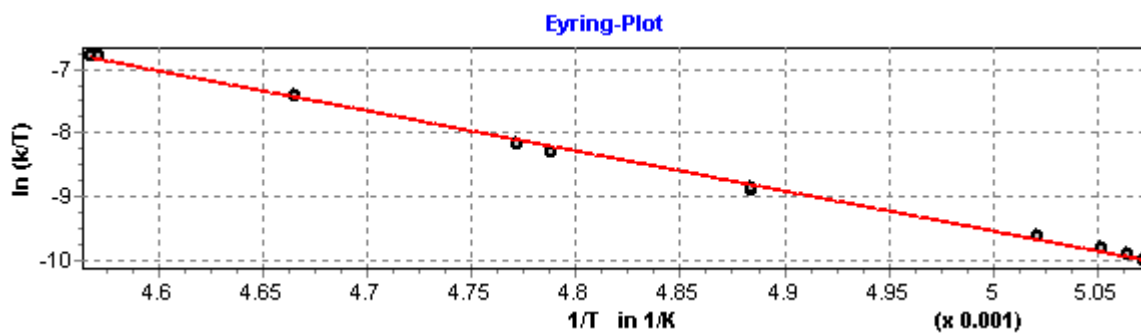
Abbildung 7.52: Auftragung der Geschwindigkeitskonstanten pseudo-erster Ordnung gegen die Nukleophil-Konzentrationen bei  $(-49.4 \pm 0.2)^\circ\text{C}$ .

$$\underline{k_2(20^\circ\text{C}) = (1.29 \pm 0.23) \times 10^2 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}}$$

## 7.2.5.3 Reaktionen des 3,3',5-Trichlorbenzhydrylium-Ions (1t) mit 1,1,2-Trichlorethen (48)

Tabelle 7.27: Geschwindigkeitskonstanten und Konzentrationen in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>; gemessen bei 453 nm.

Nr.	c <sub>0</sub> (E) / [mol L <sup>-1</sup> ]	c <sub>0</sub> (Nu) / [mol L <sup>-1</sup> ]	c <sub>0</sub> (GaCl <sub>3</sub> ) / [mol L <sup>-1</sup> ]	c <sub>0</sub> (TEBA) / [mol L <sup>-1</sup> ]	T / [°C]	Umsatz / [%]	k <sub>1ψ</sub> / [s <sup>-1</sup> ]	k <sub>2</sub> / [L mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> ]	r <sup>2</sup>
021003b	1.31 × 10 <sup>-4</sup>	6.53 × 10 <sup>-3</sup>	7.91 × 10 <sup>-3</sup>	1.59 × 10 <sup>-4</sup>	-76.0	25.7	5.80 × 10 <sup>-5</sup>	8.97 × 10 <sup>-3</sup>	0.9995
021003a	9.49 × 10 <sup>-5</sup>	1.89 × 10 <sup>-2</sup>	5.72 × 10 <sup>-3</sup>	1.14 × 10 <sup>-4</sup>	-75.5	32.7	1.82 × 10 <sup>-4</sup>	9.67 × 10 <sup>-3</sup>	0.9998
021003c	1.16 × 10 <sup>-4</sup>	2.31 × 10 <sup>-3</sup>	6.99 × 10 <sup>-3</sup>	1.40 × 10 <sup>-5</sup>	-75.2	65.7	2.39 × 10 <sup>-5</sup>	1.06 × 10 <sup>-2</sup>	0.9999
190903a	1.06 × 10 <sup>-4</sup>	1.43 × 10 <sup>-2</sup>	6.93 × 10 <sup>-3</sup>	8.34 × 10 <sup>-4</sup>	-74.0	52.7	1.83 × 10 <sup>-4</sup>	1.29 × 10 <sup>-2</sup>	0.9996
021003e	7.47 × 10 <sup>-5</sup>	7.43 × 10 <sup>-4</sup>	4.50 × 10 <sup>-3</sup>	9.04 × 10 <sup>-5</sup>	-68.4	74.6	1.95 × 10 <sup>-5</sup>	2.76 × 10 <sup>-2</sup>	0.9996
190903b	8.69 × 10 <sup>-5</sup>	8.77 × 10 <sup>-3</sup>	5.68 × 10 <sup>-3</sup>	6.84 × 10 <sup>-5</sup>	-64.3	23.8	4.59 × 10 <sup>-4</sup>	5.26 × 10 <sup>-2</sup>	0.9990
190903c	9.02 × 10 <sup>-5</sup>	2.43 × 10 <sup>-3</sup>	7.67 × 10 <sup>-3</sup>	7.10 × 10 <sup>-5</sup>	-63.6	68.4	1.43 × 10 <sup>-4</sup>	5.98 × 10 <sup>-2</sup>	0.9978
190903d	7.15 × 10 <sup>-5</sup>	7.22 × 10 <sup>-3</sup>	6.08 × 10 <sup>-3</sup>	5.63 × 10 <sup>-5</sup>	-58.8	59.5	9.17 × 10 <sup>-4</sup>	1.28 × 10 <sup>-1</sup>	0.9980
190903f	9.50 × 10 <sup>-5</sup>	9.59 × 10 <sup>-3</sup>	1.24 × 10 <sup>-3</sup>	7.48 × 10 <sup>-5</sup>	-54.4	69.9	2.37 × 10 <sup>-3</sup>	2.48 × 10 <sup>-1</sup>	0.9984
190903e	5.64 × 10 <sup>-5</sup>	1.33 × 10 <sup>-2</sup>	8.48 × 10 <sup>-3</sup>	4.44 × 10 <sup>-5</sup>	-54.2	79.2	3.30 × 10 <sup>-3</sup>	2.49 × 10 <sup>-1</sup>	0.9964

**Eyring Parameter**

$$\Delta H^\ddagger = 52.56 \pm 0.80 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta S^\ddagger = -14.20 \pm 3.90 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$r^2 = 0.9979$$

**Arrhenius Parameter**

$$E_a = 54.28 \pm 0.81 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\ln A = 28.39 \pm 0.47$$

$$r^2 = 0.9980$$

Abbildung 7.53: Eyring-Plot und Ergebnisse aus den Eyring- und Arrhenius-Korrelationen.

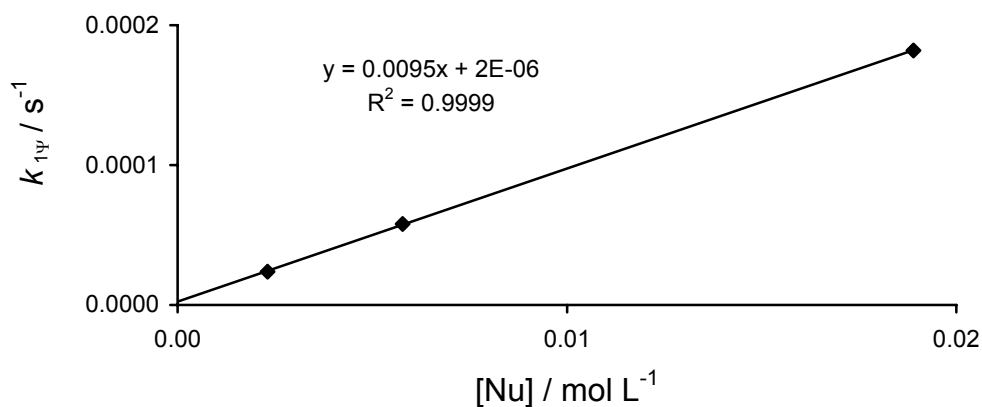


Abbildung 7.54: Auftragung der Geschwindigkeitskonstanten pseudo-erster Ordnung gegen die Nukleophil-Konzentrationen bei  $(-75.6 \pm 0.4)^\circ\text{C}$ .

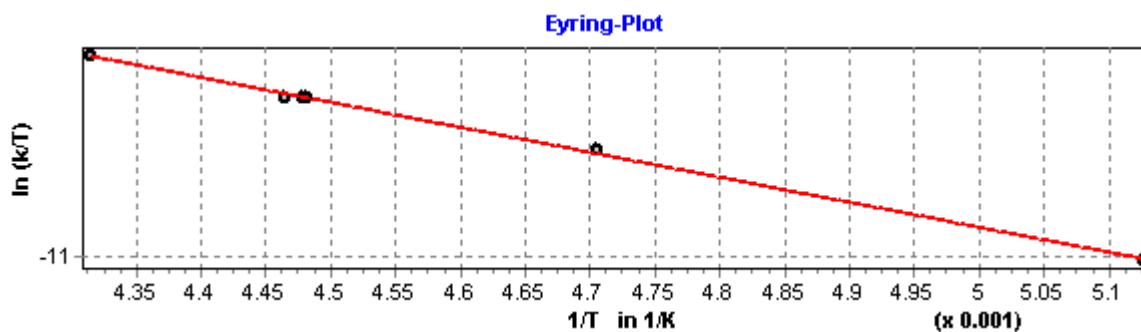
$$\underline{k_2(20^\circ\text{C}) = (4.77 \pm 0.67) \times 10^2 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}}$$

## 7.2.6 Reaktionen des 3,3,5-Trichlorbenzhydrylium-Ions (1t) mit 1,1,2,2-Tetrachlorethen (49)

Tabelle 7.28: Geschwindigkeitskonstanten und Konzentrationen in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>; gemessen bei 453 nm.

