

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

**Experimentelle und theoretische Studien zur Einsetzbarkeit von
Carbokationen in der organischen Synthese**

Dipl.-Chem. Claus Schindele
aus
Kaufbeuren

München 2002

Erklärung

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

Ehrenwörtliche Versicherung:

Diese Dissertation wurde selbständig, ohne unerlaubte Hilfe erarbeitet.

München, 29.5.2002

(Claus Schindele)

Dissertation eingereicht am	29.5.2002
1. Gutachter	Prof. Dr. H. Mayr
2. Gutachter	Prof. Dr. H. Zipse
Mündliche Prüfung am	12.7.2002

Alles Wissen und alles Vermehren unseres Wissens
endet nicht mit einem Schlusspunkt,
sondern mit einem Fragezeichen.

Herman Hesse

Für Julia

Danksagung

Ich danke Herrn Professor Mayr für die Möglichkeit zur Durchführung dieser Arbeit, Herrn Professor Houk für die Betreuung der quantenchemischen Berechnungen und Herrn Prof. Zipse für persönliche Vorschläge und Diskussionen.

Außerdem möchte ich mich bei den Arbeitskreismitgliedern der Arbeitskreise Mayr und Houk für die gute Zusammenarbeit bedanken. Dank gilt insbesondere Clemens Schlierf bei der Lösung einiger präparativer Probleme, den Analytische Abteilungen der LMU und Herrn Dr. D. S. Stephenson, der bei den NMR-kinetischen Untersuchungen eine große Hilfe war.

Herrn Dr. A. Ofial, Herrn Dr. B. Straub, Herrn B. Kempf und Herrn T. Bug danke ich für die kritische Durchsicht dieser Arbeit.

Schließlich danke ich meinen Eltern, meinen Freunden und meiner Frau für die Unterstützung während des Studiums und der Promotion.

Hochgestellte arabische Zahlen in eckigen Klammern bezeichnen Literaturhinweise, die Nummern von Verbindungen und Strukturen sind fett gedruckt. Csc... und slich entsprechen den jeweiligen Versuchsnummern im Laborjournal.

Abkürzungen:

AAV Allgemeine Arbeitsvorschrift

Alk Alkyl

ani (4-methoxyphenyl)

Ar Aryl

Bu *n*-Butyl

dma *p*-*N,N*-Dimethylamino-phenyl

E-Parameter Elektrophilie-Parameter

Eq Moläquivalente

Et Ethyl

fur 2,3-dihydrobenzofuran-5-yl

KIE kinetischer Isotopeneffekt

jul julolidin-9-yl (= 2,3,6,7-tetrahydro-1*H*,5*H*-pyrido[3,2,1-*ij*]quinolin-9-yl)

lil lilolidin-8-yl (= 1,2,5,6-tetrahydro-4*H*-pyrolo[3,2,1-*ij*]quinolin-8-yl)

Lsm. Lösungsmittel

Me Methyl

mfa 4-(methylphenylamino)phenyl

N-Parameter Nucleophilie-Parameter

Nu Nucleophil

Ph Phenyl

pcp *p*-chlorphenyl

s nucleophilspezifischer Steigungs-Parameter

tol *p*-tolyl

0	Zusammenfassung	11
1	Einleitung	18
2	Carbokationenstabilitäten und Elektrophilieparameter <i>E</i>.....	30
2.1	Ausgangssituation.....	30
2.2	Vorgehensweise.....	35
2.3	Struktur und Reaktivität der Benzhydrylkationen.....	38
2.4	Korrelationen zwischen <i>E</i> -Parameter und Kationen Stabilitäten	40
2.4.1	Untersuchungen zum Einfluss des Lösungsmittels	46
2.4.2	Zusammenhang von Kinetik und Thermodynamik.....	50
3	Diarylallylkationen als Dienophile.....	55
3.1	Ausgangssituation.....	55
3.2	Darstellung der Ausgangsverbindungen	59
3.2.1	Darstellung des 1,3-Bis-(4-methoxyphenyl)-allylkations (41)	59
3.2.2	Darstellung des 1,3-Bis-(<i>p</i> - <i>N,N</i> -dimethylaminophenyl)-allyl-tetrafluoroborats (42)	61
3.3	Präparative Untersuchungen mit dem 1,3-Bis-(4-methoxyphenyl)-allylkation (41)	66
3.4	Präparative Untersuchungen mit 1,3-Bis-(<i>p</i> - <i>N,N</i> -dimethylaminophenyl)-allylkation (42)	71
3.4.1	Umsetzungen mit one-bond Nucleophilen.....	71
3.4.2	Umsetzungen mit Nucleophilen, die Mehrzentrenreaktionen eingehen können.....	73
3.5	Kinetische Untersuchungen der Reaktionen von 1,3-Diarylallylkationen 74	
3.5.1	Kinetikauswertung.....	75
3.5.2	Kinetische Untersuchungen mit dem 1,3-Bis-(4-methoxyphenyl)-allylkation (41).....	76
3.5.3	Kinetische Untersuchungen mit dem 1,3-Bis-(<i>p</i> - <i>N,N</i> -dimethylaminophenyl)-allylkation (42).....	80
3.6	Einordnung der Allylkationen 41 und 42 in die Elektrophilieskala	82
3.7	Reaktionen von Allylkationen mit Diazoverbindungen	84

4	Quantenchemische Untersuchungen der Reaktion von Allylkationen mit Dienen	87
4.1	Übergangsstrukturen und Übergangszustände	87
4.2	Untersuchung des Pfades der Reaktion des 1,1-Dimethylallylkations mit <i>s-cis</i> -Butadien	88
4.2.1	Ausgangssituation.....	88
4.2.2	Reaktionspfade und Reaktionsenergien	91
4.2.3	Voruntersuchungen auf B3LYP/6-31G(d,p)-Niveau.....	93
4.2.4	Untersuchungen auf B3LYP/6-311G(d,p)-Niveau	97
4.3	Untersuchung des Pfades für die Reaktion des 1,1,3-Trimethylallylkations mit 1,3-Butadien.....	110
4.3.1	Reaktanten und Produkte	110
4.3.2	π -Komplexe.....	112
4.3.3	Übergangsstrukturen	113
4.3.4	IRC-Berechnung und Asynchronizität.....	116
4.3.5	Energieprofile.....	117
4.4	Berechnung der Übergangsstrukturen der Reaktion des 1,3-Bis-(4-methoxyphenyl)-allyl-Kations mit <i>s-cis</i> -2,3-Dimethyl-1,3-Butadien und <i>s-cis</i> -Isopren	121
4.5	Vergleich mit Lewis-Säure katalysierten Diels-Alder Reaktionen.....	123
4.6	Vergleich der LUMO Energien akzeptorsubstituierter Alkene.....	126
5	Das <i>N</i>-Methyl-4-vinylpyridinium-Ion als Dienophil und Dipolarophil	128
5.1	Einleitung	128
5.2	Präparative Untersuchungen der Reaktionen des <i>N</i> -Methyl-4-vinylpyridinium-Ions.....	130
5.3	Kinetische Untersuchungen	136
5.4	Ergebnisse und Diskussion	145
5.5	Quantenchemische Berechnungen zur Konzertiertheit der Reaktion von Cyclopentadien mit <i>N</i> -Methyl-4-vinylpyridinium-triflat.....	149
6	Schlussfolgerungen und Ausblick	152
7	Experimentalteil.....	154

7.1	Allgemeines.....	154
7.2	Synthesen und Umsetzungen.....	156
7.3	Kinetische Untersuchungen.....	198
7.4	Quantenchemische Berechnungen.....	208
8	Literaturverzeichnis	225

0 Zusammenfassung

Quantenchemische Berechnungen von Carbokationen-Stabilitäten und Elektrophilieparametern E

Die Strukturen von zwölf Benzhydrylkationen $(XC_6H_4)_2CH^+$ und ihrer Additionsprodukte mit dem Methylanion $(XC_6H_4)_2CH-CH_3$ wurden auf B3LYP/6-31G(d,p)-Niveau optimiert. Struktur und Reaktivität wurden diskutiert.

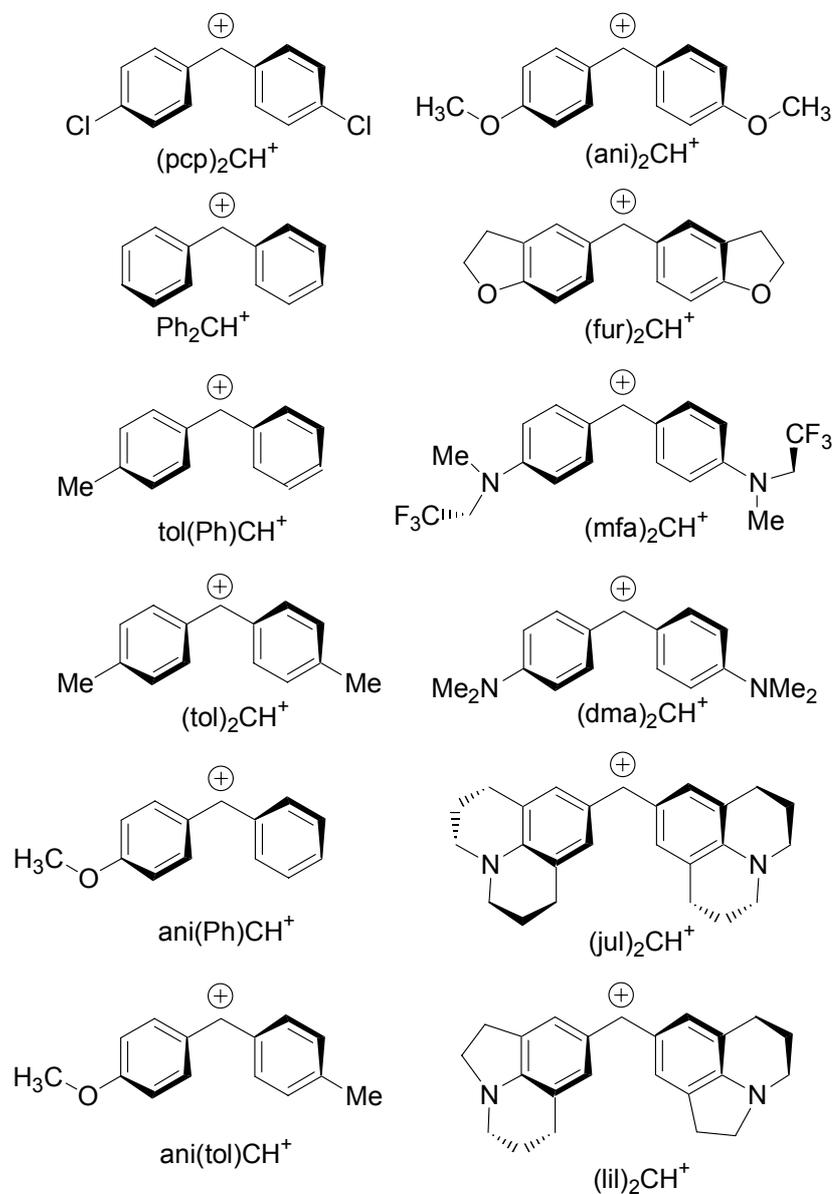


Abbildung 0-1: Zwölf Benzhydrylkationen; dargestellt ist jeweils das optimierte Konformere.

Der Einfluss des Basissatzes wurde bis zum B3LYP/6-311++G(3df,2pd)//B3LYP/6-31g(d,p)-Niveau untersucht. Eine ausgezeichnete lineare Korrelation wurde zwischen dem experimentellen Elektrophilieparameter E (aus der Beziehung $\lg k = s(N + E)^{[1]}$) und den berechneten Methylanion-Affinitäten bereits auf B3LYP/6-31g(d,p)-Niveau gefunden.

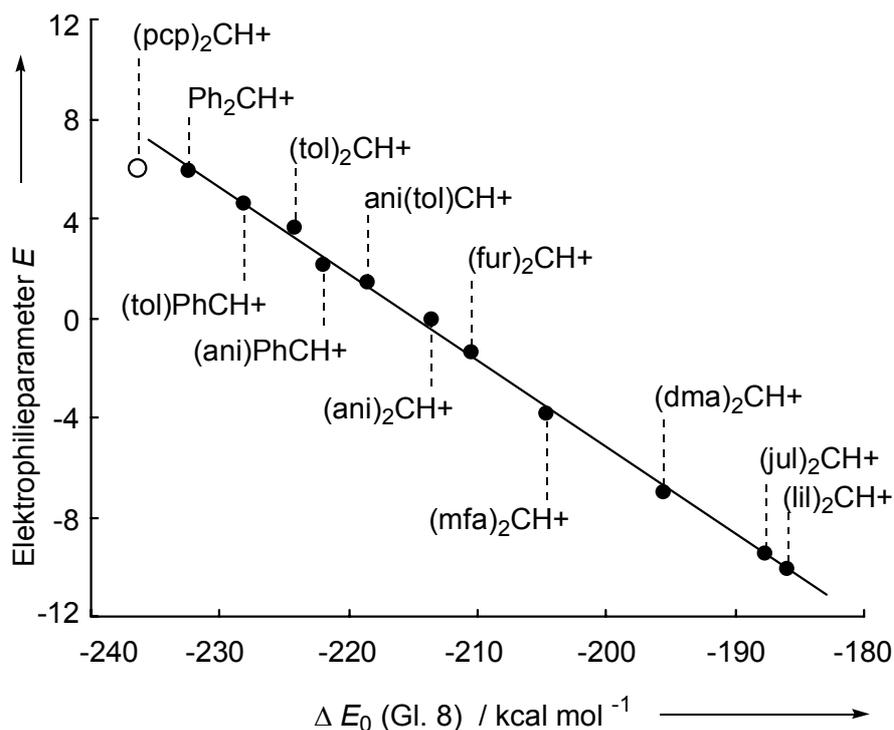


Abbildung 0-2: Korrelation zwischen den Elektrophilieparametern E verschiedener Benzhydrylkationen mit berechneten Methylanion Affinitäten [$\Delta E_0 = E_0(\text{Ar}_2\text{CH}-\text{CH}_3) - E_0(\text{Ar}_2\text{CH}^+) - E_0(\text{CH}_3^-)$] auf B3LYP/6-31G(d,p) Niveau ($r = 0.9976$).

Hydrid- und Hydroxid-anionaffinitäten von fünf Benzhydrylkationen wurden auf B3LYP/6-31G(d,p)-Niveau berechnet. Diese korrelieren mit den berechneten Methylanion-Affinitäten mit einer Steigung von 1.00; dies zeigt an, dass die relativen Anion-Affinitäten von Benzhydrylkationen von der Lewis-Base unabhängig sind.

Um Solvatationseffekte zu berücksichtigen, wurden Hydroxid-anionaffinitäten in der Gasphase mit entsprechenden experimentellen Affinitäten in Lösung (d.h. pK_{R^+}) verglichen. Dabei ergab sich, dass sich die Stabilitätsunterschiede der

Carbokationen in Lösung verkleinern. Zum gleichen Ergebnis gelangt man durch Korrelation von experimentellen Chloridanion-Affinitäten in Lösung mit den berechneten Methylanion-Affinitäten in der Gasphase.

Mit Hilfe der Marcus-Gleichung konnte gezeigt werden, dass die intrinsische Barriere konstant bleibt, wenn ein Nucleophil mit dem Steigungsparameter $s = 0.67$ mit einer Serie von Benzhydrylkationen umgesetzt wird. Größere bzw. kleinere Werte von s als 0.67 zeigen ein Absinken bzw. Ansteigen der intrinsischen Barriere mit zunehmender thermodynamischen Triebkraft der Reaktion an.

Diels-Alder-Reaktionen von 1,3-Diaryllallylkationen

Die Allylkationen **41** und **42** wurden als Tetrafluoroborat-Salze synthetisiert.