Nr.	c <sub>0</sub> (E) / [mol L <sup>-1</sup> ]	c <sub>0</sub> (Nu) / [mol L <sup>-1</sup> ]	c <sub>0</sub> (GaCl <sub>3</sub> ) / [mol L <sup>-1</sup> ]	c <sub>0</sub> (TEBA) / [mol L <sup>-1</sup> ]	T / [°C]	Umsatz / [%]	k <sub>1ψ</sub> / [s <sup>-1</sup> ]	k <sub>2</sub> / [L mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> ]	r <sup>2</sup>
021203a	5.72 × 10 <sup>-5</sup>	2.01 × 10 <sup>-2</sup>	9.04 × 10 <sup>-3</sup>	7.43 × 10 <sup>-5</sup>	-78.1	62.9	6.42 × 10 <sup>-5</sup>	3.21 × 10 <sup>-3</sup>	0.9999
021203f	4.22 × 10 <sup>-5</sup>	1.48 × 10 <sup>-2</sup>	1.03 × 10 <sup>-3</sup>	5.49 × 10 <sup>-5</sup>	-60.6	42.9	8.59 × 10 <sup>-5</sup>	5.80 × 10 <sup>-3</sup>	0.9981
021203b	4.49 × 10 <sup>-5</sup>	4.72 × 10 <sup>-3</sup>	9.83 × 10 <sup>-3</sup>	5.83 × 10 <sup>-5</sup>	-50.0	76.2	3.67 × 10 <sup>-5</sup>	7.80 × 10 <sup>-3</sup>	0.9999
021203e	3.93 × 10 <sup>-5</sup>	2.07 × 10 <sup>-2</sup>	8.61 × 10 <sup>-3</sup>	5.11 × 10 <sup>-5</sup>	-49.9	83.1	1.61 × 10 <sup>-4</sup>	7.79 × 10 <sup>-3</sup>	0.9994
021203c	4.13 × 10 <sup>-5</sup>	1.45 × 10 <sup>-2</sup>	9.04 × 10 <sup>-3</sup>	5.37 × 10 <sup>-5</sup>	-49.2	65.1	1.13 × 10 <sup>-4</sup>	7.81 × 10 <sup>-3</sup>	0.9999
021203d	4.03 × 10 <sup>-5</sup>	1.41 × 10 <sup>-2</sup>	9.80 × 10 <sup>-3</sup>	5.23 × 10 <sup>-5</sup>	-41.4	65.8	1.39 × 10 <sup>-4</sup>	9.82 × 10 <sup>-3</sup>	0.9997



**Eyring Parameter**

$$\Delta H^\ddagger = 9.61 \pm 0.15 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta S^\ddagger = -239.86 \pm 0.62 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$r^2 = 0.9990$$

**Arrhenius Parameter**

$$E_a = 11.36 \pm 0.15 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\ln A = 1.27 \pm 0.08$$

$$r^2 = 0.9993$$

Abbildung 7.55: Eyring-Plot und Ergebnisse aus den Eyring- und Arrhenius-Korrelationen.

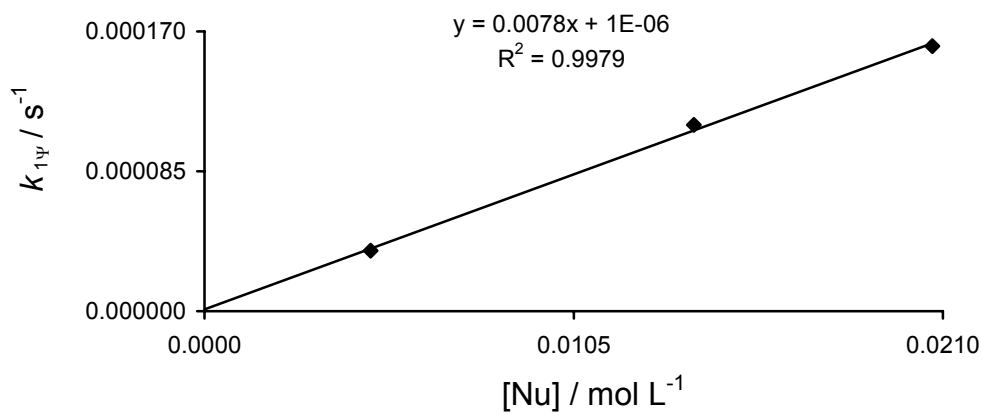


Abbildung 7.56: Auftragung der Geschwindigkeitskonstanten pseudo-erster Ordnung gegen die Nukleophil-Konzentrationen bei  $(-49.7 \pm 0.4)^\circ\text{C}$ .

$$\underline{k_2(20^\circ\text{C}) = (3.51 \pm 0.08) \times 10^{-2} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}}$$

### 7.3 Konkurrenz-kinetische Experimente

*Bestimmung der relativen Reaktivität von 2-Chlorpropen (46) und Toluol (39) gegenüber Benzhydrylium-Ionen*

*Allgemeine Arbeitsvorschrift* - In einem ausgeheizten und mit Stickstoff gespülten 50 mL-Schlenkkolben wurden die entsprechenden Benzhydrylchloride und die Nukleophile **46** und **39** in 10 mL trockenem  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  vorgelegt und bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  mit der entsprechenden Lewis-Säure versetzt. Nach einer Reaktionszeit von 1 h wurde mit einer halbkonzentrierten wässrigen Ammoniaklösung hydrolysiert. Die organische Phase wurde abgetrennt, mit  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und nach Abdestillieren des Lösungsmittels ohne weitere Reinigung GC/MS- oder  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch untersucht.

**Tabelle 7.29:** Relative Reaktivität von 2-Chlorpropen (**46**) und Toluol (**39**) gegenüber dem Bis(p-tolyl)carbeniumion (**1e**) ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{TiCl}_4$ ,  $-78\text{ }^\circ\text{C}$ ).

<b>1e</b> / [mol L <sup>-1</sup> ]	<b>46</b> / [mol L <sup>-1</sup> ]	<b>39</b> / [mol L <sup>-1</sup> ]	<b>TEBA</b> / [mol L <sup>-1</sup> ]	<b>TiCl<sub>4</sub></b> / [mol L <sup>-1</sup> ]	<b>52</b> / <b>51</b> <sup>[a]</sup>	<i>k<sub>46</sub> / k<sub>39</sub></i>
$8.35 \times 10^{-2}$	$1.67 \times 10^{-1}$	$1.93 \times 10^{-1}$	$1.00 \times 10^{-1}$	$1.20 \times 10^{-1}$	83.03	132.1

[a] Bestimmt aus GC-MS; GC-MS (EI, 70 eV):  $t_{\text{R}} = 10.16\text{ min}$  (70-1) **52**;  $t_{\text{R}} = 11.40\text{ min}$  (70-1) **51**.

**Tabelle 7.30:** Relative Reaktivität von 2-Chlorpropen (**46**) und Toluol (**39**) gegenüber dem 3-Chlorphenyl-phenyl-methyliumion (**1q**) ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{GaCl}_3$ ,  $-78\text{ }^\circ\text{C}$ ).

<b>1q</b> / [mol L <sup>-1</sup> ]	<b>46</b> / [mol L <sup>-1</sup> ]	<b>39</b> / [mol L <sup>-1</sup> ]	<b>TEBA</b> / [mol L <sup>-1</sup> ]	<b>GaCl<sub>3</sub></b> / [mol L <sup>-1</sup> ]	<b>52</b> / <b>51</b> <sup>[a]</sup>	<i>k<sub>46</sub> / k<sub>39</sub></i>
$8.29 \times 10^{-2}$	$1.85 \times 10^{-1}$	$1.92 \times 10^{-1}$	$8.89 \times 10^{-3}$	$4.21 \times 10^{-2}$	4.17	5.15
$8.29 \times 10^{-2}$	$1.85 \times 10^{-1}$	$3.84 \times 10^{-1}$	$8.20 \times 10^{-3}$	$4.12 \times 10^{-2}$	2.77	6.77
$8.44 \times 10^{-2}$	$2.09 \times 10^{-1}$	$1.71 \times 10^{-1}$	$4.18 \times 10^{-2}$	$8.33 \times 10^{-2}$	16.67	16.95
$8.38 \times 10^{-2}$	$2.09 \times 10^{-1}$	$1.71 \times 10^{-1}$	$4.18 \times 10^{-2}$	$4.16 \times 10^{-2}$	12.50	12.54
$8.50 \times 10^{-2}$	$1.87 \times 10^{-1}$	$3.35 \times 10^{-1}$	$4.24 \times 10^{-3}$	$6.63 \times 10^{-2}$	5.00	10.99
$8.54 \times 10^{-2}$	$1.70 \times 10^{-1}$	$4.97 \times 10^{-1}$	$4.17 \times 10^{-3}$	$6.53 \times 10^{-2}$	3.13	11.28
$8.57 \times 10^{-2}$	$1.57 \times 10^{-1}$	$8.23 \times 10^{-1}$	$4.02 \times 10^{-3}$	$6.15 \times 10^{-2}$	1.28	7.84

Mittelwert  $k_{40}/k_{36} = 10.22 \pm 3.99$

[a] Bestimmt  $^1\text{H-NMR}$ ;  $^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 4.42$  (t,  $J = 6.3\text{ Hz}$ , 1 H, CH) **52**, 5.46 (s, 1 H, CH) **51**.

Tabelle 7.31: Relative Reaktivität von 2-Chlorpropen (**46**) und Toluol (**39**) gegenüber dem Bis(3-chlorphenyl)methyliumion (**1s**) ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{GaCl}_3$ ,  $-78\text{ }^\circ\text{C}$ ).

<b>1s /</b> <b>[mol L<sup>-1</sup>]</b>	<b>46 /</b> <b>[mol L<sup>-1</sup>]</b>	<b>39 /</b> <b>[mol L<sup>-1</sup>]</b>	<b>TEBA /</b> <b>[mol L<sup>-1</sup>]</b>	<b>GaCl<sub>3</sub> /</b> <b>[mol L<sup>-1</sup>]</b>	<b>52/</b> <b>51<sup>[a]</sup></b>	<b><i>k</i><sub>46</sub> / <i>k</i><sub>39</sub></b>
$8.32 \times 10^{-2}$	$1.86 \times 10^{-1}$	$1.63 \times 10^{-1}$	$1.01 \times 10^{-1}$	$8.51 \times 10^{-2}$	6.25	6.68
$8.32 \times 10^{-2}$	$1.17 \times 10^{-1}$	$4.31 \times 10^{-1}$	$8.49 \times 10^{-3}$	$4.26 \times 10^{-2}$	1.39	6.36

Mittelwert  $k_{40}/k_{36} = 6.52 \pm 0.23$ [a] Bestimmt <sup>1</sup>H-NMR; <sup>1</sup>H-NMR (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 4.42$  (t,  $J = 6.1$  Hz, 1 H, CH) **52**, 5.43 (s, 1 H, CH) **51**.

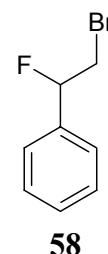
## 7.4 Kinetische Untersuchungen von halogensubstituierten Styrolen

7.4.1  $\alpha$ -Fluorstyrol (**55**)7.4.1.1 Synthese des  $\alpha$ -Fluorstyrols (**55**)2-Brom-1-fluor-1-phenyl-ethan (**58**)

Nach einer Literaturvorschrift<sup>[96]</sup> wurden 1.00 g (9.70 mmol) Styrol und 2.50 g (15.5 mmol) Triethylamintrihydrofluorid (**57**) in 25 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  bei 0 °C vorgelegt. Unter Eiskühlung wurden 2.0 g (11 mmol) *N*-Bromsuccinimid (**56**) portionsweise zur Lösung zugegeben. Nach 30 min ließ man auf RT aufwärmen und rührte weitere 14 h, wobei eine leichte braune Färbung zu erkennen war. Die Reaktionslösung wurde mit 250 ml Eiswasser hydrolysiert und anschließend mit konz.  $\text{NH}_3$  neutralisiert. Die wässrige Phase wurde dreimal mit Dichlormethan (50 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit 0.1 normaler Salzsäure (50 ml) und zweimal mit einer 5 %igen  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung (50 ml) gewaschen, anschließend mit  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Die Reinigung erfolgte säulenchromatographisch über Kieselgel mit Cyclohexan/Ethylacetat 10:1 ( $R_f = 0.41$ ). Man erhielt ein farbloses Öl (1.52 g, 75%) (Lit.<sup>[96]</sup> 85 %).

$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 3.53\text{--}3.74$  (m, 2 H,  $\text{CH}_2\text{Br}$ ), 5.61 (ddd,  $^2J_{\text{F,H}} = 46.9$  Hz,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.5$  Hz,  $^3J_{\text{H,H}} = 4.3$  Hz, 1 H, CHF), 7.36–7.39 (m, 5 H, Ar);

$^{13}\text{C-NMR}$  (75.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 34.2$  (dd,  $^2J_{\text{C,F}} = 28.5$  Hz,  $\text{CH}_2\text{Br}$ ), 92.7 (dt,  $^1J_{\text{C,F}} = 178.1$  Hz, CHF), 125.6 (dd,  $^3J_{\text{C,F}} = 6.8$  Hz), 128.7 (d), 129.2 (dd,  $^4J_{\text{C,F}} = 1.5$  Hz), 137.1 (ds,  $^2J_{\text{C,F}} = 20.3$  Hz);



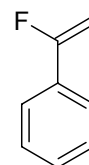
GC-MS (EI, 70 eV):  $t_R = 6.22$  min (70-1);  $m/z$  (%) = 77 (7) [ $\text{Ar}^+$ ], 103 (7) [ $\text{M}^+ - \text{HBr} - \text{HF}$ ], 109 (100), 122 (3) [ $\text{M}^+ - \text{HBr}$ ], 202/204 (16/16) [ $\text{M}^+$ ].

Die spektroskopischen Daten stimmen mit denen in der Literatur ( $^1\text{H-NMR}$ ,  $^{13}\text{C-NMR}$ ) überein.<sup>[96]</sup>

1-Fluor-1-phenyl-ethen ( $\alpha$ -Fluorstyrol) (**55**)

In Anlehnung an eine Literaturvorschrift<sup>[96]</sup> wurden 2.90 g (14.2 mmol) 2-Brom-1-fluor-1-phenyl-ethan (**58**) in 165 ml Pentan bei 0 °C vorgelegt und unter Rühren wurde portionsweise 3.30 g (29.4 mmol) Kalium *tert.*-butanolat zugegeben. Die Lösung färbte sich gelb und ein weißer Niederschlag fiel aus. Nach einer Stunde Erhitzen unter Rückfluß, hydrolysierte man mit 200 ml Eis/Wasser. Die wässrige Phase wurde zweimal mit Pentan (80 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden zweimal mit gesättigter NaHCO<sub>3</sub>-Lsg. (80 ml), 0.05 molarer Salzsäure (50 ml) und Wasser (80 ml) gewaschen. Die Lösung wurde mit MgSO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Eine Destillation lieferte 1.32 g (76 %) des  $\alpha$ -Fluorstyrol (**55**) als farblose Flüssigkeit.

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 4.88 (dd, <sup>3</sup>J<sub>F,H<sub>cis</sub></sub> = 38.7 Hz, <sup>2</sup>J<sub>H,H</sub> = 3.4 Hz, 1 H, CH<sub>2</sub>), 4.99 (dd, <sup>3</sup>J<sub>F,H<sub>trans</sub></sub> = 70.5 Hz, <sup>2</sup>J<sub>H,H</sub> = 3.4 Hz, 1 H, CH<sub>2</sub>), 7.35–7.57 (m, 5 H, Ar);

**55**

<sup>13</sup>C-NMR (75.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 89.5 (dt, <sup>2</sup>J<sub>C,F</sub> = 22.6 Hz, CH<sub>2</sub>), 124.5 (dd, <sup>3</sup>J<sub>C,F</sub> = 7.0 Hz), 128.4 (dd, <sup>4</sup>J<sub>C,F</sub> = 2.0 Hz), 129.3 (d), 132.0 (ds, <sup>2</sup>J<sub>C,F</sub> = 29.4 Hz), 163.0 (ds, <sup>1</sup>J<sub>C,F</sub> = 250 Hz);

GC-MS (EI, 70 eV): t<sub>R</sub> = 3.87 min (70-1); m/z (%) = 51 (9), 96 (25), 101 (20), 102 (9) [M<sup>+</sup>-HF], 122 (100) [M<sup>+</sup>].

Die spektroskopischen Daten stimmen mit denen in der Literatur (<sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR) überein.<sup>[96]</sup>

### 7.4.1.2 Reaktionen des Bis-(2,3-dihydrobenzofuran-5-yl)-methylum-Ions (1x) mit $\alpha$ -Fluorstyrol (55)

Das Bis-(2,3-dihydrobenzofuran-5-yl)-methylum-Ion (1x) wurde aus dem Bis(2,3-dihydrobenzofuran-5-yl)methylchlorid (3x) durch Ionisation mit Trimethylsilyltriflat (TMSOTf) erhalten.

Tabelle 7.32: Geschwindigkeitskonstanten und Konzentrationen in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>; gemessen bei 512 nm.

Nr.	$c_0(\text{E}) /$ [mol L <sup>-1</sup> ]	$c_0(\text{Nu}) /$ [mol L <sup>-1</sup> ]	$c_0(\text{TMSOTf}) /$ [mol L <sup>-1</sup> ]	$c_0(\text{TEBA}) /$ [mol L <sup>-1</sup> ]	T / [°C]	Umsatz / [%]	$k_{1\psi} /$ [s <sup>-1</sup> ]	$k_2 /$ [L mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> ]	$r^2$
110803c	$3.32 \times 10^{-5}$	$1.59 \times 10^{-3}$	$1.51 \times 10^{-4}$	$3.98 \times 10^{-5}$	19.8	18.8	$3.29 \times 10^{-4}$	$2.09 \times 10^{-1}$	0.9979
110803e	$3.49 \times 10^{-5}$	$5.03 \times 10^{-3}$	$1.59 \times 10^{-4}$	$4.18 \times 10^{-5}$	19.8	68.9	$9.99 \times 10^{-4}$	$1.99 \times 10^{-1}$	0.9995
110803d	$3.90 \times 10^{-5}$	$7.49 \times 10^{-3}$	$1.77 \times 10^{-4}$	$4.67 \times 10^{-5}$	19.9	75.9	$1.51 \times 10^{-3}$	$2.02 \times 10^{-1}$	0.9995
110803f	$3.79 \times 10^{-5}$	$3.63 \times 10^{-3}$	$1.72 \times 10^{-4}$	$4.53 \times 10^{-5}$	20.0	67.8	$7.39 \times 10^{-4}$	$2.05 \times 10^{-1}$	0.9998

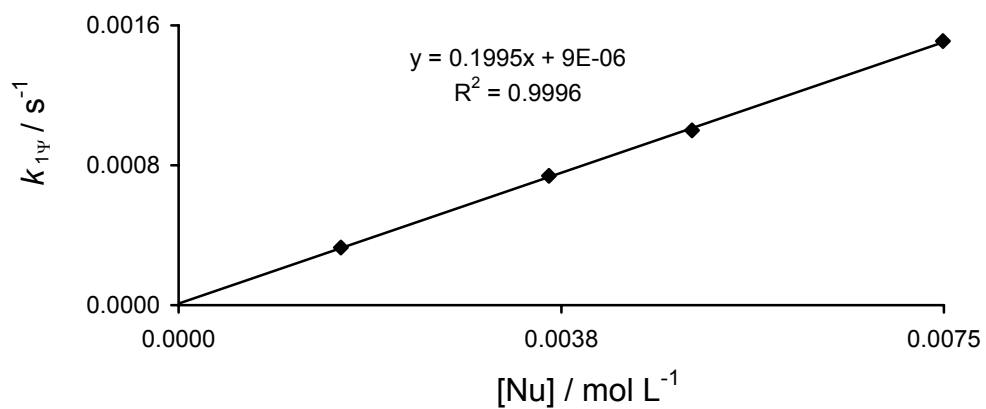


Abbildung 7.57: Auftragung der Geschwindigkeitskonstanten pseudo-erster Ordnung gegen die Nukleophil-Konzentrationen bei 20 °C.

$k_2 (20 \text{ °C}) = (2.00 \pm 0.04) \times 10^{-1} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$

7.4.1.3 Reaktionen des Bis-(4-methoxyphenyl)-methylum-Ions (1a) mit  $\alpha$ -Fluorstyrol (55)Tabelle 7.33: Geschwindigkeitskonstanten und Konzentrationen in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ; gemessen bei 490 nm.