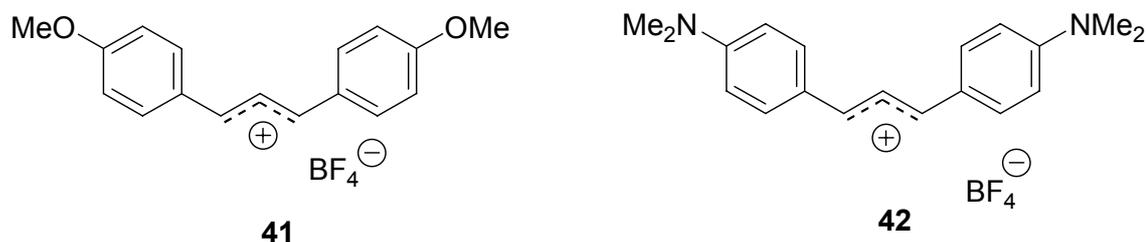
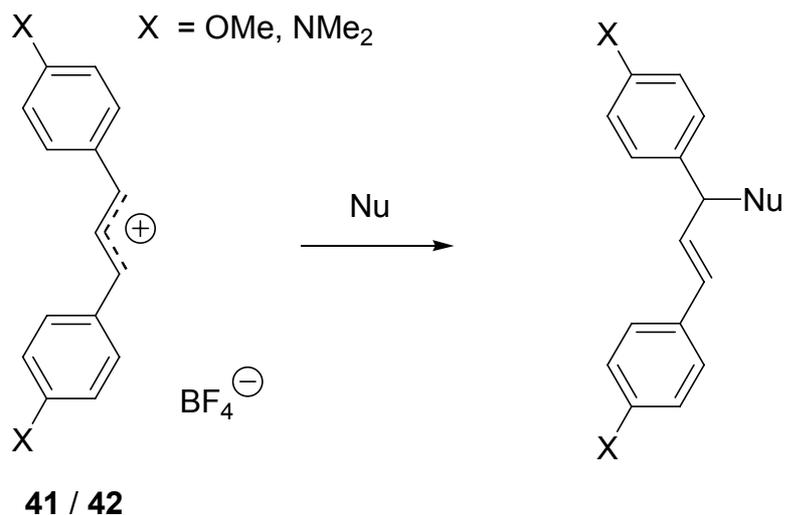


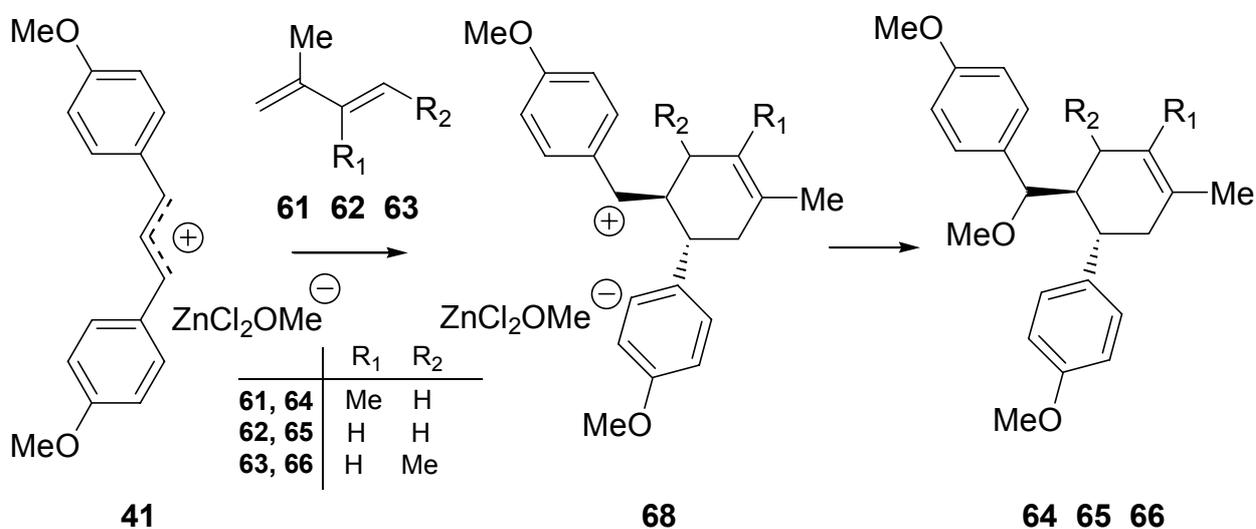
Abbildung 0-3: Allylkationen **41** und **42**.

Bei den Umsetzungen von **41** und **42** mit one-bond-Nucleophilen (Allylsilane, Allylstannane, Silylenolether, Heteroarene und Hydridendonoren) wurden die erwarteten Produkte erhalten (Schema 0-1).



Schema 0-1: Umsetzung von **41** und **42** mit one-bond Nucleophilen.

41 reagierte mit den Dienen **61-63** zu Sechsringen (Schema 0-2). Entsprechende Reaktionen mit **42** konnten auch mit elektronenreicheren Dienen nicht beobachtet werden.



Schema 0-2: Bildung von Cycloaddukten ausgehend von **41**.

Die Kinetik der Reaktionen von **41** und **42** mit one-bond Nucleophilen wurde UV-spektroskopisch untersucht. Dadurch konnten die Elektrophilieparameter der beiden Allylkationen **41** und **42** bestimmt werden.

Aus diesen *E*-Parametern und bereits bekannten *s*- und *N*-Parametern der Diene konnten Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktion von **41** und **42** mit Dienen für den Fall vorhergesagt werden, dass nur eine neue Bindung im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt geknüpft wird. Entsprechend berechnete Werte stimmen mit den gemessenen Geschwindigkeitskonstanten überein. Übergangszustände mit hohem Grad an Konzertiertheit können daher ausgeschlossen werden.

Quantenchemische Untersuchung der Reaktionspfade der Reaktion von Methyl-substituierten Allylkationen mit 1,3-Dienen

Die Reaktion des 1,1-Dimethylallylkations mit *s-cis*-1,3-Butadien^[2] wurde auf B3LYP/6-311++G(3df,2pd)//B3LYP/6-311G(d,p)-Niveau studiert. Da die Reaktion keine Barriere bezüglich E_{tot} besitzt, wurden drei Reaktionspfade (lineare-, *exo*- und *endo*-Annäherung) vorgegeben und an Strukturen entlang dieser Pfade Frequenzrechnungen durchgeführt.

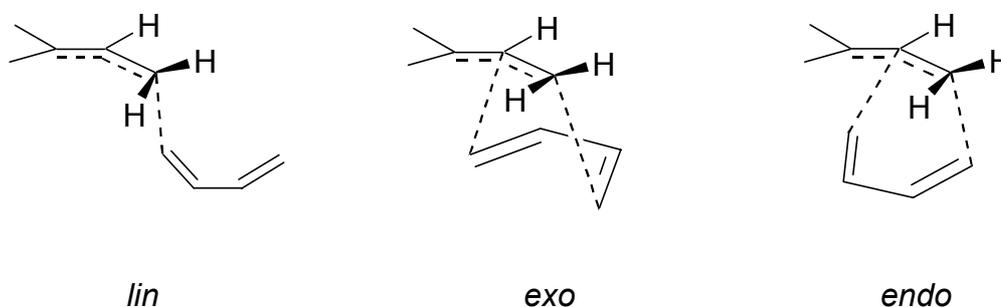


Abbildung 0-4: Untersuchte Reaktionspfade der Reaktion des 1,1-Dimethylallylkations mit *s-cis*-1,3-Butadien.

Auf diese Weise wurden Barrieren der freien Enthalpie (ΔG^\ddagger) zwischen 2 und 3 kcal mol⁻¹ erhalten.

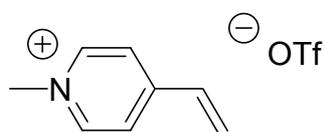
Die Reaktion des 1,1,3-Trimethylallylkations mit 1,3-Butadien wurde auf B3LYP/6-311++G(3df,2pd)//B3LYP/6-311G(d,p)-Niveau untersucht. Die Strukturen der Edukte, von vier π -Komplexen, von fünf Übergangszuständen

und von vier möglichen Produkten wurden auf B3LYP/6-311G(d,p)-Niveau durch Geometrieoptimierung ermittelt. Die Übergangsstrukturen zeigen ein hohes Maß an Unsymmetrie. Die durchgeführten IRC-Rechnungen (intrinsic reaction coordinate) belegen eine große Asynchronizität der $[2^++4]$ -Cycloadditionen.

Berechnung der Übergangsstrukturen der Diels-Alder-Reaktion des Kations **41** mit 2,3-Dimethyl-1,3-butadien und Isopren zeigen in Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen keine Mehrzentrenbeteiligung.

Experimentelle und theoretische Untersuchungen der Reaktion des *N*-Methyl-4-vinylpyridinium-Ions mit Cyclopentadien und Diazoessigester

N-Methyl-4-vinylpyridiniumtriflat (**103**) wurde nach Literaturvorschrift synthetisiert.



103

Abbildung 0-5: *N*-Methyl-4-vinylpyridiniumtriflat (**103**).

Die Reaktionen von **103** mit Morpholinocyclohexen (**72**), Diazoessigester (**89**) sowie Cyclopentadien (**86**) lieferten die Cycloaddukte **105**, **109** und **106**.

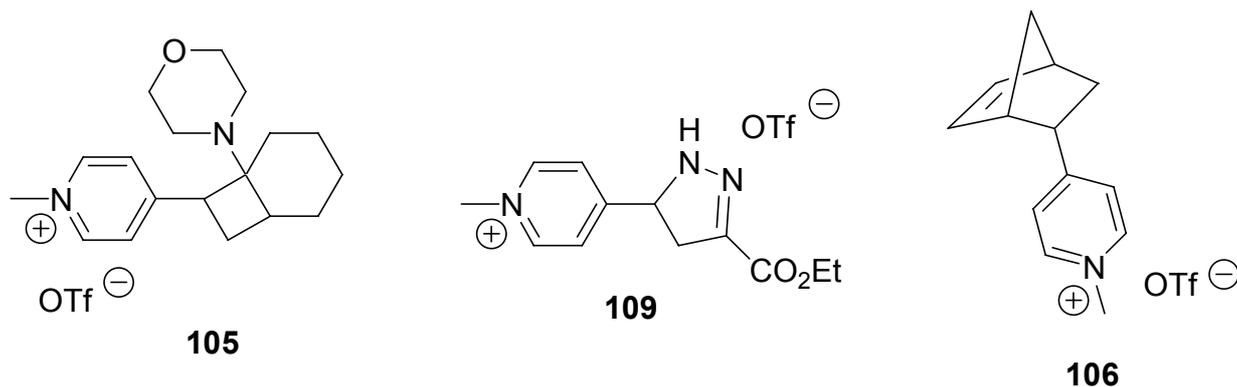


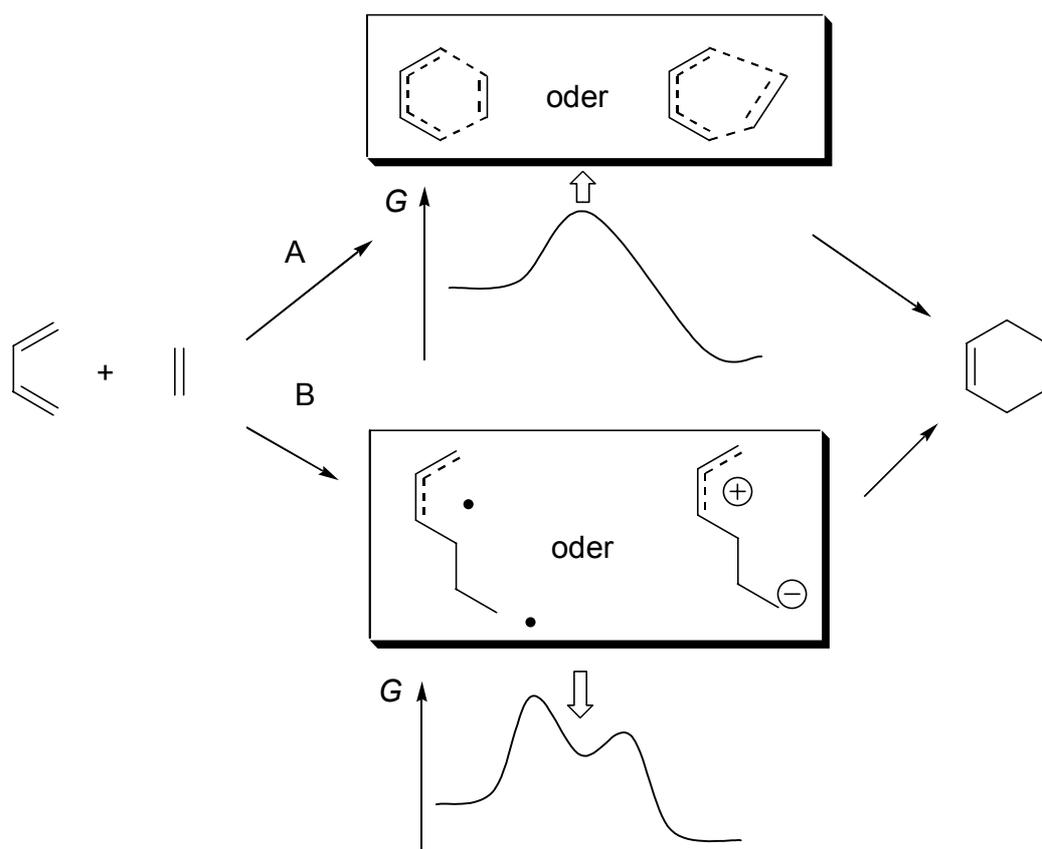
Abbildung 0-6: Cycloaddukte **105**, **109** und **106**.

Die Elektrophilie von **103** wurde aufgrund eigener kinetischer Untersuchungen und literaturbekannter Geschwindigkeitskonstanten ermittelt. Mit Hilfe der Gleichung $\lg k = s(N + E)$ wurden Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktionen von **103** mit Nucleophilen berechnet, die Mehrzentrenreaktionen eingehen können. Der Vergleich dieser berechneten Geschwindigkeitskonstanten mit experimentellen Werten ergab große Abweichungen für die Reaktionen von **103** mit Cyclopentadien und Diazoessigester. Dies ermöglichte die Berechnung der „free enthalpy of concert“, den Energiebetrag um den die konzertierte (und real ablaufende) Reaktion gegenüber der (hypothetischen) stufenweisen Reaktion bevorzugt ist. Während man für die Diels-Alder-Reaktion des *N*-Methyl-4-vinylpyridinium-Ions **103** mit Cyclopentadien eine free enthalpy of concert von ca. 11 kcal mol^{-1} ermittelt, ergibt sich für die 1,3-dipolare Cycloaddition von **103** mit Diazoessigester ein Konzertiertheitsgrad von ca. 4 kcal mol^{-1} .

Berechnungen der Reaktion von **103** mit Cyclopentadien auf B3LYP/6-311++G(3df,2pd)//B3LYP/6-31G(d,p) wurden durchgeführt. Die *endo*-Übergangsstruktur ist um $2.9 \text{ kcal mol}^{-1}$ (ΔG) gegenüber der Übergangsstruktur des linearen Angriffs von Cyclopentadien bevorzugt.

1 Einleitung

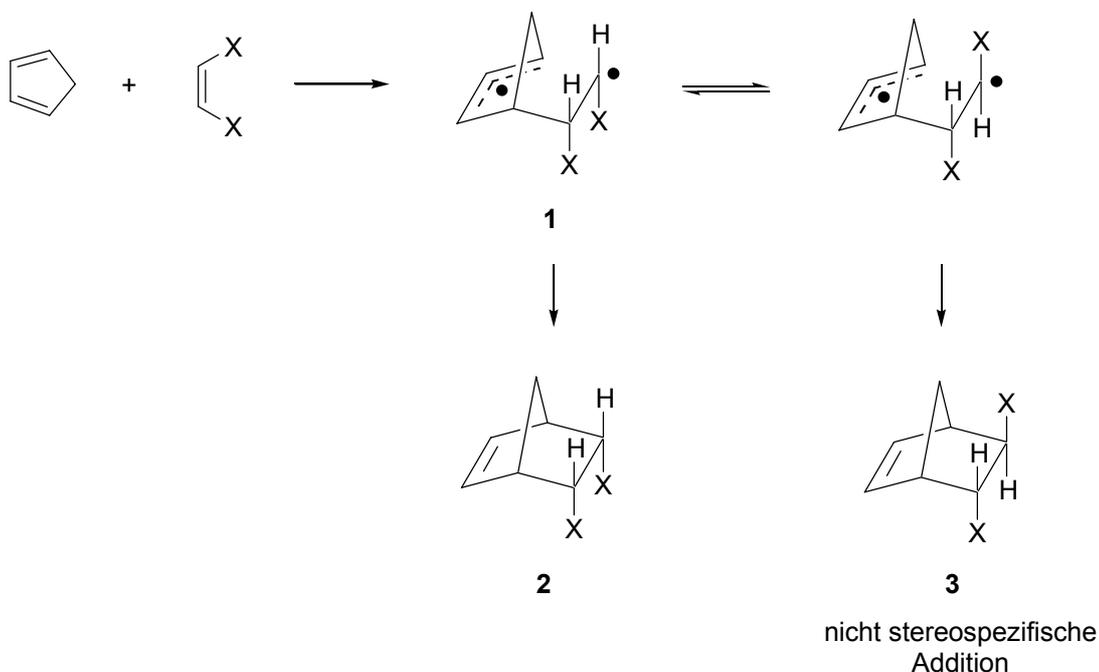
Die Diels-Alder-Reaktion stellt eine der wichtigsten Reaktionen zum Aufbau von Ringsystemen dar.^[3, 4] Dabei reagiert ein Alken, das Dienophil, mit einem Dien, dem Enophil, unter Ausbildung zweier neuer σ -Bindungen zu einem Cyclohexen. Unzählige Veröffentlichungen beschäftigen sich mit dem Mechanismus der Reaktion.^[3, 5] Geprägt wurde die Diskussion der letzten Jahrzehnte vor allem von den Woodward-Hoffmann-Regeln^[6], der FMO-Theorie^[7-9] und quantenchemischen Berechnungen. Zwei Mechanismen sind denkbar: Einerseits kann die Reaktion konzertiert (Weg A) oder unter Ausbildung eines Intermediates (Weg B) verlaufen. Auf dem Weg B würden zwei (oder mehr) Übergangszustände durchlaufen.



Schema 1-1: Verlauf der Diels-Alder-Reaktion.

Als Übergangszustand wird nach Eyring der Zustand mit maximaler freier Enthalpie G entlang des Reaktionspfades^[10] bezeichnet. Ein Intermediat kann diradikalischen oder zwitterionischen Charakter aufweisen. Im Fall des konzertierten Reaktionsverlaufs ist es denkbar, dass beide neuen Bindungen zu gleichen Teilen im Übergangszustand gebildet sind; dies wird als Synchronmechanismus bezeichnet.^[5] Ist hingegen die Bildung einer der beiden neuen Bindungen der anderen im Übergangszustand weit voraus, spricht man von einem asynchron konzertierten Mechanismus.

Verläuft die Diels-Alder-Reaktion stufenweise unter Ausbildung eines Intermediates **1**, kann entweder das Produkt **2** unter Konfigurationserhalt oder nach Rotation um eine CC-Bindung das Produkt **3** unter Konfigurationsumkehr gebildet werden (Schema 1-2). Beobachtet wird fast ausschließlich das stereospezifisch gebildete Produkt **2**. Dies schließt jedoch ein kurzlebiges Intermediat **1**, und damit den stufenweisen Prozessverlauf nicht aus. Ist die Lebensdauer von **1** kürzer als für eine Rotation um die CC-Bindung notwendig, entsteht ebenfalls ausschließlich das Produkt der suprafacialen-suprafacialen Addition.