Nr.	$c_0(\text{E}) /$ [mol L <sup>-1</sup> ]	$c_0(\text{Nu}) /$ [mol L <sup>-1</sup> ]	$c_0(\text{BCl}_3) /$ [mol L <sup>-1</sup> ]	$c_0(\text{TEBA}) /$ [mol L <sup>-1</sup> ]	T / [°C]	Umsatz / [%]	$k_{1\psi} /$ [s <sup>-1</sup> ]	$k_2 /$ [L mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> ]	$r^2$
080803c	$3.70 \times 10^{-5}$	$3.47 \times 10^{-3}$	$1.89 \times 10^{-4}$	$4.33 \times 10^{-5}$	19.8	93.8	$1.56 \times 10^{-2}$	4.52	0.9999
080803f	$3.60 \times 10^{-5}$	$3.38 \times 10^{-4}$	$2.10 \times 10^{-4}$	$4.22 \times 10^{-5}$	19.8	70.5	$1.39 \times 10^{-3}$	4.35	0.9997
080803g	$3.43 \times 10^{-5}$	$3.22 \times 10^{-3}$	$2.00 \times 10^{-4}$	$4.02 \times 10^{-5}$	19.8	85.8	$1.43 \times 10^{-2}$	4.46	0.9999
110803a	$3.62 \times 10^{-5}$	$3.39 \times 10^{-4}$	$1.05 \times 10^{-4}$	$4.25 \times 10^{-5}$	19.8	63.7	$1.40 \times 10^{-3}$	4.34	0.9992
080803d	$3.99 \times 10^{-5}$	$1.88 \times 10^{-3}$	$2.04 \times 10^{-4}$	$4.68 \times 10^{-5}$	19.9	69.2	$8.18 \times 10^{-3}$	4.41	0.9997
110803b	$5.05 \times 10^{-5}$	$4.74 \times 10^{-4}$	$2.58 \times 10^{-4}$	$5.91 \times 10^{-5}$	19.9	83.5	$1.96 \times 10^{-3}$	4.36	0.9997
080803e	$3.48 \times 10^{-5}$	$9.79 \times 10^{-4}$	$1.77 \times 10^{-4}$	$4.07 \times 10^{-5}$	20.2	95.7	$4.13 \times 10^{-3}$	4.30	0.9985



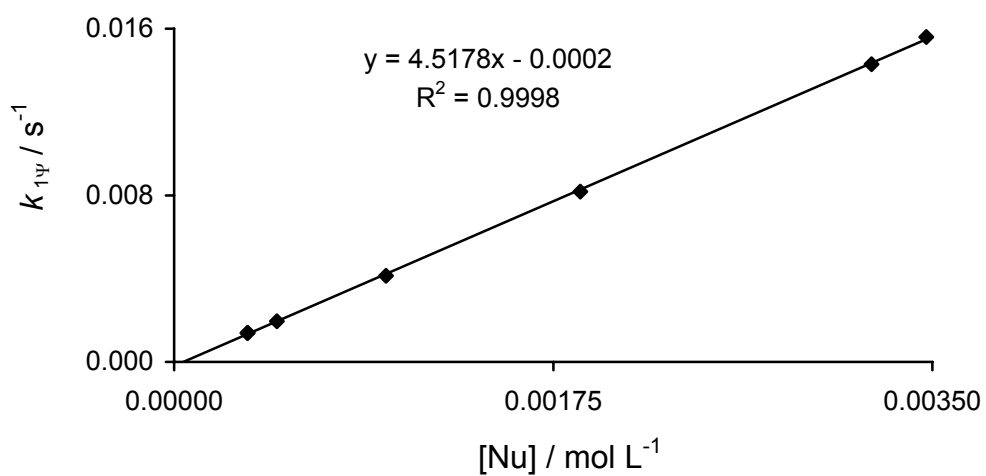
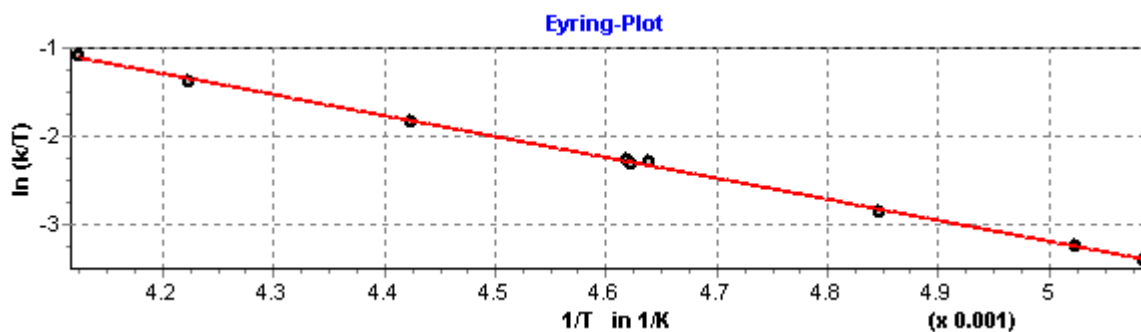


Abbildung 7.58: Auftragung der Geschwindigkeitskonstanten pseudo-erster Ordnung gegen die Nukleophil-Konzentrationen bei 20 °C.

$$\underline{k_2(20\text{ °C}) = (4.52 \pm 0.07) \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}}$$

7.4.1.4 (4-Methoxyphenyl)-phenyl-methylium-Ion (1d) mit  $\alpha$ -Fluorstyrol (55)Tabelle 7.34: Geschwindigkeitskonstanten und Konzentrationen in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>; gemessen bei 471 nm.

Nr.	$c_0(\text{E}) /$ [mol L <sup>-1</sup> ]	$c_0(\text{Nu}) /$ [mol L <sup>-1</sup> ]	$c_0(\text{BCl}_3) /$ [mol L <sup>-1</sup> ]	$c_0(\text{TEBA}) /$ [mol L <sup>-1</sup> ]	T / [°C]	Umsatz / [%]	$k_{1\psi} /$ [s <sup>-1</sup> ]	$k_2 /$ [L mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> ]	$r^2$
220803c	$5.00 \times 10^{-5}$	$4.75 \times 10^{-3}$	$2.35 \times 10^{-3}$	$6.28 \times 10^{-5}$	-76.5	69.9	$3.05 \times 10^{-2}$	6.44	0.9999
230803a	$4.26 \times 10^{-5}$	$2.02 \times 10^{-3}$	$2.36 \times 10^{-3}$	$5.35 \times 10^{-5}$	-74.1	66.5	$1.54 \times 10^{-2}$	7.71	0.9999
220803d	$3.94 \times 10^{-5}$	$3.74 \times 10^{-3}$	$1.68 \times 10^{-3}$	$4.94 \times 10^{-5}$	-66.8	68.0	$4.38 \times 10^{-2}$	$1.18 \times 10^1$	0.9999
230803b	$3.90 \times 10^{-5}$	$1.11 \times 10^{-3}$	$1.67 \times 10^{-3}$	$4.90 \times 10^{-5}$	-66.8	78.4	$1.28 \times 10^{-2}$	$1.17 \times 10^1$	0.9999
220803c	$3.25 \times 10^{-5}$	$1.85 \times 10^{-3}$	$1.25 \times 10^{-3}$	$4.08 \times 10^{-5}$	-57.6	72.6	$3.95 \times 10^{-2}$	$2.15 \times 10^1$	0.9999
230803c	$3.94 \times 10^{-5}$	$5.62 \times 10^{-4}$	$2.86 \times 10^{-3}$	$4.95 \times 10^{-5}$	-56.8	80.0	$1.16 \times 10^{-2}$	$2.14 \times 10^1$	0.9999
230803d	$4.77 \times 10^{-5}$	$4.53 \times 10^{-4}$	$2.65 \times 10^{-3}$	$5.98 \times 10^{-5}$	-56.7	94.7	$9.61 \times 10^{-3}$	$2.24 \times 10^1$	0.9999
220803d	$4.69 \times 10^{-5}$	$1.34 \times 10^{-3}$	$1.60 \times 10^{-3}$	$5.89 \times 10^{-5}$	-41.1	87.9	$4.72 \times 10^{-2}$	$3.59 \times 10^1$	0.9999
220803e	$4.36 \times 10^{-5}$	$4.14 \times 10^{-4}$	$1.49 \times 10^{-3}$	$5.57 \times 10^{-5}$	-36.4	83.6	$2.32 \times 10^{-2}$	$5.91 \times 10^1$	0.9999
230803e	$4.68 \times 10^{-5}$	$4.45 \times 10^{-4}$	$3.40 \times 10^{-3}$	$5.87 \times 10^{-5}$	-30.7	88.5	$3.46 \times 10^{-2}$	$8.22 \times 10^1$	0.9999

**Eyring Parameter**

$$\Delta H^\ddagger = 19.91 \pm 0.26 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta S^\ddagger = -124.68 \pm 1.20 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$r^2 = 0.9988$$

**Arrhenius Parameter**

$$E_a = 21.71 \pm 0.26 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\ln A = 15.15 \pm 0.14$$

$$r^2 = 0.9990$$

Abbildung 7.59: Eyring-Plot und Ergebnisse aus den Eyring- und Arrhenius-Korrelationen.

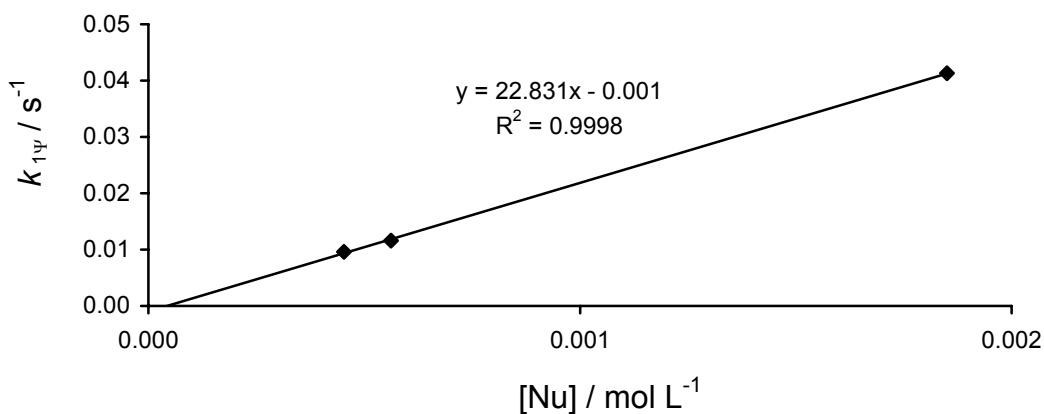


Abbildung 7.60: Auftragung der Geschwindigkeitskonstanten pseudo-erster Ordnung gegen die Nukleophil-Konzentrationen bei  $(-56.8 \pm 0.1) \text{ }^\circ\text{C}$  und der Geschwindigkeitskonstanten bei  $-57.6 \text{ }^\circ\text{C}$  durch die Eyring Parameter auf  $-56.8 \text{ }^\circ\text{C}$  Temperatur korrigiert.

$$\underline{k_2(20 \text{ }^\circ\text{C}) = (5.33 \pm 0.20) \times 10^2 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}}$$

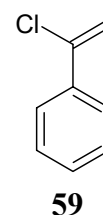
### 7.4.2 $\alpha$ -Chlorstyrol (**59**)

#### 7.4.2.1 Synthese des $\alpha$ -Chlorstyrols (**59**)

Nach einer Literaturvorschrift<sup>[97]</sup> wurden 52.1 g (250 mmol) Phosphorpentachlorid (**61**) in einem mit Stickstoff gespülten Dreihalskolben, ausgestattet mit Rückflusskühler, Innenthermometer und Septum, vorgelegt. Langsam gab man über eine Spritze 30.2 g (250 mmol) Acetophenon (**60**) zu und erhitzte im Anschluss für 2 h auf 80 °C. Dann wurden 23.8 g (300 mmol) Pyridin zugegeben. Das entstandene Pyridiniumhydrochlorid wurde abfiltriert und mit Pentan gewaschen. Die Reaktionslösung wurde mit 250 ml Eis/Wasser langsam hydrolysiert. Die wässrige Phase wurde dreimal mit Pentan (100 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit einer 10 %igen NaHCO<sub>3</sub>-Lösung (100 ml) gewaschen, anschließend mit MgSO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Die Reinigung erfolgte destillativ (83-85 °C/ 16 mbar) und liefert eine farblose Flüssigkeit (34.7 g, 75%) (Lit.<sup>[97]</sup> 85 %).

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  = 5.52 (s, 1 H, CH<sub>2trans</sub>), 5.78 (s, 1 H, CH<sub>2cis</sub>), 7.35–7.63 (m, 5 H, Ar);

<sup>13</sup>C-NMR (75.5 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  = 112.9 (t, CH<sub>2</sub>), 126.5 (d), 128.5 (d), 129.3 (d), 137.0 (s), 140.0 (s, CCl);



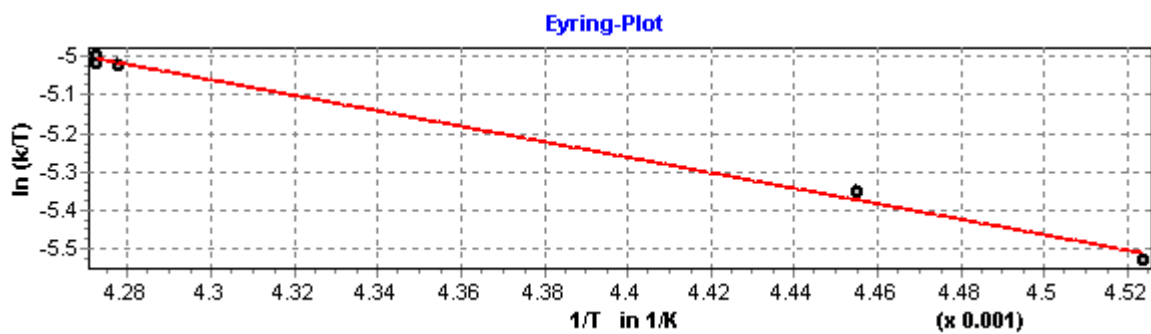
GC-MS (EI, 70 eV):  $t_R$  = 8.84 min (50A);  $m/z$  (%) = 51 (28), 96 (81), 103 (100), 104 (77) [M<sup>+</sup>-HCl], 120 (24), 138/140 (48/14) [M<sup>+</sup>].

Die spektroskopischen Daten stimmen mit denen in der Literatur (<sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR) überein.<sup>[97]</sup>

### 7.4.2.2 Reaktionen des (4-Methoxyphenyl)phenylmethylium-Ions (1d) mit $\alpha$ -Chlorstyrol (59)

Tabelle 7.35: Geschwindigkeitskonstanten und Konzentrationen in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>; gemessen bei 471 nm.

Nr.	$c_0(\text{E}) /$ [mol L <sup>-1</sup> ]	$c_0(\text{Nu}) /$ [mol L <sup>-1</sup> ]	$c_0(\text{BCl}_3) /$ [mol L <sup>-1</sup> ]	T / [°C]	Umsatz / [%]	$k_{1\psi} /$ [s <sup>-1</sup> ]	$k_2 /$ [L mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> ]	$r^2$
240203LE5	$3.04 \times 10^{-5}$	$3.07 \times 10^{-3}$	$1.52 \times 10^{-4}$	-52.1	49.8	$2.69 \times 10^{-3}$	$8.76 \times 10^{-1}$	0.9988
240203LE4	$3.70 \times 10^{-5}$	$1.87 \times 10^{-3}$	$1.84 \times 10^{-4}$	-48.7	38.6	$1.99 \times 10^{-3}$	1.06	0.9990
240203LE1	$4.51 \times 10^{-5}$	$2.28 \times 10^{-3}$	$2.25 \times 10^{-4}$	-39.4	32.3	$3.52 \times 10^{-3}$	1.54	0.9994
240203LE2	$4.70 \times 10^{-5}$	$4.75 \times 10^{-4}$	$2.35 \times 10^{-4}$	-39.1	32.0	$7.51 \times 10^{-4}$	1.58	0.9997
240203LE0	$4.81 \times 10^{-5}$	$4.86 \times 10^{-3}$	$2.40 \times 10^{-4}$	-39.1	36.4	$7.53 \times 10^{-2}$	1.55	0.9986



**Eyring Parameter**

$$\Delta H^\ddagger = 16.78 \pm 0.65 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta S^\ddagger = -167.49 \pm 2.75 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$r^2 = 0.9955$$

**Arrhenius Parameter**

$$E_a = 18.67 \pm 0.65 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\ln A = 10.05 \pm 0.34$$

$$r^2 = 0.9964$$

Abbildung 7.61: Eyring-Plot und Ergebnisse aus den Eyring- und Arrhenius-Korrelationen.

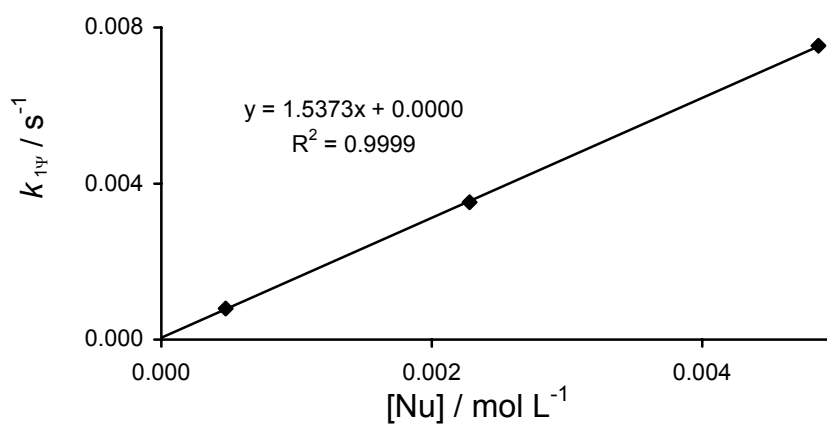
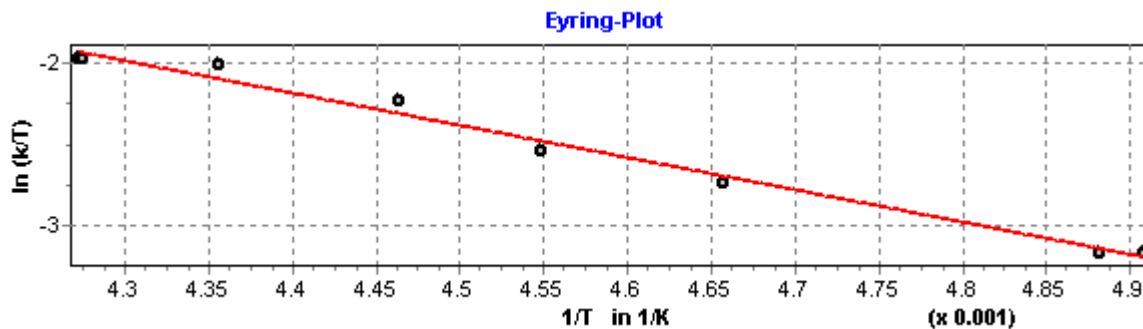


Abbildung 7.62: Auftragung der Geschwindigkeitskonstanten pseudo-erster Ordnung gegen die Nucleophil-Konzentrationen bei  $(-39.2 \pm 0.2) \text{ }^\circ\text{C}$ .

**$k_2(20 \text{ }^\circ\text{C}) = (1.12 \pm 0.08) \times 10^1 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$**

7.4.2.3 (4-Phenoxyphenyl)phenylmethylium-Ion (1f) mit  $\alpha$ -Chlorstyrol (59)Tabelle 7.36: Geschwindigkeitskonstanten und Konzentrationen in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ; gemessen bei 477 nm.

Nr.	$c_0(\text{E}) /$ [mol L <sup>-1</sup> ]	$c_0(\text{Nu}) /$ [mol L <sup>-1</sup> ]	$c_0(\text{BCl}_3) /$ [mol L <sup>-1</sup> ]	T / [°C]	Umsatz / [%]	$k_{1\psi} /$ [s <sup>-1</sup> ]	$k_2 /$ [L mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> ]	$r^2$
14030475	$4.76 \times 10^{-5}$	$4.79 \times 10^{-3}$	$4.77 \times 10^{-3}$	-69.4	30.7	$4.06 \times 10^{-2}$	8.52	0.9991
17030477	$3.69 \times 10^{-5}$	$7.42 \times 10^{-4}$	$3.70 \times 10^{-3}$	-69.4	74.5	$6.20 \times 10^{-3}$	8.56	0.9997
18030477	$3.53 \times 10^{-5}$	$3.55 \times 10^{-4}$	$3.55 \times 10^{-3}$	-68.3	74.7	$2.89 \times 10^{-3}$	8.57	0.9996
18030479	$3.29 \times 10^{-5}$	$6.63 \times 10^{-4}$	$3.31 \times 10^{-3}$	-58.4	71.3	$8.91 \times 10^{-3}$	$1.38 \times 10^1$	0.9996
18030481	$2.69 \times 10^{-5}$	$5.42 \times 10^{-4}$	$2.70 \times 10^{-3}$	-53.8	83.4	$1.16 \times 10^{-1}$	$2.20 \times 10^1$	0.9995
18030480	$3.44 \times 10^{-5}$	$3.47 \times 10^{-4}$	$3.46 \times 10^{-3}$	-53.3	81.8	$5.68 \times 10^{-3}$	$1.73 \times 10^1$	0.9999
18030482	$3.27 \times 10^{-5}$	$3.30 \times 10^{-3}$	$3.29 \times 10^{-3}$	-49.1	78.7	$7.47 \times 10^{-3}$	$2.39 \times 10^1$	0.9999
18030483	$3.43 \times 10^{-5}$	$6.90 \times 10^{-4}$	$3.44 \times 10^{-3}$	-43.6	78.9	$2.05 \times 10^{-2}$	$3.04 \times 10^1$	0.9999
18030484	$3.67 \times 10^{-5}$	$3.70 \times 10^{-4}$	$3.69 \times 10^{-3}$	-39.2	80.9	$1.14 \times 10^{-2}$	$3.25 \times 10^1$	0.9997
18030485	$3.37 \times 10^{-5}$	$6.79 \times 10^{-4}$	$3.39 \times 10^{-3}$	-39.1	81.7	$2.13 \times 10^{-2}$	$3.22 \times 10^1$	0.9999



**Eyring Parameter**

$$\Delta H^\ddagger = 16.45 \pm 0.64 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta S^\ddagger = -143.39 \pm 2.96 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$r^2 = 0.9894$$

**Arrhenius Parameter**

$$E_a = 18.26 \pm 0.36 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\ln A = 12.90 \pm 0.36$$

$$r^2 = 0.9914$$

Abbildung 7.63: Eyring-Plot und Ergebnisse aus den Eyring- und Arrhenius-Korrelationen.