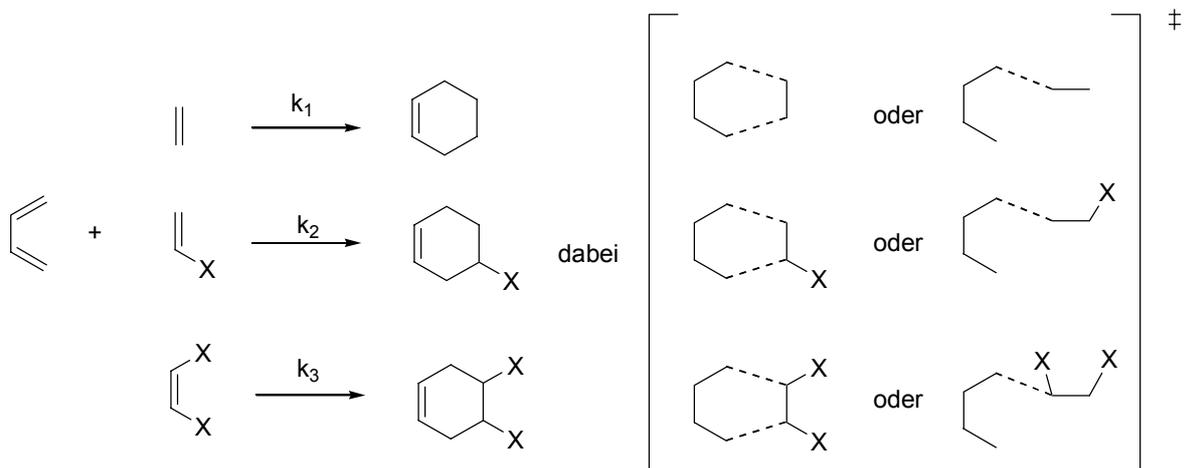
Schema 1-2: Stereospezifität der Diels-Alder-Reaktion.

Da das Studium der Stereo- (bzw. in einigen Fällen der Regiochemie) allein nicht ausreichend ist, um festzustellen, ob die Diels-Alder-Reaktion konzertiert oder stufenweise verläuft, wurden verschiedene andere Methoden angewendet, um ihren Verlauf aufzuklären. Hierzu zählen insbesondere kinetische Untersuchungen und quantenchemische Rechnungen. Exemplarisch sollen einige Arbeiten hier vorgestellt werden.

Ein von Dewar vorgeschlagenes Verfahren^[11, 12] setzt auf den Vergleich der Reaktionsgeschwindigkeiten eines Diens mit Ethen (k_1), mit monosubstituiertem Ethen (k_2) und mit 1,2-disubstituiertem Ethen (k_3) (Schema 1-3).

Nimmt man an, dass alle drei Reaktionen über einen symmetrischen Übergangszustand verlaufen, dann sollten der Einfluss der Substituenten X im disubstituierten und monosubstituierten Fall identisch sein. Das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten k_1/k_2 und k_2/k_3 sollte demnach gleich sein. Im Falle der konzertierten Reaktion ergibt sich Gl. 1.

$$k_2^{\text{konz}} = (k_1^{\text{konz}} \times k_3^{\text{konz}})^{1/2} \quad (1)$$



Schema 1-3: Reaktion eines Diens mit Ethen, sowie seinen mono- und disubstituierten Derivaten.

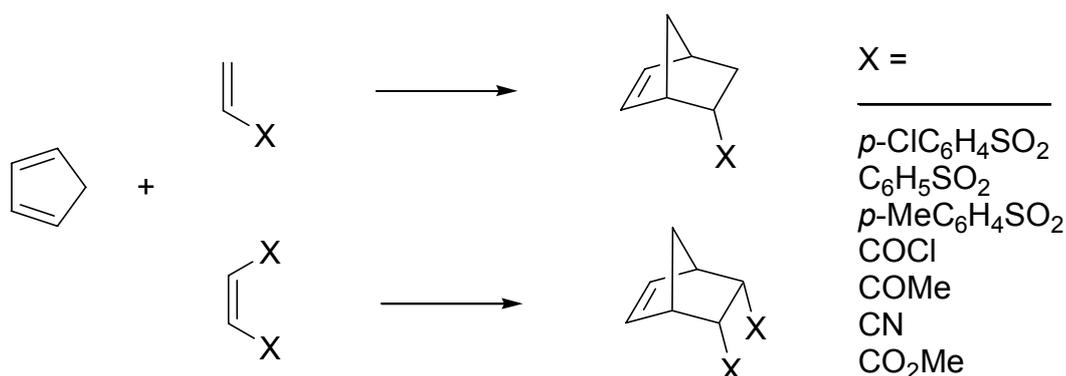
Unter der Voraussetzung, dass es sich um einen stufenweisen Prozess handelt, kann man annehmen, dass nur ein Substituent im disubstituierten Ethen zur

Stabilisierung des Übergangszustandes beiträgt. k_2 würde sich damit als arithmetisches Mittel aus k_1 und k_3 ergeben (Gl. 2).

$$k_2^{\text{step}} = (k_1^{\text{step}} + k_3^{\text{step}}) / 2 \quad (2)$$

Liegt der reale Übergangszustand zwischen beiden Extremfällen, sollte k_2 ebenfalls zwischen den beiden Extremfällen liegen. Wenngleich dieser Argumentationslinie häufig gefolgt wurde, erscheint doch ihre theoretische Grundlage zweifelhaft.

Beispielsweise wurde dieser Ansatz von A. Hancock et al.^[13] aufgegriffen. Die Autoren berichten von kinetischen Untersuchungen der Diels-Alder-Reaktionen von Cyclopentadien mit mono- und disubstituierten Ethenen.



Schema 1-4: Reaktion von Cyclopentadien mit mono- und disubstituierten Alkenen.

Die Geschwindigkeitskonstanten der Reaktionen von unsubstituiertem bzw. disubstituiertem Ethen mit Cyclopentadien ermöglichen die Vorhersage der Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion von monosubstituierten Ethen mit Cyclopentadien mit Gleichung 1 im Fall eines konzertierten Reaktionsverlaufs als auch mit Gleichung 2 im Falle eines stufenweisen Verlaufs. Der Vergleich dieser berechneten (k_2^{step} bzw. k_2^{konz}) mit der beobachteten Geschwindigkeitskonstante der Reaktion mit monosubstituiertem Ethen k_2^{obs}

gibt Aufschluss über die Asynchronizität (Degree of Asynchronicity: DASYN) der Reaktion. Diese wurde definiert als:

$$\text{DASYN} = (k_2^{\text{obs}} - k_2^{\text{konz}}) / (k_2^{\text{step}} - k_2^{\text{konz}}) \quad (3)$$

Aufgrund von großen DASYN Werten (insbesondere bei Verwendung von *cis*-disubstituierten Ethenen) favorisieren die Autoren einen konzertierten Verlauf. Das von Dewar vorgeschlagene Verfahren erscheint nur in speziellen Fällen anwendbar und ist aufgrund der Annahmen, die zu Gleichung 1 führen, fragwürdig.

Hinweise auf den Reaktionsverlauf werden auch aus kinetischen Isotopeneffekten erhalten. So wurden aufgrund von Konkurrenzexperimenten von d_0 -Isopren und 4,4- d_2 -Isopren mit verschiedenen Dienophilen (bzw. Konkurrenzexperimenten von 4,4- d_2 -Isopren und 1,1,4,4- d_4 -Isopren) die KIE d_0 -/4,4- d_2 -Isopren und d_0 -/1,1- d_2 -Isopren erhalten.^[14] Relativ geringe Unterschiede dieser KIE wurden von Gajewski et al. als Hinweis auf unsymmetrische, aber konzertierte Übergangszustände betrachtet.

Ein wichtiger Beitrag zum Mechanismus einer Reaktion kann auch durch Studium der Druckabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit erhalten werden. Entscheidende Größe ist das Aktivierungsvolumen.

$$\Delta V^\ddagger = -RT \delta \log k / \delta p \quad (\text{Gl. 4})$$

Man erwartet eine Beschleunigung der Reaktion durch höheren Druck, wenn der Übergangszustand (mit Solvens) der Reaktion kompakter im Vergleich zu den Reaktanten ist. Der umgekehrte Fall würde auftreten, wenn der Übergangszustand mehr Volumen benötigt als die Edukte. Das große negative Aktivierungsvolumen von -9 bis -40 cm³/mol^[15-18] der Diels-Alder-Reaktion steht im Einklang mit einem kompakten Übergangszustand, doch lässt sich die Frage nach der Konzertiertheit nicht beantworten.^[19]

Neben Untersuchungen der Stereochemie und Kinetik der Diels-Alder-Reaktionen nehmen Berechnungen der Übergangsstrukturen breiten Raum in der Literatur ein. Der Nutzen der quantenchemischen Berechnungen liegt weniger darin, absolute Geschwindigkeitskonstanten vorherzusagen, sondern in der Unterscheidung verschiedener Reaktionswege. Es soll hier nicht detailliert auf die Möglichkeiten und Methoden der Computerchemie eingegangen werden, stattdessen sei auf einige Lehrbücher verwiesen.^[20-22]

Ein großer Fortschritt für die Computerchemie kam in den letzten Jahren durch die Einführung der Hybridfunktionale durch Becke^[23, 24] zustande. Becke fand, dass sich die Genauigkeit der reinen Dichtefunktionaltheorie durch Beimischung von Hartree-Fock-Austausch zu Austauschfunktionalen verbessern lässt. Im Falle der vielfach verwendeten B3LYP Methode wurden drei Koeffizienten des Drei-Parameterfunktionals durch Anpassung an berechnete Atomisierungsenergien bestimmt. Streng genommen handelt es sich also um eine semiempirische Methode. Da B3LYP bereits mit kleinen Basissätzen gute Geometrien und Energien liefert, fand diese Methode weite Verbreitung. Auch Cycloadditionen wurden auf diese Weise untersucht.

So berichteten Houk et al. von der theoretischen Untersuchung der Reaktion von Ethen mit Cyclopentadien auf B3LYP/6-31G(d) Niveau^[25]: Während die Übergangsstruktur der konzertierten Reaktion eine Barriere von $22.4 \text{ kcal mol}^{-1}$ (gegenüber den getrennten Edukten) aufweist, werden für die beiden Übergangsstrukturen des energetisch niedrigsten stufenweisen Reaktionsverlaufs relative Energien von 34.4 bzw. $34.8 \text{ kcal mol}^{-1}$ erhalten. Die Differenz zwischen der größten Barriere für den stufenweisen Reaktionsverlauf (hier der Übergangszustand zwischen Intermediat und Produkt) und der Barriere der konzertierten Reaktion beträgt $12.4 \text{ kcal mol}^{-1}$ und wird von den Autoren als „energy of concert“ bezeichnet. Dieser Betrag gibt die Energiedifferenz an, um die die konzertierte Reaktion gegenüber der stufenweisen bevorzugt ist.

Gute Übereinstimmung von Theorie und Experiment werden insbesondere für gemessene und berechnete kinetische Isotopeneffekte berichtet.^[26-29] In einigen Fällen konnten experimentelle Befunde erst durch Berechnungen geklärt werden: Dies trifft beispielsweise für ein kurzlebiges Intermediat der Masse 66 u zu, das bei der Untersuchung der Retro-Diels-Alder-Reaktion von Norbornen und Norbornadien mit femtosekunden-aufgelöster Massenspektroskopie beobachtet wurde.^[30, 31]

Während die meisten Untersuchungen für die Diels-Alder-Reaktion von nichtfunktionalisierten Dienophilen mit Dienen auf einen konzertierten Reaktionsverlauf hinweisen, ist der Mechanismus für akzeptorsubstituierte Dienophile weniger klar. Bei Anwesenheit von elektronenziehenden funktionellen Gruppen (Z-Gruppen) im Dienophil beobachtet man meist eine Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit.^[7]

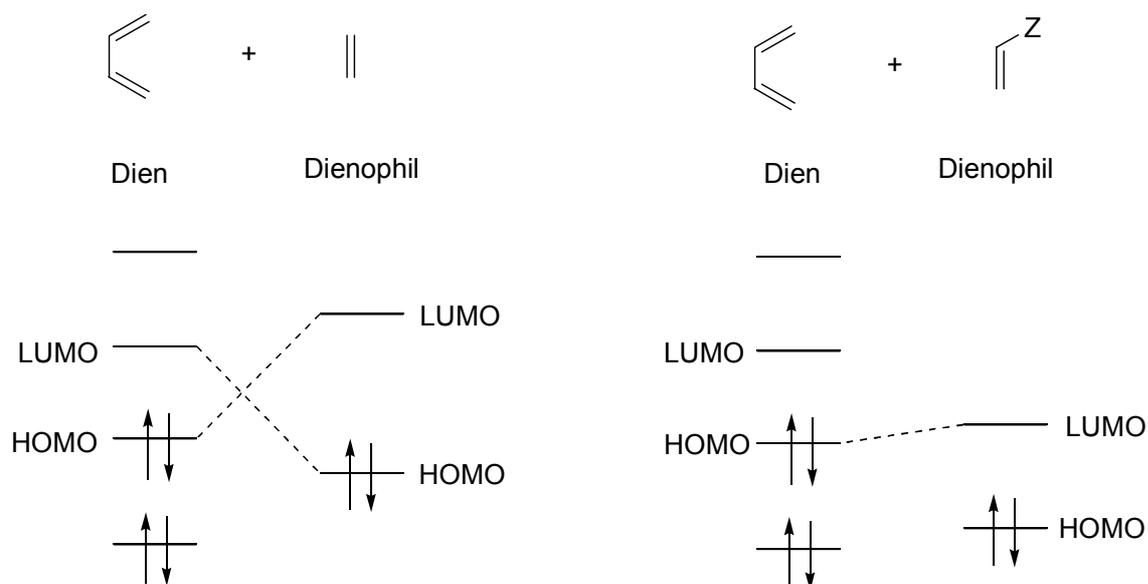


Abbildung 1-1: HOMO-LUMO Wechselwirkung von Dien und Dienophil - ungestörter und gestörter Fall.

Lewis-Säuren wie Zinkchlorid, Aluminiumtrichlorid oder Dimethylaluminiumchlorid katalysieren die Diels-Alder-Reaktionen Carbonyl-substituierter Dienophile und führen zu größerer *endo*-Selektivität. Die Beschleunigung der Reaktion wird darauf zurückgeführt, dass Lewis-Säuren mit

Carbonylsauerstoffatomen Komplexe bilden. Dies erhöht den elektronenziehenden Effekt der Substituenten.

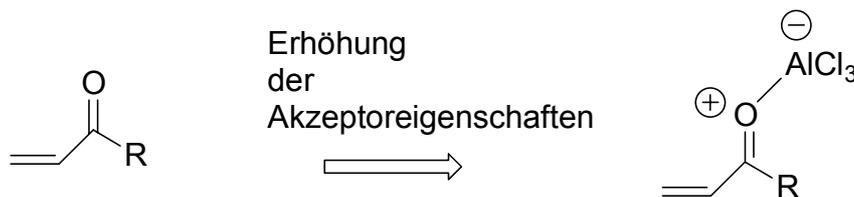


Abbildung 1-2: Lewis-Säure-Komplex von α,β -ungesättigten Carbonylverbindungen.

Die Grenzorbital-Methode^[7, 9, 32] erklärt diese Beschleunigung der katalysierten gegenüber der unkatalysierten Reaktion mit einer kleineren Energiedifferenz zwischen dem HOMO des Diens und dem LUMO des Dienophils.

1973 stellte Houk fest,^[33] dass die Grenzorbitale von protoniertem Acrolein denen „eines Allylkations gemischt mit einem freien Elektronenpaar am Sauerstoff entsprechen“.

Betrachtet man eine Resonanzstruktur des Allylkations (Abbildung 1-3), so stellt es ein Alken mit benachbartem Superakzeptor dar.^[34] Insofern entspricht das Allylkation dem Extremfall eines besonders polaren Dienophils.

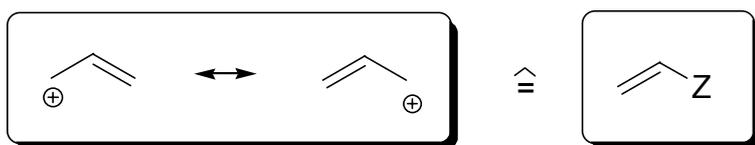
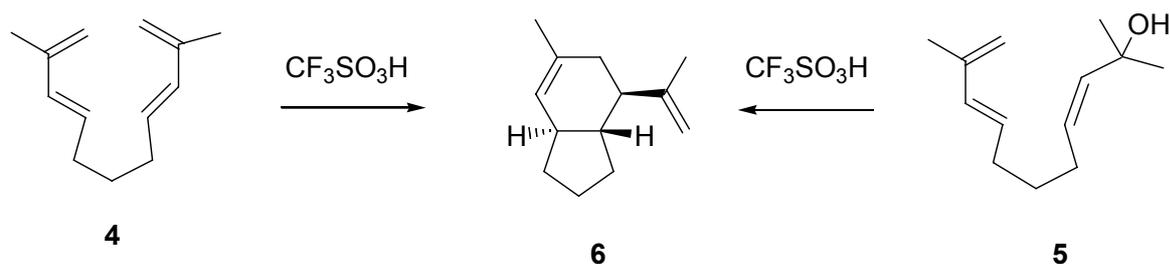


Abbildung 1-3: Resonanzstruktur des Allylkations.