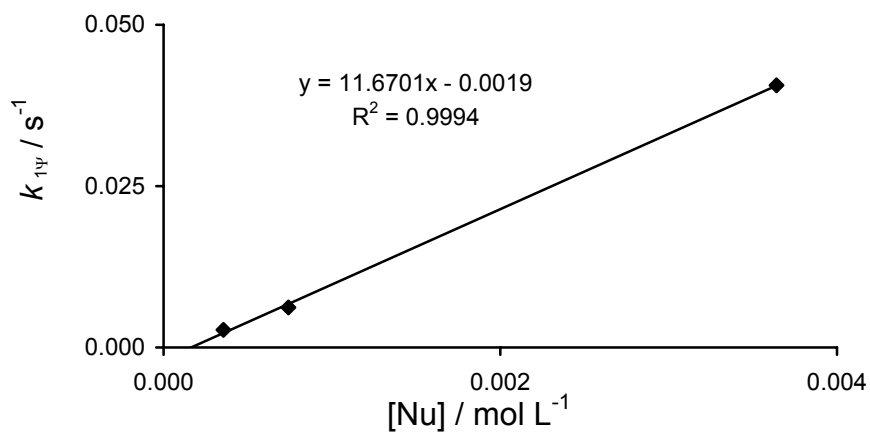


Abbildung 7.64: Auftragung der Geschwindigkeitskonstanten pseudo-erster Ordnung gegen die Nukleophil-Konzentrationen bei -69.4 °C und -68.3 °C Temperatur korrigiert.

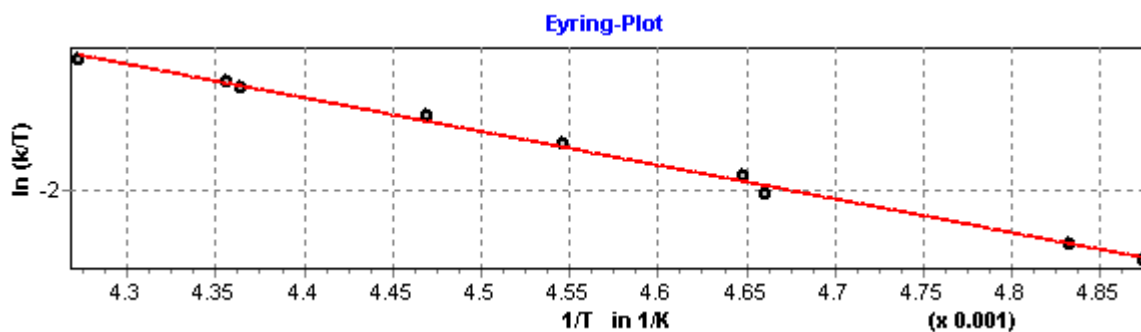
$k_2(20 \text{ °C}) = (2.32 \pm 0.21) \times 10^2 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$



#### 7.4.2.4 Reaktionen des Bis-(4-methylphenyl)methylion-Ions (1e) mit $\alpha$ -Chlorstyrol (59)

Tabelle 7.37: Geschwindigkeitskonstanten und Konzentrationen in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>; gemessen bei 477 nm.

Nr.	$c_0(\text{E}) /$ [mol L <sup>-1</sup> ]	$c_0(\text{Nu}) /$ [mol L <sup>-1</sup> ]	$c_0(\text{BCl}_3) /$ [mol L <sup>-1</sup> ]	T / [°C]	Umsatz / [%]	$k_{1\psi} /$ [s <sup>-1</sup> ]	$k_2 /$ [L mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> ]	$r^2$
190203LE4	$4.57 \times 10^{-5}$	$4.59 \times 10^{-3}$	$4.79 \times 10^{-3}$	-68.0	67.7	$8.50 \times 10^{-2}$	$1.86 \times 10^1$	0.9999
190203LE5	$4.00 \times 10^{-5}$	$2.81 \times 10^{-3}$	$4.19 \times 10^{-3}$	-66.2	74.6	$5.75 \times 10^{-2}$	$2.06 \times 10^1$	0.9998
190203LE6	$4.55 \times 10^{-5}$	$3.19 \times 10^{-3}$	$4.76 \times 10^{-3}$	-58.6	55.5	$9.00 \times 10^{-2}$	$2.84 \times 10^1$	0.9995
190203LE0	$4.89 \times 10^{-5}$	$4.91 \times 10^{-3}$	$5.12 \times 10^{-3}$	-58.0	64.2	$1.54 \times 10^{-1}$	$3.15 \times 10^1$	0.9994
190203LE7	$4.57 \times 10^{-5}$	$3.21 \times 10^{-3}$	$4.78 \times 10^{-3}$	-53.2	47.4	$1.23 \times 10^{-1}$	$3.87 \times 10^1$	0.9999
190203LE1	$5.41 \times 10^{-5}$	$5.43 \times 10^{-3}$	$5.66 \times 10^{-3}$	-49.4	49.7	$2.48 \times 10^{-1}$	$4.60 \times 10^1$	0.9993
190203LE2	$4.39 \times 10^{-5}$	$4.40 \times 10^{-3}$	$4.59 \times 10^{-3}$	-44.0	28.1	$2.43 \times 10^{-1}$	$5.54 \times 10^1$	0.9981
19023bLE0	$3.71 \times 10^{-5}$	$1.86 \times 10^{-4}$	$3.89 \times 10^{-3}$	-43.6	39.5	$1.05 \times 10^{-1}$	$5.72 \times 10^1$	0.9992
190203LE9	$4.96 \times 10^{-5}$	$3.48 \times 10^{-3}$	$5.20 \times 10^{-3}$	-40.1	34.6	$1.83 \times 10^{-1}$	$5.30 \times 10^1$	0.9989
190203LE3	$3.76 \times 10^{-5}$	$3.77 \times 10^{-3}$	$3.93 \times 10^{-3}$	-39.1	33.1	$2.47 \times 10^{-1}$	$6.59 \times 10^1$	0.9981



**Eyring Parameter**

$$\Delta H^\ddagger = 15.89 \pm 0.39 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta S^\ddagger = -139.93 \pm 2.06 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$r^2 = 0.9957$$

**Arrhenius Parameter**

$$E_a = 17.71 \pm 0.39 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\ln A = 13.32 \pm 0.21$$

$$r^2 = 0.9967$$

Abbildung 7.65: Eyring-Plot und Ergebnisse aus den Eyring- und Arrhenius-Korrelationen.

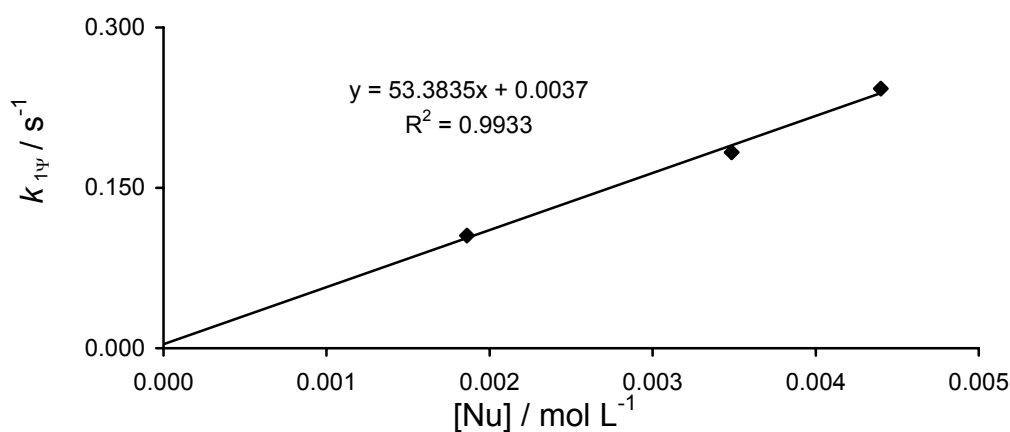


Abbildung 7.66: Auftragung der Geschwindigkeitskonstanten pseudo-erster Ordnung gegen die Nukleophil-Konzentrationen bei  $(-38.8 \pm 0.2)^\circ\text{C}$  und  $-40.1^\circ\text{C}$  Temperatur korrigiert..