Gassman und Singleton^[35] untersuchten intramolekulare Diels-Alder-Reaktionen, von denen bekannt war, dass sie von Amin-Radikalkationen^[36-38] oder von Säure^[39-41] katalysiert werden. Diese Beobachtungen gaben Anlass zu weiteren Studien der säurekatalysierten Reaktion. Ausgehend vom Tetraen **4** bzw. vom Allylalkohol **5** erhielten Gassman und Singleton^[42] jeweils das Produkt **6** in Ausbeuten von 88 % bzw. 77 %.



Schema 1-5: Ionische Diels-Alder-Reaktion.

Aufgrund verschiedener Produktstudien^[34, 43] nehmen die Autoren eine stufenweise Bildung der Cycloadditionsprodukte an.

Zur Aufklärung des Mechanismus kationischer Cycloadditionen bietet sich eine von Mayr entwickelte Methode an. Wie Mayr *et al.* für eine Vielzahl von Elektrophil-Nucleophil-Reaktionen zeigen konnten, lassen sich aus kinetischen Daten Elektrophilieparameter E und Nucleophilie-Parameter (N und s) definieren, die eine quantitative Beurteilung des Reaktionsvermögens erlauben.^[44-46]

Bei bekannten Werten von s , N und E ist anhand von Gleichung 5 eine Vorhersage der Geschwindigkeitskonstante der Reaktion bei Raumtemperatur möglich.

$$\lg k(20\text{ °C}) = s(N + E) \quad (5)$$

s = nucleophilspezifischer Steigungsparameter

N = Nucleophilieparameter

E = Elektrophilieparameter

Die bisher untersuchten Elektrophile decken einen Reaktivitätsbereich von nahezu 30 Größenordnungen ab. Einen ebensolchen Reaktivitätsbereich umfassen die bisher untersuchten Nucleophile, wie zum Beispiel Arene, Alkene, Silylenoether, Allylsilane, Enamine und Hydridendonoren sowie verschiedene

Anionen. Kürzlich konnte gezeigt werden, dass Benzhydrylkationen als Referenzelektrophile die Bestimmung von neuen s , N -Parametern erleichtern.^[1] Dabei wurden aus den Geschwindigkeitskonstanten der Reaktionen von 23 Referenzelektrophilen mit 38 Referenznucleophilen mit Hilfe der Methode des „least squares fit“ E -, s - und N -Parameter bestimmt; (Als Bezugspunkte wurden dabei der Elektrophilieparameter des Dianisylmethylum-Ions mit $E = 0$ und der nucleophilspezifische Steigungsparameter von 2-Methyl-1-penten mit $s = 1$ gewählt). Die Elektrophile und Nucleophile, deren Parameter auf diese Weise bestimmt wurden, werden als Referenz-Elektrophile bzw. Referenz-Nucleophile bezeichnet. E bzw. s und N dieser Systeme sollen nicht mehr verändert werden.

Gleichung 5 ermöglicht bei Kenntnis von E bzw. N und s -Parameter die Berechnung einer Geschwindigkeitskonstanten für den Fall, dass im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Reaktion nur eine neue σ -Bindung geknüpft wird (Weg A, Abbildung 1-4). Eine Mehrzentrenreaktion (Weg B) tritt dann ein, wenn deren Übergangszustand günstiger als der der alternativen stufenweisen Reaktion (Weg A) ist, was sich durch eine höhere Reaktionsgeschwindigkeit bemerkbar macht.

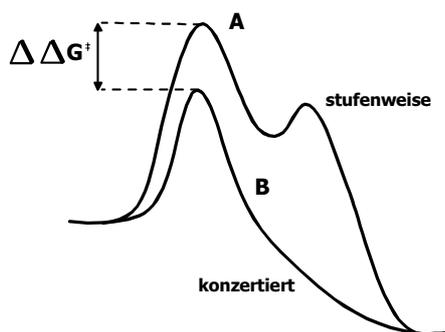
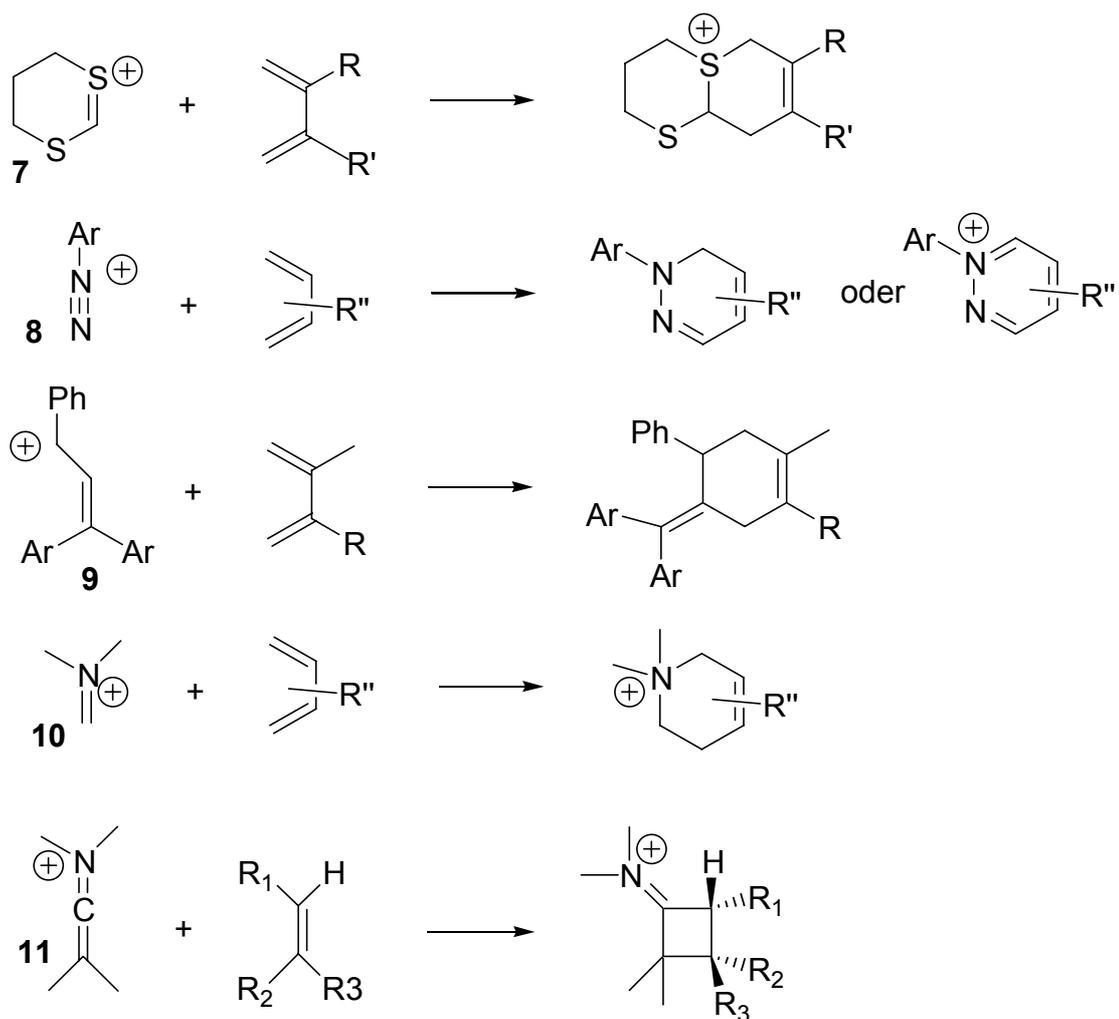


Abbildung 1-4: Energieprofile des stufenweisen und konzertierten Reaktionsverlaufs einer Cycloaddition.

Ist der unbekannte Reaktionsverlauf einer $[2^++4]$ -Cycloaddition kinetisch verfolgbar ($\Rightarrow k_{\text{exp}}$) und sind E , s , N der beteiligten Reaktanten bekannt ($\Rightarrow k_{\text{ber}}$), kann mit Gleichung (6) der energetische Vorzug der konzertierten gegenüber der stufenweisen Reaktion ermittelt werden: man erhält die „Free Enthalpy of Concert“:

$$\Delta\Delta G_{\text{concert}} = RT \ln(k_{\text{exp}}/k_{\text{ber}}) = RT \ln(k_{\text{conc}}/k_{\text{step}}) \quad (6)$$

Diese Methode wurde bereits mehrfach zur Untersuchung von Ionen-Molekül-Reaktionen angewendet. Dabei fanden J. Henninger bzw M. Hartnagel sowie C. Fichtner, dass die Übergangszustände der $[2^++4]$ -Cycloadditionen von 1,3-Dithian-2-ylum-Ionen **7**, von Arendiazonium-Ionen **8** sowie von 1,1,3-Triarylallylkationen **9** mit 1,3-Dienen nicht bzw. nur wenig von der gleichzeitigen Ausbildung mehrerer Bindungen profitieren.^[47-49] Hingegen fand A. Ofial beim gleichen Reaktionstyp des *N,N*-Dimethylmethylenammonium-Ions (**10**) mit 1,3-Dienen eine free enthalpy of concert von bis zu $6.5 \text{ kcal mol}^{-1}$.^[50] Noch größere Werte der free enthalpy of concert bis zu 10 kcal mol^{-1} wurden von T. Siegmund bei der Untersuchung der $[2+2]$ -Cycloadditionen von Keteniminiumionen **11** mit Alkenen beobachtet.^[51]



Schema 1-6: Ionen-Molekül-Cycloadditionen.

2 Carbokationenstabilitäten und Elektrophilieparameter E

2.1 Ausgangssituation

Die Bestimmung des E -Parameters eines Elektrophils erfolgt üblicherweise durch Messung der Reaktionsgeschwindigkeit mit mindestens drei Basissatznucleophilen mit bekannten s - und N -Werten. Nach Einsetzen in Gleichung 5 ergibt sich E als Mittelwert der drei (oder mehr) Werte. Ist eine solche Bestimmung des E -Parameters nicht möglich, weil beispielsweise keine geeigneten Nucleophile zu Verfügung stehen, kann eine Abschätzung über andere mit der Elektrophilie verknüpfte Größen hilfreich sein.

Bisher sind Korrelationen zwischen dem Elektrophilieparameter E und pK_{R^+} Werten, Gleichgewichtskonstanten, Reduktionspotentialen und Solvolysengeschwindigkeiten bekannt.^[45] Daneben fand M. Patz eine Korrelation des E -Parameters mit berechneten Methylanion-Affinitäten auf AM1 Niveau.^[45]

Grundsätzlich sollte es möglich sein, aufgrund von quantenchemischen Berechnungen der Übergangszustände direkt Reaktionsgeschwindigkeiten vorherzusagen. Dies setzt einerseits das Auffinden der Übergangszustandsgeometrie und andererseits die exakte Berechnung der Totalenergie voraus. Selbst unter der Annahme, dass ersteres mit vertretbarer Genauigkeit bei Verwendung von Hybriddichtefunktional- oder Møller Plesset Störungstheorie mit mittleren Basissätzen bis zu einer Systemgröße von 30 Nichtwasserstoffatomen geleistet werden kann, verbleibt immer noch die exakte Berechnung der Totalenergie. Es ist nicht klar, ob bei Nutzung von neueren Extrapolationsmethoden wie der Gaussian-3 (G3) Methode^[52] oder der CBS-QB3 Methode,^[53] welche die Zahl der Nichtwasserstoffatome bereits deutlich einschränken, auch für Übergangsstrukturen die Totalenergie mit ausreichender Genauigkeit berechnet werden kann. Weiterhin ist, abgesehen von der exakten Berechnung der Totalenergien, auch eine Berücksichtigung der Schwingungen, Rotationen und der Translation bei Raumtemperatur notwendig. Erschwerend kommt hinzu, dass die weitaus meisten chemischen Reaktionen in Lösung und nicht in der Gasphase durchgeführt werden, so dass beim Vergleich

berechneter und experimenteller Aktivierungsenergien auch der Lösungsmiteleinfluss beachtet werden muss. Übliche Analysen nehmen des weiteren an, dass die Position des Übergangszustandes (Maximum der freien Enthalpie^[54, 55]), an der Position des Maximums der Totalenergie liegt. Dies ist jedoch nicht generell der Fall. Insbesondere bei Reaktionen ohne enthalpische Barriere wird eine Behandlung nach VTST (Variational Transition State Theory) notwendig werden.^[56] Alternativ zur Steigerung des Aufwandes an Computerzeit kann auch versucht werden, leichter zugängliche Größen von Grundzuständen zu ermitteln, die mit der Reaktivität korrelieren. Im Falle geladener Elektrophile kommen hierfür LUMO-Energien oder die Ladungskonzentration^[57] am Reaktivitätszentrum in Frage. Ein anderer Zugang ergibt sich durch Lineare Freie Enthalpie-Beziehungen, z.B. Geschwindigkeits/Geschwindigkeits-Korrelationen. Trägt man beispielsweise $\lg k$ einer bestimmten Reaktionsserie gegen die Elektrophilie (z.B. durch eine Referenzreaktion definiert) auf, so erhält man für das jeweilige Nucleophil eine nahezu lineare Korrelationskurve, die sich oberhalb von $\lg k = 7$ krümmt und sich asymptotisch der Diffusionsgrenze ($2-4 \times 10^9 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$) annähert.^[58]

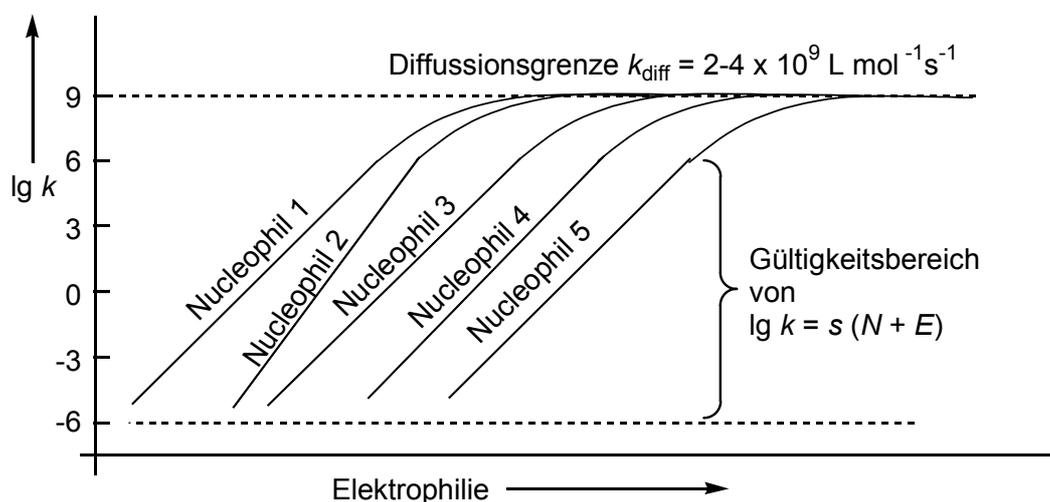


Abbildung 2-1: Schematische Darstellung der Linearen-Freien-Enthalpiebeziehung nach Gleichung 5.

Um Ursachen für die durch Gleichung 5 beschriebenen linearen freien Energiebeziehungen zu finden, wurden quantenchemische Berechnungen der Lewis-Aciditäten verschieden substituierter Benzhydrylkationen durchgeführt.

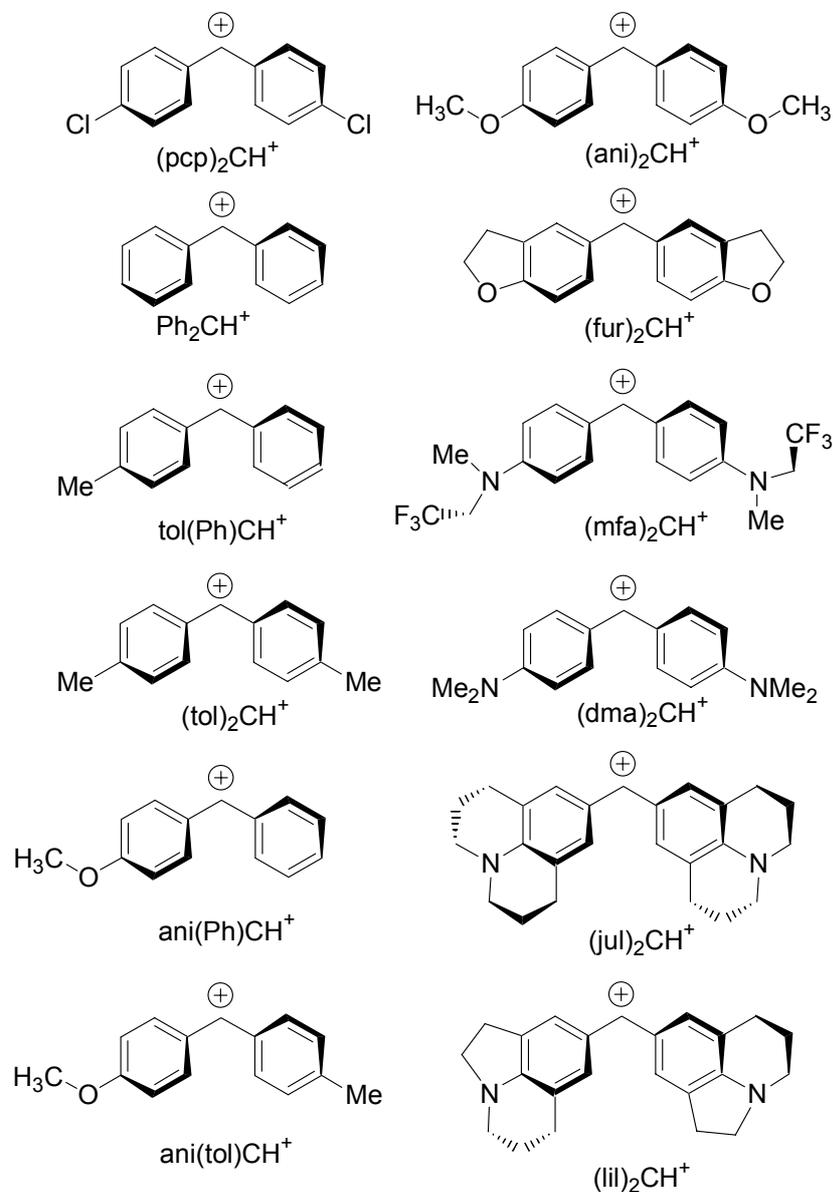


Abbildung 2-2: Zwölf Benzhydrylkationen; abgebildet ist jeweils das optimierte Konformere.

In Serien verwandter Reaktionen findet man im allgemeinen, dass die jeweils exothermere Reaktion schneller verläuft. (Bell-Evans-Polanyi Prinzip).^[59] Die Hammond-Leffler Beziehung^[60] (Gl. 7) beschreibt den Zusammenhang zwischen

strukturellen Effekten und deren Auswirkung auf Geschwindigkeits- und Gleichgewichtskonstanten.

$$\delta\Delta G^\ddagger = \alpha\delta\Delta G^\circ \quad (7)$$

In Übereinstimmung mit dieser Beziehung wurde gefunden, dass der E -Parameter verschiedener Carbeniumionen mit auf AM1 Niveau berechneten Methylanion-Affinitäten (Gl. 8) korreliert.^[45] Vergleichbare Berechnungen auf MP2/6-31G(d)//HF/6-31G(d) Niveau werden von Würthwein berichtet.^[61]



Auf AM1-Niveau berechnete Methylanion-Affinitäten erwiesen sich aber als unbrauchbar, um den Einfluss neuer Substituenten an Diarylmethyliumionen auf die Reaktivität richtig vorherzusagen. So konnten die mit AM1 berechneten Methylanion-Affinitäten nicht verwendet werden, um systematisch Diarylmethyliumionen mit einer gewünschten Elektrophilie zu synthetisieren. Beispielsweise sollte aufgrund der AM1 Methylanion-Affinität das Bisilolidyl Carbeniumion $(\text{lil})_2\text{CH}^+$ (Abbildung 2-3 und Tabelle 2-1) um zwei Größenordnungen elektrophiler als das Bisjulolidyl Carbeniumion sein. Kinetische Untersuchungen ergaben aber, dass $(\text{lil})_2\text{CH}^+$ weniger elektrophil als $(\text{jul})_2\text{CH}^+$ ist. Analoges gilt für die Elektrophilie von $(\text{ani})_2\text{CH}^+$ und $(\text{fur})_2\text{CH}^+$. Auch hier würde man aufgrund der berechneten AM1-Methylanion-Affinitäten eine falsche Einordnung der elektrophilen Reaktivität vornehmen.

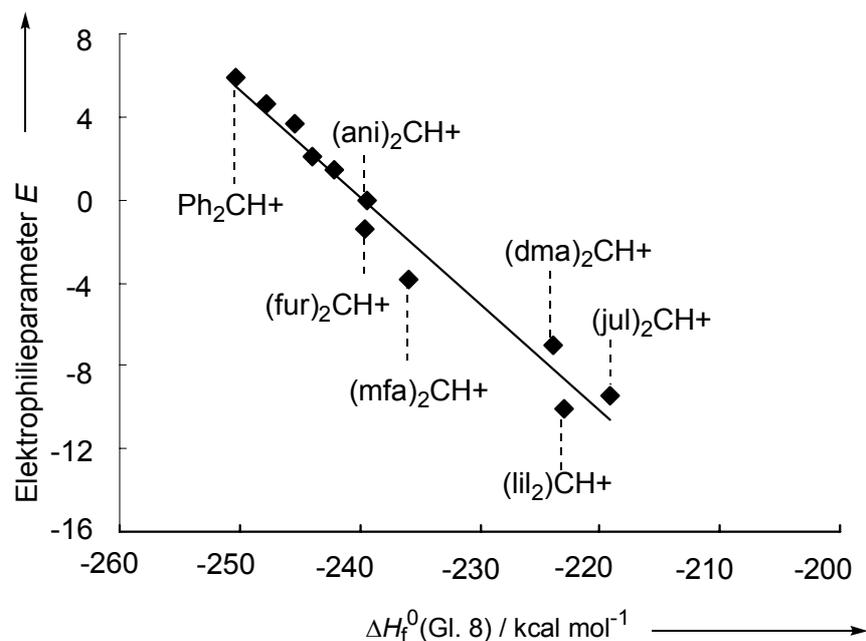


Abbildung 2-3: Korrelation zwischen den Elektrophilie-Parametern E verschiedener Benzhydrylkationen und den auf AM1 Niveau berechneten Methylanion-Affinitäten. $E = -0.5157 \Delta H_f^0(\text{Gl. 8}) - 123.65$

Tabelle 2-1: Berechnete E - Parameter und Abweichung vom experimentellen Wert aufgrund berechneter Bildungsenthalpien (kcal mol^{-1} / AM1) von verschiedenen Benzhydrylkationen (Ar_2CH^+) und Diarylethanen (Ar_2CHCH_3)

Ar_2CH^+	E_{exp}	$E_{\text{calc}}^{\text{a}}$	ΔE^{b}
Ph_2CH^+	5.90	5.46	-0.44
$\text{tol}(\text{Ph})\text{CH}^+$	4.59	4.12	-0.47
$(\text{tol})_2\text{CH}^+$	3.63	2.92	-0.71
$\text{ani}(\text{Ph})\text{CH}^+$	2.11	2.17	0.06
$\text{ani}(\text{tol})\text{CH}^+$	1.48	1.19	-0.29
$(\text{ani})_2\text{CH}^+$	0.00	-0.21	-0.21
$(\text{fur})_2\text{CH}^+$	-1.36	-0.14	1.22
$(\text{mfa})_2\text{CH}^+$	-3.85	-2.00	1.85
$(\text{dma})_2\text{CH}^+$	-7.02	-8.22	-1.20
$(\text{jul})_2\text{CH}^+$	-9.45	-10.62	-1.17
$(\text{lil})_2\text{CH}^+$	-10.04	-8.68	1.36

^a $E_{\text{calc}} = -0.5157 \Delta H_f^0(\text{Gl. 8}) - 123.65$

^b $\Delta E = (E_{\text{calc}} - E_{\text{exp}})$

2.2 Vorgehensweise

Alle Berechnungen wurden mit dem Programmpaket Gaussian 98^[62] durchgeführt. Die Strukturoptimierung wurde auf B3LYP^[24, 63] - Niveau mit dem 6-31G(d,p) Basissatz^[64] durchgeführt. Anzumerken ist, dass die verwendeten Funktionale der B3LYP-Methode in Gaussian nicht den von Becke vorgeschlagenen entsprechen (Becke - lokaler Austausch: LDA-Funktional, semilokaler Austausch: Becke88-Funktional B88, Korrelationsbeitrag: Perdew-Funktional P86 // Gaussian - lokaler Austausch: VWN3-Funktional, Korrelationsbeitrag: LYP-Funktional). Alle angegebenen Daten beziehen sich auf die B3LYP-Methode in Gaussian.

Die B3LYP Frequenzen wurden unskaliert zur Berechnungen von Nullpunktsschwingungsenergien herangezogen. Energien mit B3LYP/6-311++G(3df,2pd) beinhalten, wenn nicht anders erwähnt, die Nullpunktsschwingungsenergie auf B3LYP/6-31G(d,p) Niveau.

Alle Konformere bezüglich der CO-Bindung wurden im Falle des Bis(*p*-methoxyphenyl)methylium-Ion ((*ani*)₂CH⁺, Abbildung 2-4) und des Bis(2,3-dihydrobenzofuran-5-yl)methylium-Ions ((*fur*)₂CH⁺, Abbildung 2-5) berechnet. Bei Anwesenheit von Methylgruppen wurde immer von „staggered“ Konformationen ausgegangen. Abbildung 2-4 und 2-5 zeigen die verschiedenen Konformere und deren relative Energien (E_0). Da die sehr kleinen Energiedifferenzen keine signifikante Auswirkung auf die Fragestellung besitzen, wurde vom jeweils energieärmsten Konformer (E_0 fett gedruckt) ausgegangen. Im Falle der anderen Carbeniumionen wurden die in Abbildung 2-2 gezeichneten Konformere untersucht.

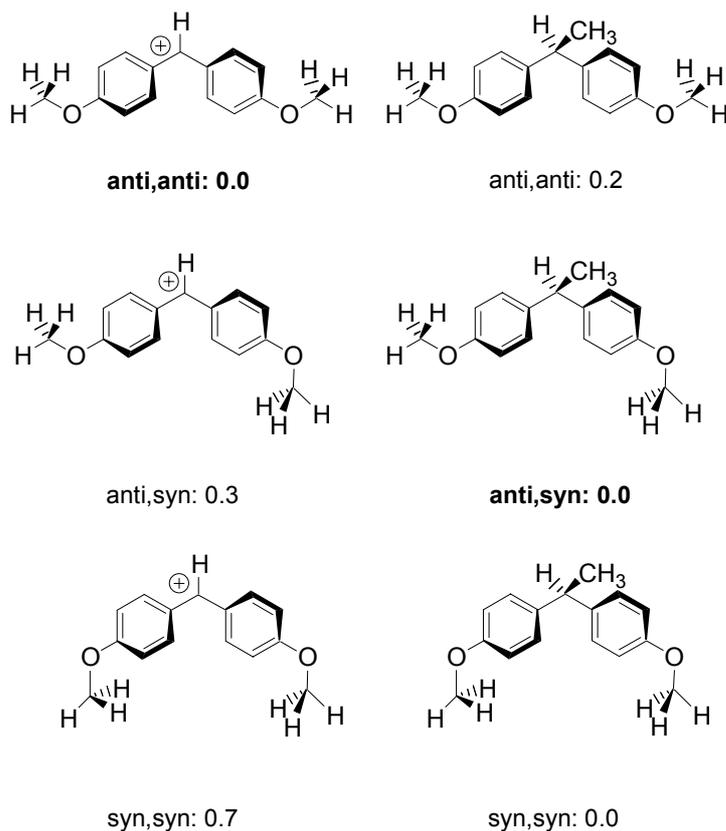


Abbildung 2-4: Relative Energien ($E_0/\text{kcal mol}^{-1}$) der verschiedenen Konformere des Bis(4-methoxyphenyl) substituierten Carbeniumions und 1,1-Bis(4-methoxyphenyl)ethan.

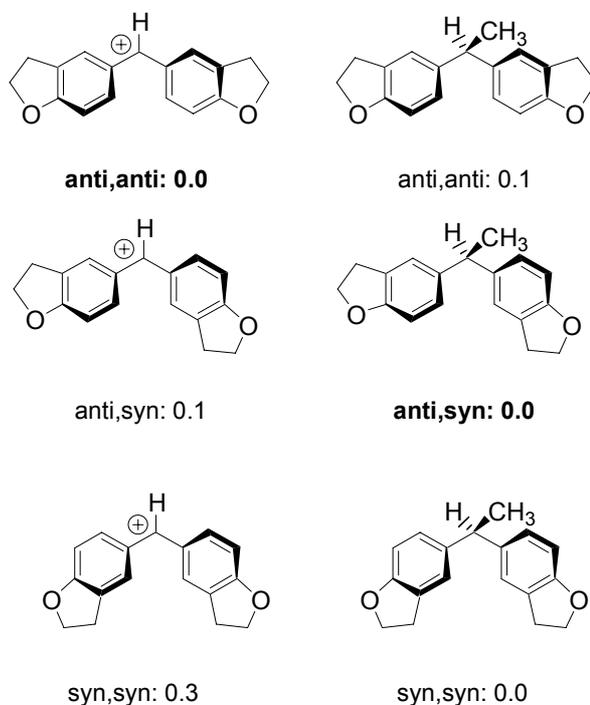


Abbildung 2-5: Relative Energien ($E_0/\text{kcal mol}^{-1}$) der verschiedenen Konformere des Bis-(2,3-dihydrobenzofuran-5-yl) substituierten Carbeniumions und des Methylierungsproduktes.

Der Einfluss des Basissatzes auf die Methylanion-Affinitäten (ΔE_{tot} , Gl. 8) wurde für fünf verschiedene Benzhydrylkationen mit B3LYP/6-31(d,p), B3LYP/6-311++G(d,p), und B3LYP/6-311++(3df,2pd) untersucht. Ersetzt man E_{tot} B3LYP/6-31(d,p) durch E_{tot} B3LYP/6-311++G(d,p), so ändert sich ΔE_{tot} aller Systeme deutlich. Eine weitere Vergrößerung des Basissatzes [B3LYP/6-311++G(3df,2pd)] führte für Phenyl-, Toly-, Anisyl- und Dimethylaminophenyl-substituierten Carbeniumionen zu nahezu den gleichen Resultaten wie die Verwendung von B3LYP/6-311++G(d,p).

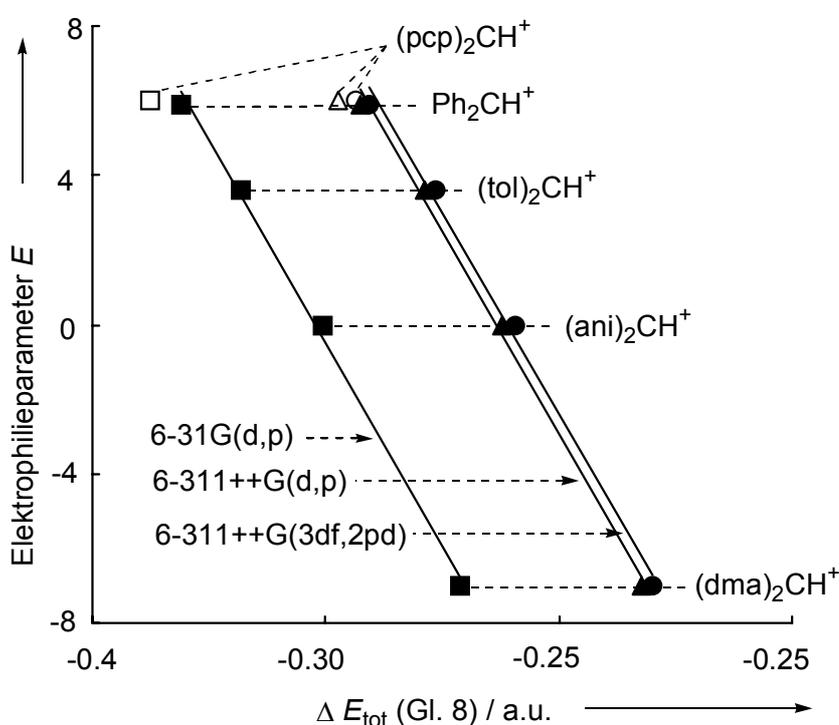


Abbildung 2-6: Korrelation zwischen experimentellem E -Parameter und berechneter Methylanion-Affinität [$\Delta E_{\text{tot}} = E_{\text{tot}}(\text{Ar}_2\text{CH}-\text{CH}_3) - (E_{\text{tot}}(\text{Ar}_2\text{CH}^+) - E_{\text{tot}}(\text{CH}_3^-))$] fünf verschiedener Benzhydrylkationen auf B3LYP/6-311++G(3df,2pd)//B3LYP/6-31G(d,p) [$E = 215.38 \Delta E_{\text{tot}}(\text{Gl.8}) - 67.01$, $r^2 = 0.994$], B3LYP/6-311++G(d,p)//B3LYP/6-31G(d,p) [$E = 216.58 \Delta E_{\text{tot}}(\text{Gl.8}) - 67.92$, $r^2 = 0.996$], und B3LYP/6-31G(d,p)//B3LYP/6-31G(d,p) [$E = 216.94 \Delta E_{\text{tot}}(\text{Gl.8}) - 76.45$, $r^2 = 0.996$] Niveau. Das p -Chlor-substituierte System wurde nicht zur Berechnung der Korrelationslinien herangezogen.

Der Abstand des Bis(p -chlorophenyl)carbenium Ions $(\text{pcp})\text{CH}^+$ von der Ausgleichsgerade in Abbildung 2-6 nimmt mit größer werdendem Basissatz ab.

Trotzdem ist die Abweichung des Bis(*p*-chlorophenyl)carbenium Ions selbst bei Verwendung der 6-311++G(3df,2pd)-Basis erheblich.

Diese Abweichung ist möglicherweise auf einen Fehler im experimentellen E -Parameter zurückzuführen, welcher größtenteils auf Geschwindigkeitskonstanten im Bereich von $10^7 < k < 10^8 \text{ L mol}^{-1}\text{s}^{-1}$ basiert, dem Bereich in dem die Gültigkeit von Gleichung 5 verlassen wird. Aufgrund von Solvolyskonstanten in Ethanol^[65] würde man eine höhere Reaktivität für das Bis(*p*-chlorophenyl)carbenium Ion (verglichen mit Ph_2CH^+) erwarten. Gleiches gilt für die Extrapolation aus $\text{p}K_{\text{R}^+}$ Werten^[66], die ebenfalls eine größere Elektrophilie des Bis(*p*-chlorophenyl)carbenium Ions (verglichen mit Ph_2CH^+) erwarten lässt, wie Tabelle 2-2 zeigt.

Tabelle 2-2: Ethanolysengeschwindigkeiten der Reaktion von Diarylmethylchloriden (25 °C), $\text{p}K_{\text{R}^+}$ der Benzhydrylkationen und daraus berechneter E -Parameter, berechneter E -Parameter mit Gl. 8.