**$k_2(20^\circ\text{C}) = (4.42 \pm 0.24) \times 10^2 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$**

- [1] A. Lapworth, *Nature* **1925**, *115*, 625.
- [2] a) C. K. Ingold, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1929**, *48*, 797–812; b) C. K. Ingold, *J. Chem. Soc.* **1933**, 1120–1127; c) C. K. Ingold, *Chem. Rev.* **1934**, *15*, 225–274.
- [3] a) C. G. Swain, C. B. Scott, K. H. Lohmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, *75*, 136–140; b) C. G. Swain, C. B. Scott, *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, *75*, 141–147.
- [4] a) J. O. Edwards, *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, *76*, 1540–1547; b) J. O. Edwards, *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, *78*, 1819–1820.
- [5] A. J. Parker, *Chem. Rev.* **1969**, *69*, 1–32.
- [6] J. F. Bunnett, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1963**, *14*, 271–290.
- [7] a) C. D. Ritchie, *Acc. Chem. Res.* **1972**, *5*, 348–354; b) C. D. Ritchie, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 1170–1179; c) C. D. Ritchie, M. Sawada, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 3754–3761; d) C. D. Ritchie, J. E. Van Verth, P. O. I. Virtanen, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 3491–3497; e) C. D. Ritchie, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 7187–7194; f) C. D. Ritchie, *Can. J. Chem.* **1986**, *64*, 2239–2250.
- [8] L. A. P. Kane-Maguire, E. D. Honig, D. A. Sweigart, *Chem. Rev.* **1984**, *84*, 525–543.
- [9] R. D. Pike, D. A. Sweigart, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *187*, 183–222.
- [10] a) H. Mayr, R. Schneider, U. Grabis, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 1034–1036; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 1017–1019; b) H. Mayr, R. Schneider, U. Grabis, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 4460–4467.
- [11] H. Mayr, M. Patz, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 990–1010; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 938–957.
- [12] H. Mayr, T. Bug, M. F. Gotta, N. Hering, B. Irrgang, B. Janker, B. Kempf, R. Loos, A. R. Ofial, G. Remennikov, H. Schimmel, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 9500–9512; H. Mayr, B. Kempf, A. R. Ofial, *Acc. Chem. Res.* **2003**, *36*, 66–77.
- [13] E. D. Hughes, C. K. Ingold, *Trans. Faraday Soc.* **1947**, *43*, 798–799
- [14] D. S. Noyce, J. A. Virgilio, *J. Org. Chem.* **1972**, *37*, 2643–2647.
- [15] T. W. Bentley, M. Christl, S. J. Norman, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 6238–6240.
- [16] a) A. Streitwieser, Jr., *Solvolytic Displacement Reactions*, McGraw-Hill, New York, **1962**; b) *Carbonium Ions*, Vol. 1–5 (Hrsg.: G. A. Olah, P. von R. Schleyer), Interscience, New York, **1968–1976**; c) P. Vogel, *Carbocation Chemistry*, Elsevier, Amsterdam, **1985**; d) X. Creary, *Advances in Carbocation Chemistry, Vol. 1*, JAI, Greenwich, **1989**; e) J. M. Coxon, *Advances in Carbocation Chemistry, Vol. 2*, JAI, Greenwich, **1995**; f) D. J. Raber, J. M. Harris, P. von R. Schleyer in *Ions and Ion Pairs in Organic Reactions, Vol. 2* (Hrsg.: M. Szwarc), Wiley, New York, **1974**, 247–374.

- [17] a) J. P. Richard, R. W. Nagorski, S. Rudich, T. L. Amyes, A. R. Katritzky, A. P. Wells, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 5989–5991; b) E. Z. Schottland, Z. Rappoport, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 8536–8543.
- [18] T. W. Bentley, M. Christl, R. Kemmer, G. Llewellyn, J. E. Oakley, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1994**, 2531–2538.
- [19] E. A. Castro, C. Ureta, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 1676–1679.
- [20] D. C. Hawkinson, D. N. Kevill, *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 3857–3860.
- [21] a) A. M. Ward, *J. Chem. Soc.* **1927**, 2285–2295; b) W. M. Schubert, R. G. Minton, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 6188–6193; c) S. G. Shafer, J. M. Harris, *J. Org. Chem.* **1981**, *46*, 2164–2169.
- [22] D. N. Kevill, S. W. Anderson, *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 3330–3333.
- [23] C. J. M. Stirling, *Acc. Chem. Res.* **1979**, *12*, 198–203.
- [24] R. G. Pearson, *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 2131–2136.
- [25] C. F. Bernasconi, *Acc. Chem. Res.* **1978**, *11*, 147–152.
- [26] P. W. Ayers, J. S. M. Anderson, J. I. Rodriguez, Z. Jawed, *Phys. Chem.* **2005**, *7*, 1918–1925.
- [27] S. Winstein, E. Grunwald, H. W. Jones, *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *73*, 2700–2707.
- [28] T. W. Bentley, P. von R. Schleyer, *Adv. Phys. Org. Chem.* **1977**, *14*, 1–67.
- [29] T. W. Bentley, G. Llewellyn, *Prog. Phys. Org. Chem.* **1990**, *17*, 121–159.
- [30] D. N. Kevill, in *Advances in Quantitative Structure–Property Relationships*, Vol. 1 (Ed.: M. Charton), JAI Press, Greenwich, CT, **1996**, pp. 81–115.
- [31] E. R. Thornton, *Solvolysis Mechanisms*, Ronald Press, New York, 1964.
- [32] E. Grunwald, S. Winstein, *J. Am. Chem. Soc.* **1948**, *70*, 846–854.
- [33] K.-T. Liu, H.-C. Sheu, H.-I. Chen, P.-F. Ciu, C. R. Hu, *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 3611–3614.
- [34] K.-T. Liu, L.-H. Chang, D.-G. Yu, P.-S. Chen, J.-T. Fan, *J. Phys. Org. Chem.* **1997**, *10*, 879–884.
- [35] K.-T. Liu, C.-P. Chin, Y.-S. Lin, M.-L. Tsao, *J. Chem. Res. (S)* **1997**, 18–19.
- [36] K.-T. Liu, Y.-S. Lin, M.-L. Tsao, *J. Phys. Org. Chem.* **1998**, *11*, 223–229.
- [37] A. H. Fainberg, S. Winstein, *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, *78*, 2770–2777;
- [38] S. Winstein, A. H. Fainberg, E. Grunwald, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 4146–4155.
- [39] B. Denegri, S. Minegishi, O. Kronja, H. Mayr, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 2353–2356; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2302–2305.

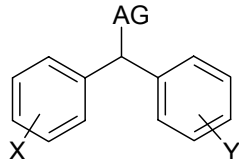
- [40] A. D. McNaught, A. Wilkinson, *IUPAC Compendium of Chemical Terminology*, 2<sup>nd</sup> ed., Blackwell Science, **1997**.
- [41] H. Mayr, R. Schneider, C. Schade, J. Bartl, R. Bederke, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 4446–4454.
- [42] a) H. Mayr, M. Patz, M. F. Gotta, A. R. Ofial, *Pure Appl. Chem.* **1998**, *70*, 1993–2000; b) H. Mayr, O. Kuhn, M. F. Gotta, M. Patz, *J. Phys. Org. Chem.* **1998**, *11*, 642–654.
- [43] R. Klötzing, *Dissertation*, Ludwig-Maximilians-Universität München, **2006**.
- [44] M.-A. Funke, *Dissertation*, Technische Hochschule Darmstadt, **1997**.
- [45] G. W. H. Cheeseman, R. C. Poller, *J. Chem. Soc.* **1962**, 5277–5280.
- [46] D. D. Roberts, E. W. Hall, *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 2573–2579.
- [47] *Organic Syntheses Collective Volume IV*, John Wiley & Sons, New York, **1963**, 547–548.
- [48] T. W. Bentley, J.-P. Dau-Schmidt, G. Llewellyn, H. Mayr, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 2387–2392.
- [49] C. A. Bunton, M. M. Mhala, J. R. Moffatt, *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 3639–3641.
- [50] K.-T. Liu, C.-S. Chuang, B.-Y. Jin, *J. Phys. Org. Chem.* **2002**, *15*, 21–28.
- [51] K.-T. Liu, C.-P. Chin, Y.-S. Lin, M.-L. Tsao *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 6919–6922.
- [52] Thomas Singer, unveröffentlichte Daten.
- [53] O. Exner, *Correlation Analysis of Chemical Data*, Plenum Press: New York, **1988**, p. I
- [54] Y. Tsuno, M. Fujio, *Adv. Phys. Org. Chem.* **1999**, *32*, 267 – 385.
- [55] a) S. Nishida, *J. Org. Chem.* **1967**, *32*, 2692–2695; b) S. Nishida, *J. Org. Chem.* **1967**, *32*, 2695–2697; c) S. Nishida, *J. Org. Chem.* **1967**, *32*, 2697–2701.
- [56] S. Altscher, R. Baltzly, S. W. Blackman, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74*, 3649–3652.
- [57] K.-T. Liu, C.-P. Chin, Y.-S. Lin, M.-L. Tsao, *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 6919–6922.
- [58] a) B. Denegri, A. Streiter, S. Juric, A. R. Ofila, O. Kronja, H. Mayr, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 1648–1656; b) B. Denegri, A. R. Ofila, S. Juric, A. Streiter, O. Kronja, H. Mayr, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 1657–1666.
- [59] T. W. Bentley, C. T. Bowen, H. C. Brown, F. J. Chloupek, *J. Org. Chem.* **1981**, *46*, 38–42.
- [60] K.-T. Liu, Y.-F. Duann, S.-J. Hou, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1998**, 2181–2186
- [61] a) G. Baddeley, J. Chadwick, *J. Chem. Soc.* **1951**, 368–374; b) E. Berliner, N. Shieh, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 3849–3854; c) A. H. Fainberg, S. Winstein, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 1602–1608; d) A. H. Fainberg, S. Winstein, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 1597–1602; e) B. L. Murr, Jr., V. J. Shiner, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84*, 4672–4677;