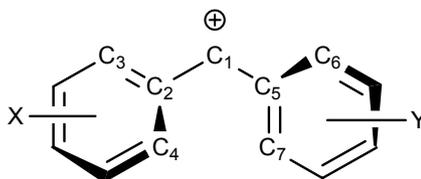
Benzhydryl	$\lg k_1$	$\text{p}K_{\text{R}^+}$	$E = -0.635 \text{ p}K_{\text{R}^+} - 2.78$	$E_{\text{calc}}(\text{Gl. 8})$
Ph_2CH^+	-4.271	-13.3	5.67	6.38
(pcp) ₂ CH ⁺	-5.093	-13.96	6.08	7.03

2.3 Struktur und Reaktivität der Benzhydrylkationen

Die Struktur der zwölf Benzhydrylkationen wurde auf B3LYP/6-31(d,p) Niveau optimiert. Ausgewählte Geometrieparameter, Bindungslängen und Diederwinkel, die sich auf das Carbenium-Zentrum beziehen, sind in Tabelle 2-3 zusammen mit den experimentellen E -Parametern dargestellt. Eine einfache Mesomeriebetrachtung lässt erwarten, dass die Bindungslängen C_1C_2 und C_1C_5 mit zunehmender Donorstärke der Substituenten abnehmen. In Übereinstimmung hiermit findet man eine geringfügige Abnahme der Bindungslänge zwischen kationischem Zentrum und Arylring. Die Abnahme des Elektrophilieparameters von $E = 6.02$ zu $E = -3.85$ ist mit einer Verkürzung der mittleren Bindungslänge von 1.417 \AA zu 1.411 \AA verbunden. Eine weitere

Verringerung der Elektrophilie führt hingegen nicht zu einer weiteren Verkürzung der entsprechenden Bindung. Im Falle des Bis-(lilolidyl)carbenium Ions wurde sogar eine längere Bindung als für das Bis-(dimethylamino) substituierte Benzhydrylium-Ion berechnet. (Abbildung 2-7). Im Falle der unsymmetrischen Benzhydrylium Ionen tol(Ph)CH^+ , ani(Ph)CH^+ und ani(tol)CH^+ tragen die mit dem stärkeren Donor substituierten Arylringe mehr zu einer Delokalisation der positiven Ladung bei, was sich in einer kürzen Bindungslänge C_1C_2 verglichen mit C_1C_5 (Tabelle 2-3) widerspiegelt.

Tabelle 2-3: Berechnete Bindungslängen und Diederwinkel der Benzhydrylkationen auf B3LYP/6-31(d,p) Niveau. Experimenteller E -Parameter der Benzhydrylkationen.



Ar_2CH^+	C_1C_2	C_1C_5	$(\text{C}_1\text{C}_2 + \text{C}_1\text{C}_5)/2$	$\text{C}_5\text{C}_1\text{C}_2\text{C}_4$	$\text{C}_2\text{C}_1\text{C}_5\text{C}_7$	E
$(\text{pcp})_2\text{CH}^+$	1.4155	1.4155	1.4155	16.9	17.0	6.02
Ph_2CH^+	1.4168	1.4168	1.4168	17.5	17.5	5.90
tol(Ph)CH^+ ^a	1.4108	1.4210	1.4159	15.6	18.4	4.59
$(\text{tol})_2\text{CH}^+$	1.4150	1.4150	1.4150	16.5	16.3	3.63
ani(Ph)CH^+ ^a	1.4019	1.4277	1.4148	13.1	20.2	2.11
ani(tol)CH^+ ^a	1.4059	1.4218	1.4138	13.7	18.1	1.48
$(\text{ani})_2\text{CH}^+$	1.4126	1.4126	1.4126	15.1	15.1	0.00
$(\text{fur})_2\text{CH}^+$	1.4129	1.4129	1.4129	17.1	17.1	-1.36
$(\text{mfa})_2\text{CH}^+$	1.4108	1.4109	1.4109	14.3	14.3	-3.85
$(\text{dma})_2\text{CH}^+$	1.4106	1.4106	1.4106	14.7	14.7	-7.02
$(\text{jul})_2\text{CH}^+$	1.4108	1.4108	1.4108	14.2	14.2	-9.45
$(\text{lil})_2\text{CH}^+$	1.4117	1.4115	1.4116	15.7	14.8	-10.04

^a Bei unsymmetrisch substituierten Benzhydrylkationen ist der X-substituierte Ring jeweils der linke Ring, und der Y-substituierte Ring jeweils der rechte in der Formel von Zeile 1 der Tabelle 2-3.

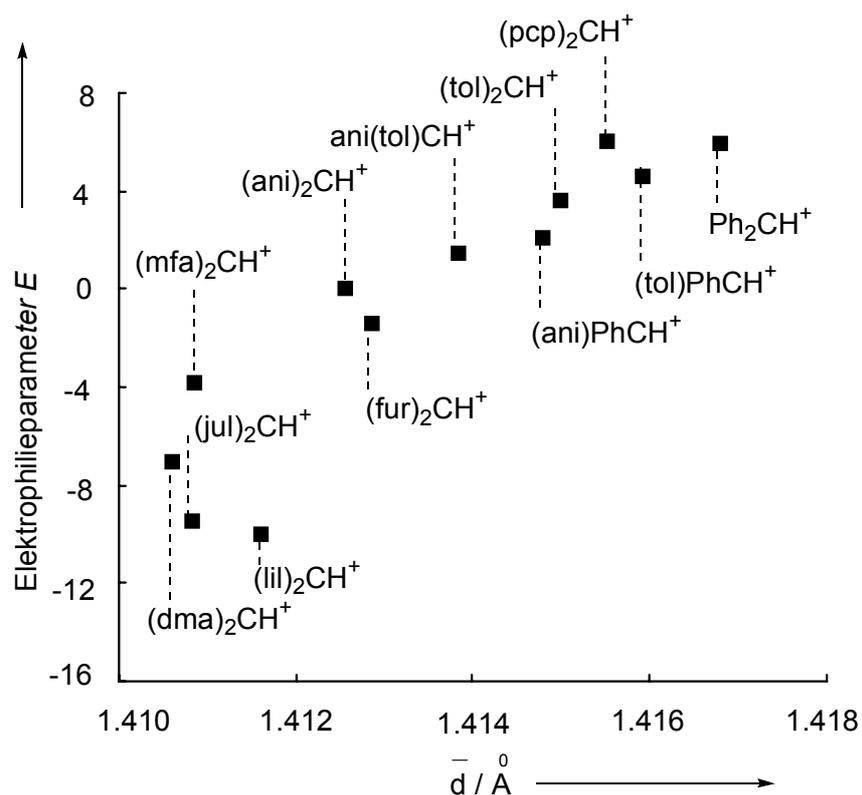


Abbildung 2-7: Korrelation zwischen berechneter mittlerer Bindungslänge $d = (C_1C_2 + C_1C_5)/2$ des Zentralatoms zum Bindungsatom des Arylrings und Elektrophilie-Parameter E der untersuchten Benzhydrylkationen.

Die berechneten Strukturen aller Benzhydrylium Ionen zeigen, dass die Arylringe gegeneinander zwischen 13° und 20° verdrillt sind (Tabelle 2-3). Ein Zusammenhang zwischen den Diederwinkeln und der Elektrophilie konnte nicht gefunden werden. In den unsymmetrischen Benzhydrylium Ionen $\text{tol}(\text{Ph})\text{CH}^+$, $\text{ani}(\text{Ph})\text{CH}^+$ und $\text{ani}(\text{tol})\text{CH}^+$ ist jeweils der Ring mit dem schwächeren Donor stärker aus der Ebene gedreht.

2.4 Korrelationen zwischen E -Parameter und Kationen Stabilitäten

Wie aus Abbildung 2-6 zu entnehmen ist zeigt die Korrelation der berechneten Methylanion-Affinitäten auf B3LYP/6-31G(d,p)-Niveau gegen experimentelle E -Parameter eine ausgezeichnete Linearität. Deshalb wurden bei den Berechnungen weiterer Benzhydrylssysteme keine Energieberechnungen mit

größeren Basissätzen, als dem zur Geometrieoptimierung verwendeten Basissatz 6-31G(d,p) durchgeführt. In Tabelle 2-4 sind die experimentellen sowie die aus der Korrelation mit Methylanion-Affinitäten berechneten E -Parametern aufgeführt.

Tabelle 2-4: ΔE_0 (Gl. 8) (kcal mol⁻¹) (B3LYP/6-31G(d,p)) und berechneter Elektrophilieparameter E sowie Abweichung des E -Parameters vom experimentellen Wert.

	ΔE_0 (Gl. 8) / kcal mol ⁻¹	$E_{\text{calc}}^{\text{a}}$	ΔE^{c}
(pcp) ₂ CH ⁺	-236.4	7.53	1.51
Ph ₂ CH ⁺	-232.5	6.16	0.26
tol(Ph)CH ⁺	-228.2	4.65	0.06
tol ₂ CH ⁺	-224.3	3.30	-0.33
ani(Ph)CH ⁺	-221.9	2.47	0.36
ani(tol)CH ⁺	-218.5	1.28	-0.20
(ani) ₂ CH ⁺	-213.5	-0.46	-0.46
(fur) ₂ CH ⁺	-210.5	-1.51	0.15
(mfa) ₂ CH ⁺	-204.6	-3.58	0.27
(dma) ₂ CH ⁺	-195.6	-6.73	0.29
(jul) ₂ CH ⁺	-187.7	-9.49	-0.04
(lil) ₂ CH ⁺	-185.9	-10.11	-0.07

^a Elektrophilieparameter nach Gleichung 9

$$^{\text{b}} \Delta E_{\text{calc}} = E_{\text{calc}} - E_{\text{exp}}$$

Abbildung 2-8 zeigt eine Auftragung der E -Parameter gegen die berechneten Methylanion-Affinitäten [ΔE_0 (Gl.8)] der zwölf Benzhydrylkationen. Dabei entspricht dem elektrophilen Reaktivitätsbereich von 16 Größenordnungen ein Betrag von 46.5 kcal mol⁻¹ für die Methylanion Affinitäten [ΔE_0 (Gl.8)] in der Gasphase. Die Ausgleichsgerade berücksichtigt nur 11 Benzhydrylkationen ((pcp)₂CH⁺ nicht einbezogen). Mit Gleichung 9 ist die Berechnung von

Elektrophilie-Parametern E aus berechneten Methylanion-Affinitäten ΔE_0 (in kcal mol⁻¹) mit einer Standardabweichung von ± 0.26 Einheiten in E möglich. Nur das bereits diskutierte (pcp)₂CH⁺ Kation ($\Delta E = 1.51$) und (ani)₂CH⁺ ($\Delta E = 0.46$) zeigen größere Abweichungen.

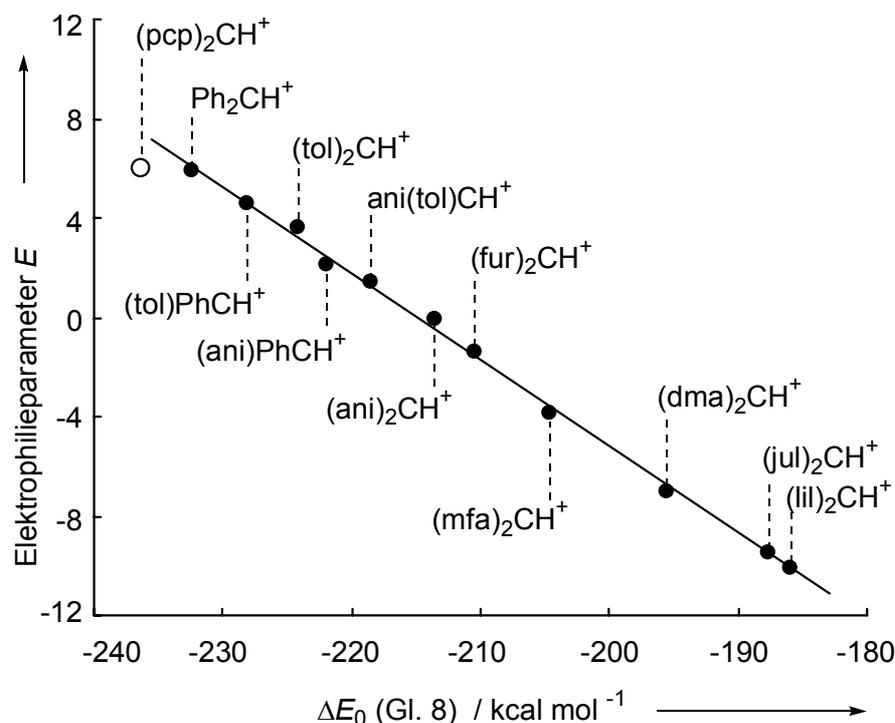


Abbildung 2-8 Korrelation zwischen den Elektrophilieparametern E verschiedener Benzhydrylkationen mit berechneten Methylanion Affinitäten [$\Delta E_0 = E_0(\text{Ar}_2\text{CH}-\text{CH}_3) - E_0(\text{Ar}_2\text{CH}^+) - E_0(\text{CH}_3^-)$] auf B3LYP/6-31G(d,p) Niveau ($r = 0.9976$).

$$E = -0.3496 \Delta E_0 (\text{Gl. 8}) - 75.11 \quad (9)$$

Aufgrund der geringen Standardabweichung bei der Korrelation des Elektrophilieparameters mit den berechneten Anionen-Affinitäten stellt sich die Frage nach der Anwendbarkeitsbreite dieser Korrelationen. Deshalb wurden von weiteren acht Carbokationen (drei Arylmethylmethylum-Ionen, drei Arylmethoxymethylum-Ionen, dem Tropylium-Ion sowie einem Iminium-Ion, Abbildung 2-9) die Methylanion-Affinitäten auf B3LYP/6-

311++G(3df,2pd)//B3LYP/6-31G(d,p) berechnet. Im Gegensatz zur Korrelation der Methylanionaffinitäten der Benzhydrylkationen mit den experimentellen E -Parametern (Abbildung 2-9) ergibt sich ein nur noch mäßiger Zusammenhang (Abbildung 2-9). Während man für die Arylmethylmethylium-Ionen und die Arylmethoxymethylium-Ionen aufgrund der Korrelation, verglichen mit den experimentellen, größere E -Parameter berechnen würde, erhält man für das 1,3-Dianisylallylkation eine Abweichung zu geringerer vorhergesagter Elektrophilie. Die Daten für das Tropylium- und das Dimethyliminiumion fallen sogar ganz aus dem Rahmen. Es fällt auf, dass Elektrophile mit geringeren Molmasse unterhalb der Korrelationsgeraden der Benzhydrylkationen in Abbildung 2-11 liegen, während das 1,3-Dianisylallylkation oberhalb der Korrelationsgeraden der Benzhydrylkationen liegt.

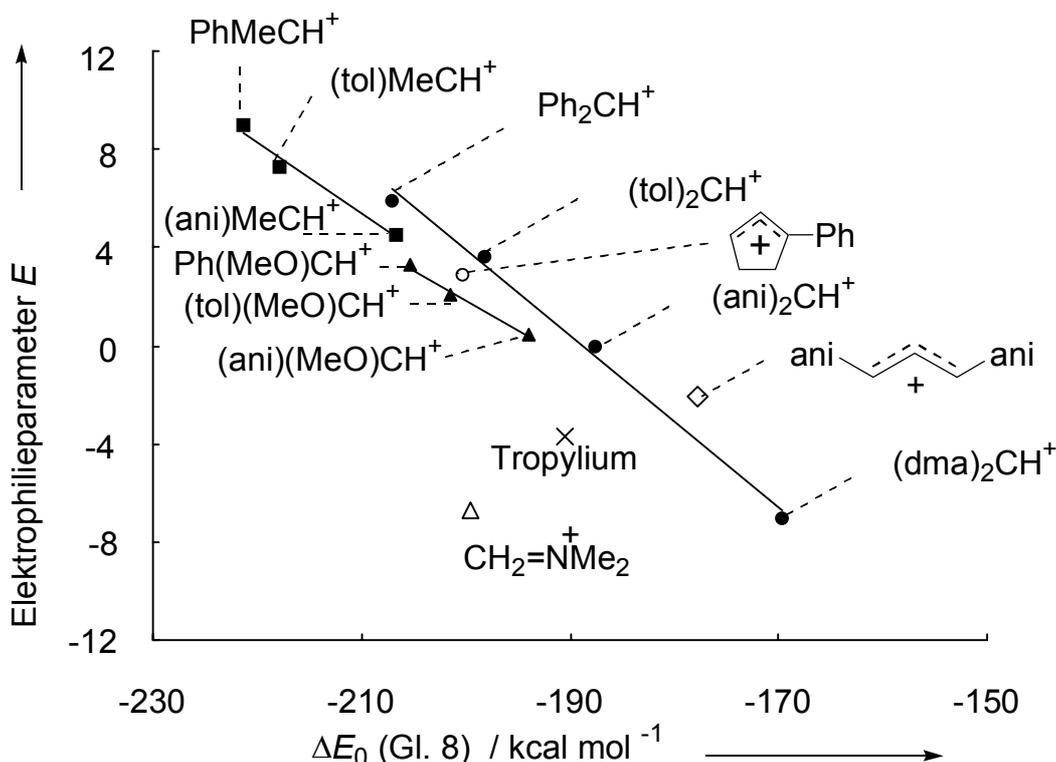


Abbildung 2-9: Korrelation zwischen Elektrophilieparameter E und berechneten Methyl-Anionenaffinitäten auf B3LYP/6-311++G(3df,2pd)//B3LYP/6-31G(d,p)-Niveau.