- f) V. J. Shiner, Jr., W. E. Buddenbaum, B. L. Murr, G. Lamaty, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 418-426; g) T. W. Bentley, I. S. Koo, S. J. Norman, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 1604-1609; h) K.-T. Liu, P.-S. Chen, P.-F. Ciu, M.-L. Tsao, *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 6499-6502; i) Y. Okamoto, T. Inuka, H. C. Brown, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 4972-4976; j) I. S. Koo, J. M. Cho, S. K. An, K. Yang, J. P. Lee, I. Lee, *Bull. Korean Chem. Soc.* **2003**, *57*, 2387-2392; k) L. C. Bateman, K. A. Church, E. D. Hughes, C. K. Ingold, N. A. Taher, *J. Chem. Soc.* **1940**, 925-935.
- [62] a) K.-T. Liu, Y.-S. Lin, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 1419-1422; b) K.-T. Liu, Y.-S. Lin, Y.-F. Duann, *J. Chin. Chem. Soc.* **2003**, *50*, 65-72.
- [63] K.-T. Liu, C.-S. Tang, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 1523-1525.
- [64] T. W. Bentley, G. E. Carter, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 5741-5747.
- [65] D. N. Kevill, K. C. Kolwyck, F. L. Weitz, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 7300-7306.
- [66] D. N. Kevill, S. W. Anderson, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 1579-1585.
- [67] J. March, *Advanced Organic Chemistry*, 5. Aufl., John Wiley & Sons, Inc., New York, **2001**.
- [68] R. Taylor, *Electrophilic Aromatic Substitution*, Wiley, Chichester **1990**.
- [69] a) G.A. Olah, *Friedel-Crafts Chemistry*; Wiley: New York, 1973; b) G.A. Olah, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *94*, 808-820.
- [70] Ein Review über Wasserstoff-Isotopen Effekte in aromatischen Substitutionen siehe: Zollinger, *Adv. Phys. Org. Chem.* **2**, **1964**, 163-200
- [71] L. Melander, *Ark. Kemi.* **1950**, *2*, 211-292.
- [72] H. Zollinger, *Helv. Chim. Acta.* **1955**, *38*, 1597-1616, 1617-1622, 1623-1631.
- [73] a) G. A. Olah, *Angew. Chem.* **1973**, *85*, 183-225; b) G.A. Olah, S. Kuhn, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 6541-6545.
- [74] a) C. A. Reed, N. L. P. Fackler, K.-C. Kim, D. Stasko, D. R. Evans, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 6314-6315; b) C. A. Reed, K.-C. Kim, E. S. Stoyanov, D. Stasko, F. S. Tham, L. J. Mueller, P. D. W. Boyed, C. E. F. Rickard, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 1796-1804.
- [75] M. J. S. Dewar, *Electronic Theory of Organic Chemistry*, Clarendon, Oxford, **1949**.
- [76] G. A. Olah, *Acc. Chem. Res.*, **1971**, *4*, 240-248.
- [77] D. Lenoir, *Angew. Chem.*, **2003**, *115*, 880-883.
- [78] D. Schinzer (Hrsg.): *Selectivities in Lewis Acid Promoted Reactions (NATO ASI Series C, Bd. 289)*, Kluwer, Dordrecht **1989**.

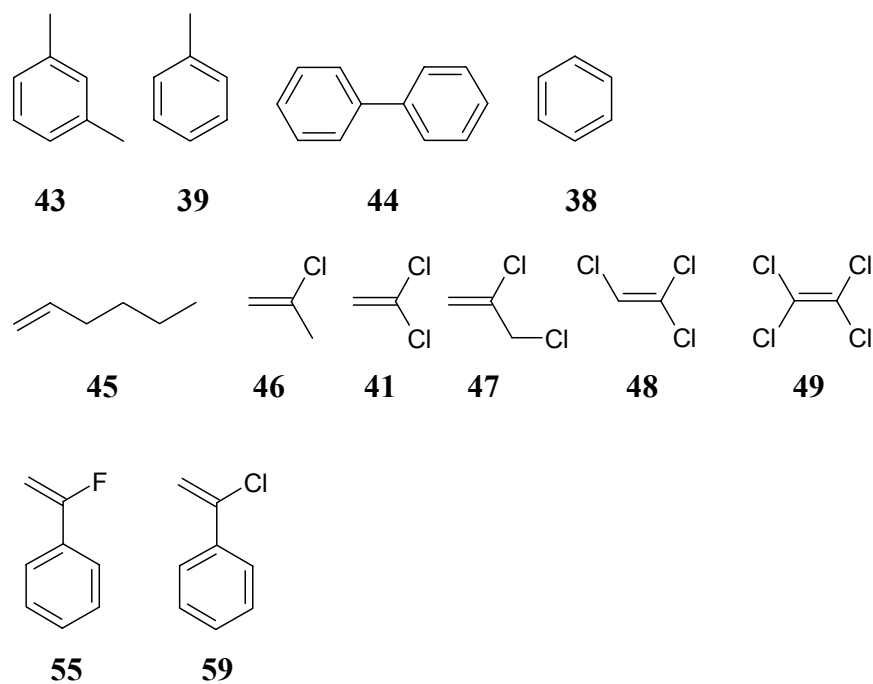
- [79] J. P. Kennedy, E. Marechal, "Carbocationic Polymerization", Wiley-Interscience, New York, **1982**, 82-158.
- [80] H. Mayr, *Angew. Chem.* **1981**, *93*, 202-240; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1981**, *20*, 184-186.
- [81] H. Mayr, W. Striepe, *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 1159-1165.
- [82] H. Mayr, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1415-1428.
- [83] P. B. D. De la Mare, R. Bolton, *Electrophilic Additions to Unsaturated Systems*, **1982**, 2. Aufl., Elsevier, Amsterdam, Kap. 3.
- [84] G. H. Schmid, D. G. Garrat in S. Patai (Hersg.): *The Chemistry of Double-Bonded Functional Groups Suppl. A Part 2*, **1977**, Wiley, London, Kap. 9, S. 732.
- [85] H. Mayr, H. Klein, *Chem. Ber.* **1982**, *115*, 3528-3546.
- [86] H. Mayr, H. Klein, G. Kolberg, *Chem. Ber.* **1984**, *117*, 2555-2579.
- [87] Mayr, H.; Bartl, J.; Hagen, G. *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1689-1691; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1613-1615.
- [88] J. Bartl, *Dissertation*, Lübeck **1990**.
- [89] C. Schade, *Dissertation*, Lübeck **1988**.
- [90] R. Pock, H. Mayr, *Chem. Ber.* **1986**, *119*, 2497-2509.
- [91] K. Bott, *Chem. Ber.* **1970**, *103*, 3850-3861.
- [92] R. Pock, H. Mayr, *Chem. Ber.* **1986**, *119*, 2497-2509.
- [93] H. Mayr, R. Pock, *Tetrahedron Lett.* **1983**, *24*, 2155-5158.
- [94] C. K. Ingold, F. R. Shaw, *J. Chem. Soc.* **1949**, 575-581.
- [95] M. T. Skoog, W. P. Jencks *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 7597-7606.
- [96] J. Oldendorf, G. Haufe, *J. Prakt. Chem.* **2000**, *342*, 52-57.
- [97] K. Moughamir, B. Mezgueldi, A. Atmani, H. Mestdagh, C. Rolando, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 59-62.
- [98] Substanz synthetisiert von Herrn Dr. Alexander Tishkov.
- [99] A. I. Chernyshev, A. A. Sorokin, V. P. Shamshin, M. M. Kaganskii, M. S. Yubochnikova, S. V. Kuzmin, V. A. Aleshina, *Pharm. Chem. J.* **1996**, *30*, 548-552.
- [100] M. Roth, *Dissertation*, Darmstadt, **1996**.
- [101] J. L. Kice, L. Weclas, *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 32-39.
- [102] *Organic Syntheses Collective Volume IV*, John Wiley & Sons, New York, **1963**, 547-548.
- [103] T. Gramstad and R. N. Haszeldine, *J. Chem. Soc.* **1956**, *173*, 176-180.

## 9 Anhang

## Übersicht der hergestellten und eingesetzten Benzhydryl-Derivate

		AG =				
		-OH	-Cl	-Br	-OTs	-OMs
<b>X</b>	<b>Y</b>	<b>Nr.</b>				
4-OMe	4-OMe		<b>3a</b>			
4-OMe	H		<b>3d</b>			
4-Me	4-Me		<b>3e</b>			
4-OPh	H		<b>3f</b>			
H	H		<b>3l</b>	<b>4l</b>	<b>5l</b>	
4-Cl	4-Cl	<b>2o</b>	<b>3o</b>	<b>4o</b>	<b>5o</b>	
3-Cl	H	<b>2q</b>	<b>3q</b>	<b>4q</b>	<b>5q</b>	
3-Cl	4-Cl	<b>2r</b>	<b>3r</b>	<b>4r</b>	<b>5r</b>	
3-Cl	3-Cl	<b>2s</b>	<b>3s</b>	<b>4s</b>	<b>5s</b>	
3,5-(Cl) <sub>2</sub>	3-Cl	<b>2t</b>	<b>3t</b>	<b>4t</b>	<b>5t</b>	<b>6t</b>
3,5-(Cl) <sub>2</sub>	3,5-(Cl) <sub>2</sub>	<b>2u</b>	<b>3u</b>	<b>4u</b>	<b>5u</b>	
3,4-(Cl) <sub>2</sub>	3-Cl	<b>2v</b>	<b>3v</b>			
4-F	4-F		<b>3w</b>			
4-Fur	4-Fur		<b>3x</b>			

## Übersicht der vermessenen Nucleophile





## Lebenslauf

### Persönliche Daten

Name	André Streiter
Geburtsdatum	09.02.1974
Geburtsort	Rheine
Nationalität	deutsch
Familienstand	verheiratet mit Fr. Andrea Streiter

### Schulbildung

07/1980-06/1984	Grundschule Leschede
07/1984-06/1994	Emsland-Gymnasium Rheine Erwerb der Allgemeine Hochschulreife

### Wehrdienst

07/1994-12/1995	Bundeswehr Offizierslehrgang Crew 7/94, Marineschule Mürwik, Flensburg
-----------------	---

### Hochschulausbildung

09/1996-08/2002	Studium Diplom Chemie an der Westfälischen-Wilhelm-Universität Münster Abschluß: Dipl.-Chem. Univ.
03/2002-08/2002	Diplomarbeit an der Westfälischen-Wilhelm-Universität Münster in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. G. Haufe, Organische Chemie: <i>„Synthese von 13-Oxabicyclotridecanen durch transannulare O-Heterocyclisierung ungesättigter Cyclododecan-Derivate“</i>
seit 11/2002	Promotion an der Ludwig-Maximilians-Universität München in organischer Chemie im Arbeitskreis von Prof. Dr. H. Mayr mit dem Thema: <i>„Elektrofugie und Elektrophilie akzeptorsubstituierter Benzhydryl-Systeme“</i>

### Berufstätigkeit

10/1999-02/2002	Studentische Hilfskraft an der Westfälischen Wilhelms-Universität Münster: Institut für betriebswirtschaftliches Management im Fachbereich Chemie und Pharmazie, Prof. Dr. J. Leker. Erstellung von Vorlesungs- und Seminarmaterialien sowie der Lernhilfsmittel
03/2002-08/2002	Studentische Hilfskraft an der Westfälischen Wilhelms-Universität Münster: Chemie-Praktikum für Medizinstudenten
seit 11/2002	Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Department Chemie der Ludwig- Maximilians-Universität München: Assistent im Chemie-Praktikum für Medizinstudenten; Betreuung von Chemiestudenten im Grund-, Literatur- und Forschungspraktikum.