Da die Korrelation in Abbildung 2-9 eine Abhängigkeit der Methylanion-Affinität von der Atomzahl vermuten lässt, wurde anhand der Kationen $(\text{ani})\text{MeCH}^+$,

(tol)MeCH⁺, PhMeCH⁺, (ani)(OMe)CH⁺, (tol)(OMe)CH⁺, Ph(OMe)CH⁺ sowie den drei Benzhydrylkationen Ph₂CH⁺, (tol)₂CH⁺ und (ani)₂CH⁺ untersucht, ob der Basissatzsuperpositions-Fehler^[67] eine Rolle spielt. Dazu wurden jeweils vier weitere Berechnungen der Totalenergien der Kationen bzw. Anionen durchgeführt. Als Ausgangsstruktur diente jeweils das optimierte Methylierungsprodukt. Durch heterolytischen Bindungsbruch der CC-Bindung des Ethans erhält man ein verzerrtes Methylanion und ein verzerrtes Carbokation. Die Energien dieser verzerrten Strukturen wurden nun jeweils mit normaler Basis, als auch mit einem Basissatz, der durch zusätzliche Basisfunktionen an den Atompositionen des Restes gekennzeichnet ist, berechnet. Dabei wurden der Strukturteil des Kations bzw. des Anions ohne Anwesenheit von Atomen des jeweilig anderen Strukturteils, aber mit Basisfunktionen an diesen Stellen berechnet.

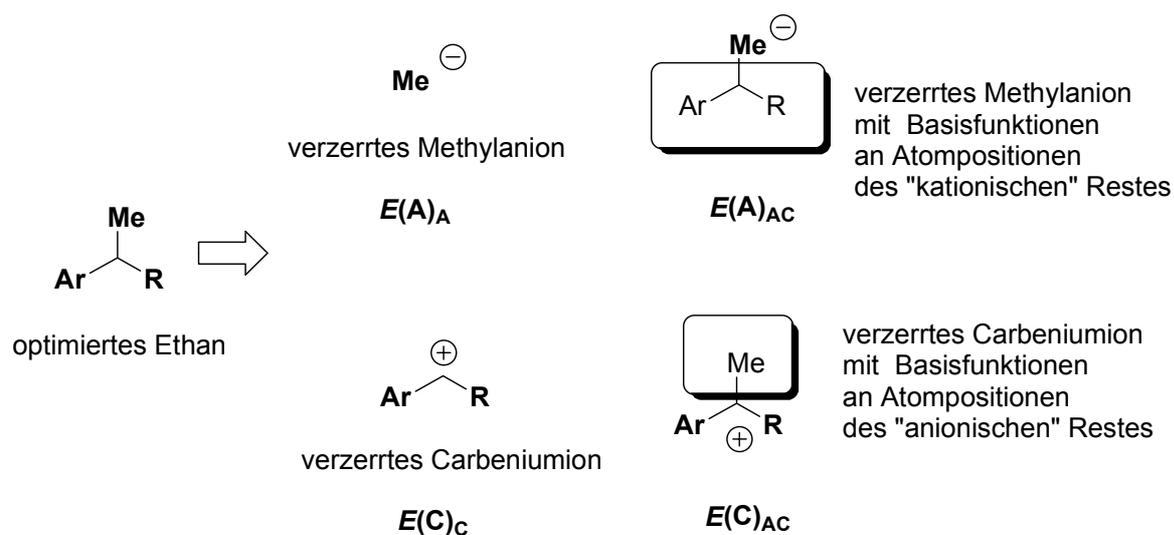


Abbildung 2-10: Schematische Darstellung zur Berechnung der Counterpoise Correction.

Hier ergibt sich somit die Counterpoise Correction als

$$\Delta E_{CP} = E(A)_{AC} + E(C)_{AC} - E(A)_A - E(C)_C \quad (10)$$

$E(A)_{AC}$ = Energie des deformierten Anions mit zusätzlichen Basisfunktionen an Atompositionen des "kationischen" Restes.

$E(C)_{AC}$ = Energie des deformierten Carbeniumions mit zusätzlichen Basisfunktionen an Atompositionen des "anionischen" Restes.

$E(A)_A$ = Energie des deformierten Anions mit normalen Basisfunktionen.

$E(C)_C$ = Energie des deformierten Carbeniumions mit normalen Basisfunktionen.

Die berechneten Counterpoise Corrections liegen für die untersuchten Systeme zwischen 1.67 und 1.90 kcal mol⁻¹. Selbst wenn das angewandte Verfahren nur eine Näherung darstellt, sind die systematischen Abweichungen der Korrelation in Abbildung 2-9 mit dem Basissatz-Superpositionsfehler nicht erklärbar.

Ein erheblicher Anteil der berechneten Methylanion-Affinitäten stammt aus den jeweiligen berechneten Nullpunktsschwingungsenergien. Es wurde untersucht, ob eine Eliminierung der „low frequencies“ aus der Berechnung der Nullpunktsschwingungsenergie zu besseren Ergebnissen führt. Dazu wurden alle Frequenzen, die in Gaussian98 als „low frequencies“^[68] gesondert aufgeführt werden, nicht zur Berechnung der Nullpunktsschwingungsenergie herangezogen. Gegenüber einer unkorrigierten Auftragung der berechneten Methylanionaffinitäten gegenüber den E -Parametern trat praktisch keine Änderung ein. Ebenfalls keine signifikante Änderung beobachtet man, falls zur Berechnung der Methylanion-Affinitäten nur die Totalenergien (und die Nullpunktsschwingungsenergien vernachlässigt werden) herangezogen werden. Aufgrund dieser Untersuchungen kann man annehmen, dass sich die unterschiedliche Reaktionsgeschwindigkeit verschiedener Carbokationen mit Nucleophilen nicht allein durch Unterschiede der Thermodynamik beschreiben lässt.

2.4.1 Untersuchungen zum Einfluss des Lösungsmittels

Die in Abbildung 2-8 dargestellte Korrelation der Methylaffinitäten mit den Elektrophilieparametern E verknüpft thermodynamische Daten in der Gasphase mit kinetischen Daten in Lösung.

Um zu prüfen, wie sich die Koordinationsenergien gegenüber anderen Lewis-Basen verhalten, wurden Hydrid- und Hydroxidaffinitäten (Gl. 11 und 12) der Benzhydrylkationen Ph_2CH^+ , tol_2CH^+ , $(\text{ani})_2\text{CH}^+$, $(\text{mfa})_2\text{CH}^+$, und $(\text{dma})_2\text{CH}^+$ berechnet.

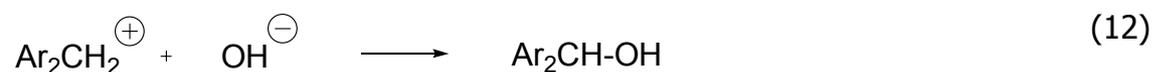
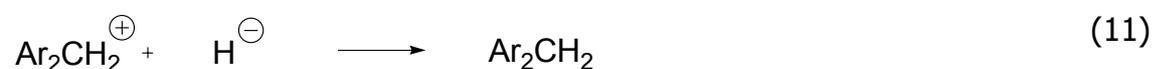
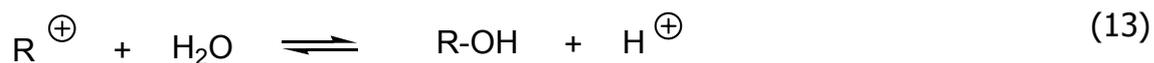


Tabelle 2-5: ΔE_0 (Gl. 11,12) (kcal mol^{-1}) einiger Diarylmethane und 1,1-Diarylmethanole auf B3LYP/6-31G(d,p) Niveau.

Ar_2CH^+	$\Delta E_0(\text{Gl.11})$	$\Delta E_0(\text{Gl.12})$
Ph_2CH^+	-245.2	-214.2
tol_2CH^+	-237.1	-205.6
$(\text{ani})_2\text{CH}^+$	-226.3	-195.2
$(\text{mfa})_2\text{CH}^+$	-217.4	-186.2
$(\text{dma})_2\text{CH}^+$	-208.3	-177.6

Benzhydrylkationen stehen in wässriger Lösung mit den entsprechenden Alkoholen im Gleichgewicht (Gl. 13).



Dabei ist der $\text{p}K_{\text{R}^+}$ Wert der pH-Wert bzw. der H_{R} -Wert der Lösung, bei dem die gleiche Konzentration von Alkohol und Carbokation nebeneinander vorliegt (Gl. 14).

$$pK_{R^+} = \text{pH} + \lg\left(\frac{[R^+]}{[R\text{-OH}]}\right) \quad (14)$$

Aus früheren Arbeiten war bekannt, dass der pK_{R^+} Wert und E -Parameter miteinander in Korrelation stehen.^[45] Diese Korrelation ist für die hier untersuchten Carbeniumionen in Abbildung 2-11 dargestellt.

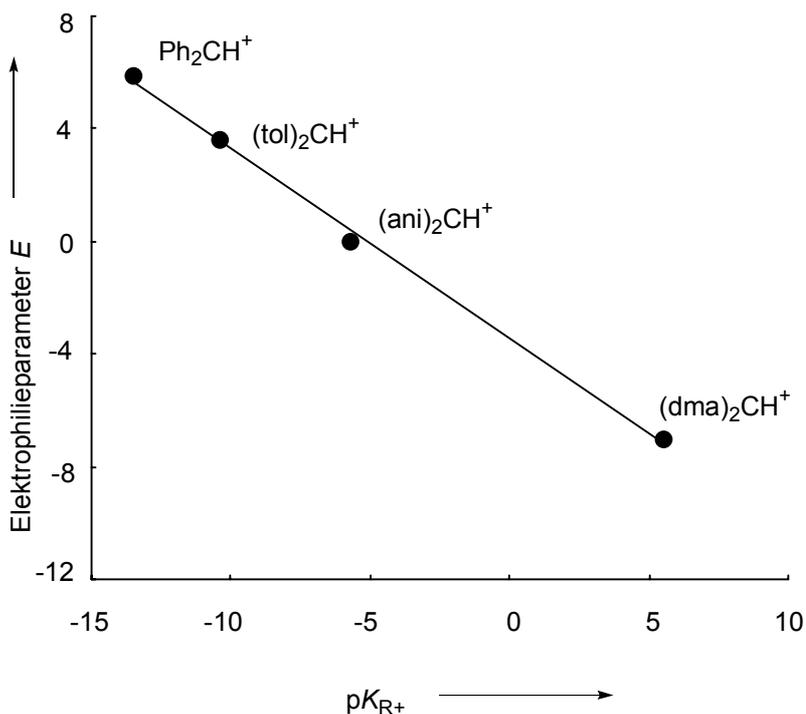


Abbildung 2-11: Korrelation zwischen Elektrophilieparameter E und pK_{R^+} Werten. $E = -0.675 pK_{R^+} - 3.43$.

Entsprechend den Gleichungen 15 und 16 erhält man durch Multiplikation von pK_{R^+} mit dem Korrekturfaktor ($2.303 \cdot RT$) die thermodynamische Größe ΔG_0 .

$$pK_{R^+} = -\lg K_{R^+} \quad (15)$$

$$\Delta G_0 = -RT \ln K_{R^+} \quad (16)$$

Die Auftragung von ΔG_0 gegen die Hydroxidationaffinitäten (Abbildung 2-12) ergibt eine Gerade mit Steigung 0.72. Dies bedeutet, dass Unterschiede in der Kationenstabilität durch das Lösungsmittel gestaucht werden.

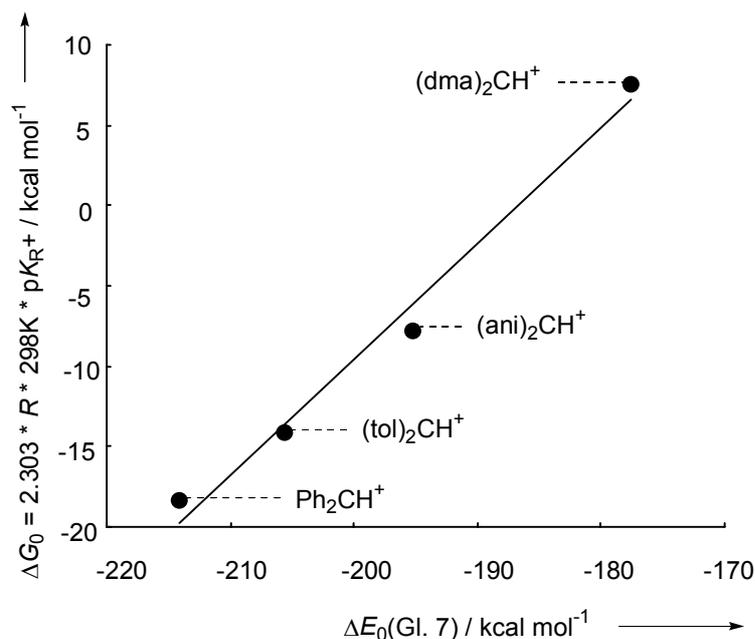


Abbildung 2-12: Korrelation zwischen ΔG^0 und berechneter Hydroxidationaffinität $\Delta G^0 = 0.719 \Delta E_0(\text{Gl.12}) + 134$, $pK_{R^+} = 0.527 \Delta E_0(\text{Gl.12}) + 98.5$.

Trägt man die berechneten Hydroxid- und Hydridaffinitäten gegen die berechneten Methylanion-Affinitäten auf (Abbildung 2-13), so erhält man Geradensteigungen von 1.0.

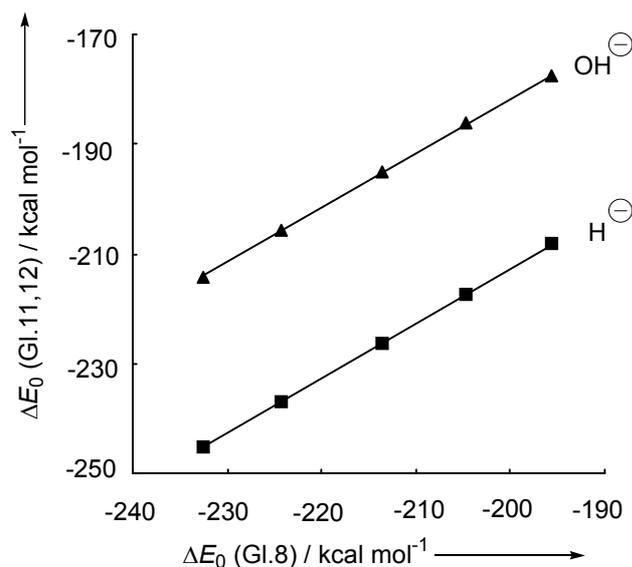


Abbildung 2-13: Korrelation berechneter Hydrid- (Gl. 11) und Hydroxidaffinitäten (Gl. 12) mit berechneten Methylanionaffinitäten (Gl. 8) auf

B3LYP/6-31G(d,p) Niveau. $\Delta E_0(\text{Gl. 11}) = 1.00\Delta E_0(\text{Gl. 8}) - 12.1$; $\Delta E_0(\text{Gl. 12}) = 0.990\Delta E_0(\text{Gl. 8}) + 16.1$.

Die strukturelle Variation der Benzhydrylkationen beeinflusst also ihre Affinität gegenüber H^- , CH_3^- und OH^- in gleichem Maße.

Daher kann man annehmen, dass die relativen Affinitäten der Benzhydrylkationen gegenüber allen Lewis-Basen gleich sind. Insofern kann aus der Auftragung relativer Chloridaffinitäten in Lösung (Gl. 17) gegen berechnete Methylanion-Affinitäten (Gl. 8) der Einfluss der Solvatation entnommen werden.

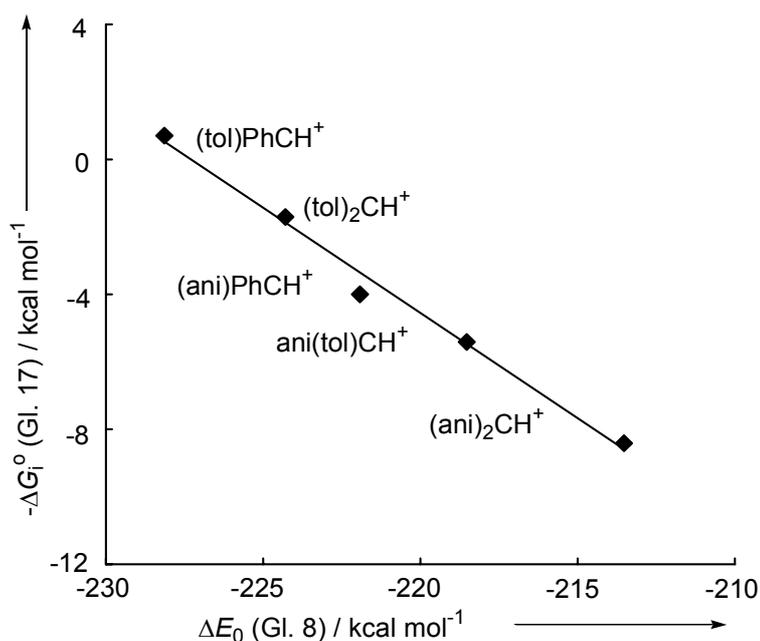
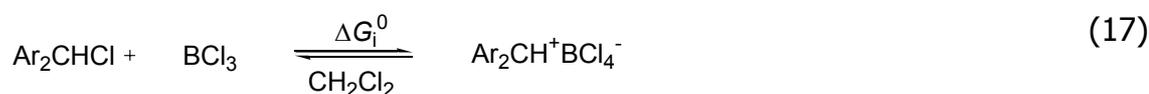


Abbildung 2-14: Korrelation zwischen freier Ionisationsenthalpie von Benzhydrylchloriden (CH_2Cl_2 , BCl_3 , $-70\text{ }^\circ\text{C}$)^[69-71] und berechneten Methylanionaffinitäten (Gl. 8). $\Delta G_i^0 = -0.62 \Delta E_0(\text{Gl. 8}) - 141$ auf B3LYP/6-31G(d,p) Niveau.

Die Steigung von 0.62 dieser Auftragung (Abbildung 2-14) zeigt, dass Dichlormethan die Unterschiede der Carbokationenstabilität in der Gasphase verkleinert. Die ähnlichen Steigungen von 0.72 in Abbildung 2-12 und 0.62 in

Abbildung 2-14 zeigen, entsprechend den Ergebnissen von Arnett^[72] dass keine differenziellen Solvatationseffekte bei Carbokationen auftreten. Außerdem kann man folgern, dass Wasser und Dichlormethan die Unterschiede der Kationstabilitäten in ähnlichem Maße vermindern.

2.4.2 Zusammenhang von Kinetik und Thermodynamik

Nach Marcus^[73, 74] setzt sich die freie Enthalpiebarriere einer Reaktion (ΔG^\ddagger) aus $\Delta_r G^0$, dem thermodynamischen Beitrag, und ΔG_0^\ddagger , der intrinsischen Barriere, zusammen (Abbildung 2-15). Dabei ist $\Delta_r G^0$ die freie Standardenthalpie der Reaktion.

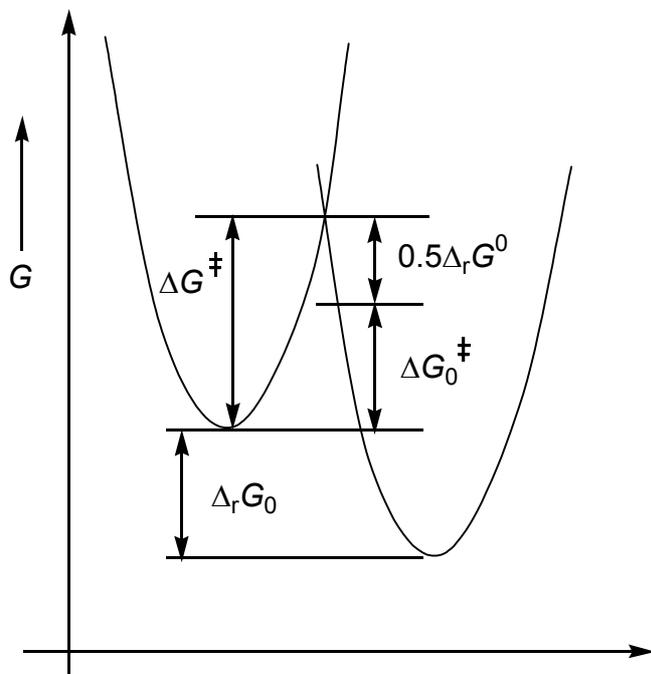


Abbildung 2-15: In der Marcus-Theorie auftretende Größen.

Wenn $\Delta_r G^0 = 0$ wird, entspricht die intrinsische Barriere ΔG_0^\ddagger der Barriere der freien Enthalpie ΔG^\ddagger der Reaktion.

$$\Delta G^\ddagger = \Delta G_0^\ddagger + 0.5 \Delta_r G^0 + ((\Delta_r G^0)^2 / 16 \Delta G_0^\ddagger) \quad (18)$$

Der Leffler-Hammond-Koeffizient α gibt an, wie sich innerhalb einer Reaktionsserie die freie Enthalpiebarriere einer Reaktion in Abhängigkeit von der thermodynamischen Triebkraft der Reaktion ändert (Gleichung 7).

Nimmt man an, dass die intrinsische Barriere ΔG_0^\ddagger in einer Reaktionsserie konstant bleibt, erhält man den Leffler-Hammond Koeffizienten α nach Gleichung 19. Ist hingegen die intrinsische Barriere ΔG_0^\ddagger von $\Delta_r G^0$ abhängig, ergibt sich α nach Gleichung 20.^[75, 76]

$$\alpha = \frac{\partial \Delta G^\ddagger}{\partial \Delta_r G^0} = \frac{1}{2} + \frac{\Delta_r G^0}{8 \Delta G_0^\ddagger} \quad (19)$$

$$\alpha = \frac{\partial \Delta G^\ddagger}{\partial \Delta_r G^0} = \frac{1}{2} + \frac{\Delta_r G^0}{8 \Delta G_0^\ddagger} + \left[1 - \left(\frac{\Delta_r G^0}{4 \Delta G_0^\ddagger} \right)^2 \right] \frac{\partial \Delta G_0^\ddagger}{\partial \Delta_r G^0} \quad (20)$$

Alle bisher untersuchten Reaktionen der Benzhydrylkationen mit π -, σ - (Hydride), und n -Nucleophilen (Amine, Phosphane) korrelieren linear mit dem Elektrophilieparameter E . Kombiniert man diesen Befund mit der linearen Korrelation des Elektrophilieparameters E mit berechneten Methylanion-Affinitäten ΔE_0 (Abbildung 2-8), ergibt sich, dass $\alpha = \partial \Delta G^\ddagger / \partial \Delta_r G^0$ für jedes Nucleophil einen charakteristischen konstanten Wert annimmt.

Um die Änderung der freien Enthalpie einer Reaktion $\partial \Delta G^\ddagger$ in Abhängigkeit vom Elektrophilieparameter anzugeben, verwendet man die Eyring-Gleichung (Gl. 21).

$$\partial \Delta G^\ddagger = - 2.303 RT \partial \lg k \quad (21)$$

$\partial \lg k$ kann nach Gleichung 5 durch $s \partial E$ ersetzt werden. Auf diese Weise erhält man $\partial \Delta G^\ddagger$ als Funktion der Änderung des Elektrophilieparameters E und des nucleophilspezifischen Parameters s (Gl. 22).

$$\partial \Delta G^\ddagger = - 2.303 RT s \partial E \text{ (Gl. 5)} \quad (22)$$

Wie im vorigen Abschnitt erläutert, führt die Solvatation zur Verringerung der Unterschiede der Carbeniumionstabilitäten. Berücksichtigt man den aus Abbildung 2-14 abgeleiteten Korrekturfaktor, erhält man Gleichung 23.

$$\partial_{\Delta_r} G^0 = 0.62 \partial \Delta E_0 \text{ (Gl. 8)} \quad (23)$$

$\partial_{\Delta_r} G^0$ = Variation der Lewis-Basen-Affinitäten in Lösung

$\partial \Delta E_0$ = Variation der Lewis-Basen-Affinitäten (z.B. CH_3^-) in der Gasphase

Um einen direkten Zusammenhang zwischen dem Hammond-Leffler Koeffizienten α und dem nucleophilspezifischen Steigungsparameter s zu erhalten, ersetzt man in Gleichung 24, $\partial \Delta G^\ddagger$ durch den Ausdruck in 22 und $\partial_{\Delta_r} G^0$ durch den Ausdruck in Gleichung 23.

$$\alpha = \frac{\partial \Delta G^\ddagger}{\partial_{\Delta_r} G^0} \quad (24)$$

Man erhält Gleichung 25 mit dem Term $\partial E / \partial \Delta E_0$; welcher der Steigung in Gleichung 9 (vgl Abbildung 2-8) entspricht.

$$\alpha = \frac{\partial \Delta G^\ddagger}{\partial_{\Delta_r} G^0} = \frac{-2.303RTs}{0.62} \cdot \frac{\partial E(\text{Gl.5})}{\partial \Delta E_0(\text{Gl.8})} \quad (25)$$

$\partial E(\text{Gl. 5})$ = Variation des Elektrophilieparameters E ; definiert in Gl. 5

Somit erhält man bei 293 K und nach Substitution von $\partial E(\text{Gl. 5})/\partial \Delta E_0$ (Gl. 8) = -0.350 (von Gl. 9) Gleichung 26, die den Hammond-Leffler Koeffizienten α mit dem nucleophilspezifischen Steigungsparameter s verknüpft.

$$\alpha = 0.75 s \quad (26)$$

Eine konstante intrinsische Barriere führt nach Gleichung 19 nur dann zu einer linearen $\Delta G_0^\ddagger/\Delta_r G^0$ Korrelation, wenn $\Delta_r G^0/8\Delta G_0^\ddagger \ll 1/2$ wird. Dies ergibt einen Hammond-Leffler Koeffizienten von $\alpha = 0.5$ bzw. $s = 0.67$.

Die meisten Reaktionen der Benzhydrylkationen, die kinetisch untersucht wurden (mit $\Delta G^\ddagger = 8-22 \text{ kcal mol}^{-1}$) sind nur leicht exergonisch, wodurch die Terme $\Delta_r G^0/8\Delta G_0^\ddagger \ll 1/2$ und $(\Delta_r G^0/4\Delta G_0^\ddagger)^2 \ll 1$ sein sollten.

Dadurch vereinfacht sich Gleichung 20 (Ausdruck für α bei variabler intrinsischer Barriere) zu Gleichung 27.

$$\alpha = \frac{\partial \Delta G^\ddagger}{\partial \Delta_r G^0} = \frac{1}{2} + \frac{\partial \Delta G_0^\ddagger}{\partial \Delta_r G^0} \quad (27)$$

Auch nach Gleichung 27 kommt man zu dem Ergebnis, dass Reaktionen mit $\alpha = 0.5$ (entsprechend $s = 0.67$) konstante intrinsische Barrieren besitzen ($\partial \Delta G^\ddagger / \partial \Delta_r G^0 = 0$). Für Nucleophile mit $s < 0.67$ muss die intrinsische Barriere mit zunehmender thermodynamischer Triebkraft der Reaktion ansteigen. Ein solcher Anstieg der intrinsischen Barriere ΔG_0^\ddagger kann möglicherweise durch eine Verschiebung des Übergangszustandes zu den Reaktanten (Hammond-Effekt) erklärt werden. Der umgekehrte Fall, abnehmende intrinsische Barriere mit zunehmender thermodynamischer Triebkraft der Reaktion ergibt sich für Nucleophile mit $s > 0.67$ (vgl. hierzu ^[77, 78])

s -Parameter kleiner als 0.67 finden sich bei den meisten n -Nucleophilen (Amine, Phosphane) und Hydrid-Donoren (Si-H, Ge-H, Sn-H). Die Mehrzahl der π -Nucleophile als auch CH-Hydriddonoren besitzt nucleophilispezifische Steigungsparameter von $s = 1$, hier nimmt also die intrinsische Barriere mit zunehmender Elektrophilie des Carbeniumions als Reaktionspartner und damit zunehmender thermodynamischen Triebkraft der Reaktion ab (Abbildung 2-16).

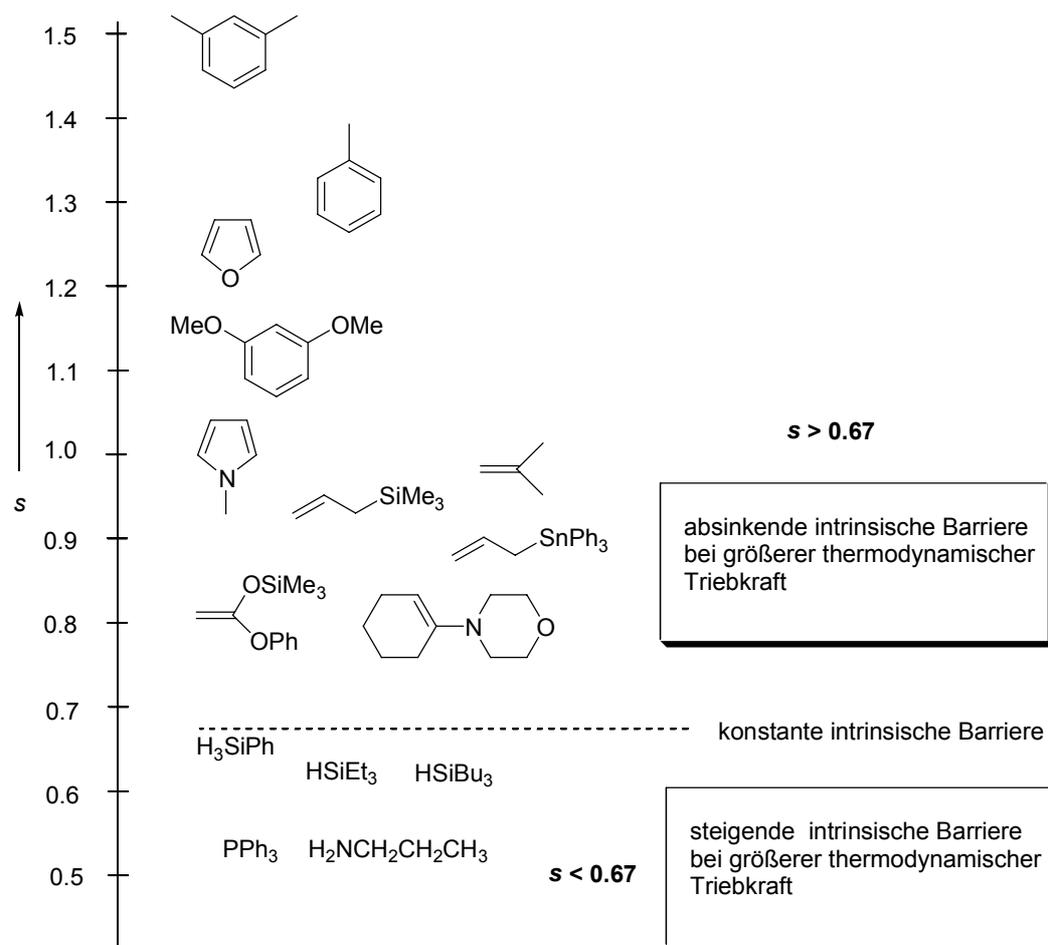


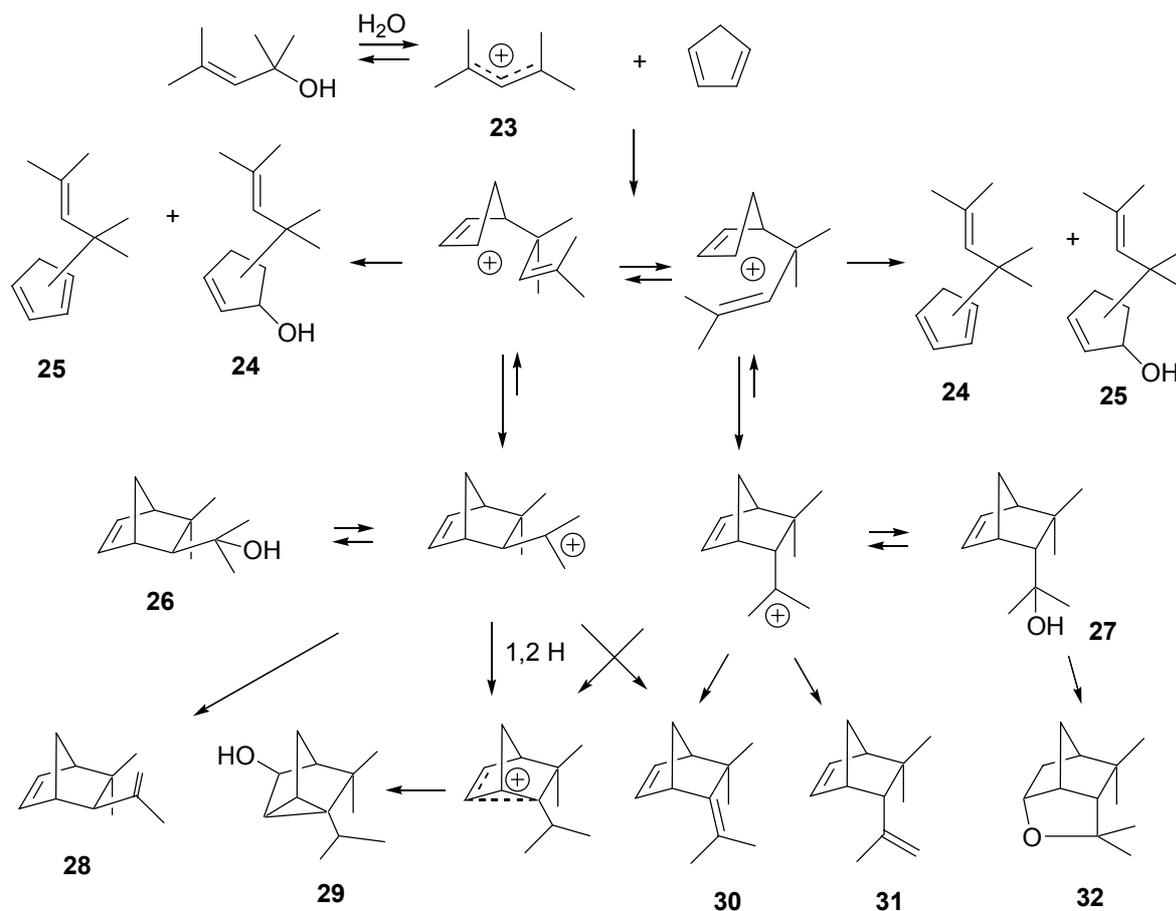
Abbildung 2-16: s -Parameter einiger Nucleophile und Bereiche mit steigender bzw. absinkender intrinsischer Barriere mit zunehmender thermodynamischer Triebkraft.

Bei diesen Reaktionen muss der Hammond-Effekt, der $\partial\Delta G^\ddagger/\partial\Delta_r G^0$ reduziert, indem der Übergangszustand zu den Reaktanten verschoben ist, durch eine den Übergangszustand stabilisierenden Faktor überkompensiert werden. Grenzorbitalwechselwirkungen, welche bei Absenkung des LUMO, entsprechend ansteigender Elektrophilie des Carbeniumions zunehmen, sind möglicherweise dafür verantwortlich.

3 Diarylallylkationen als Dienophile

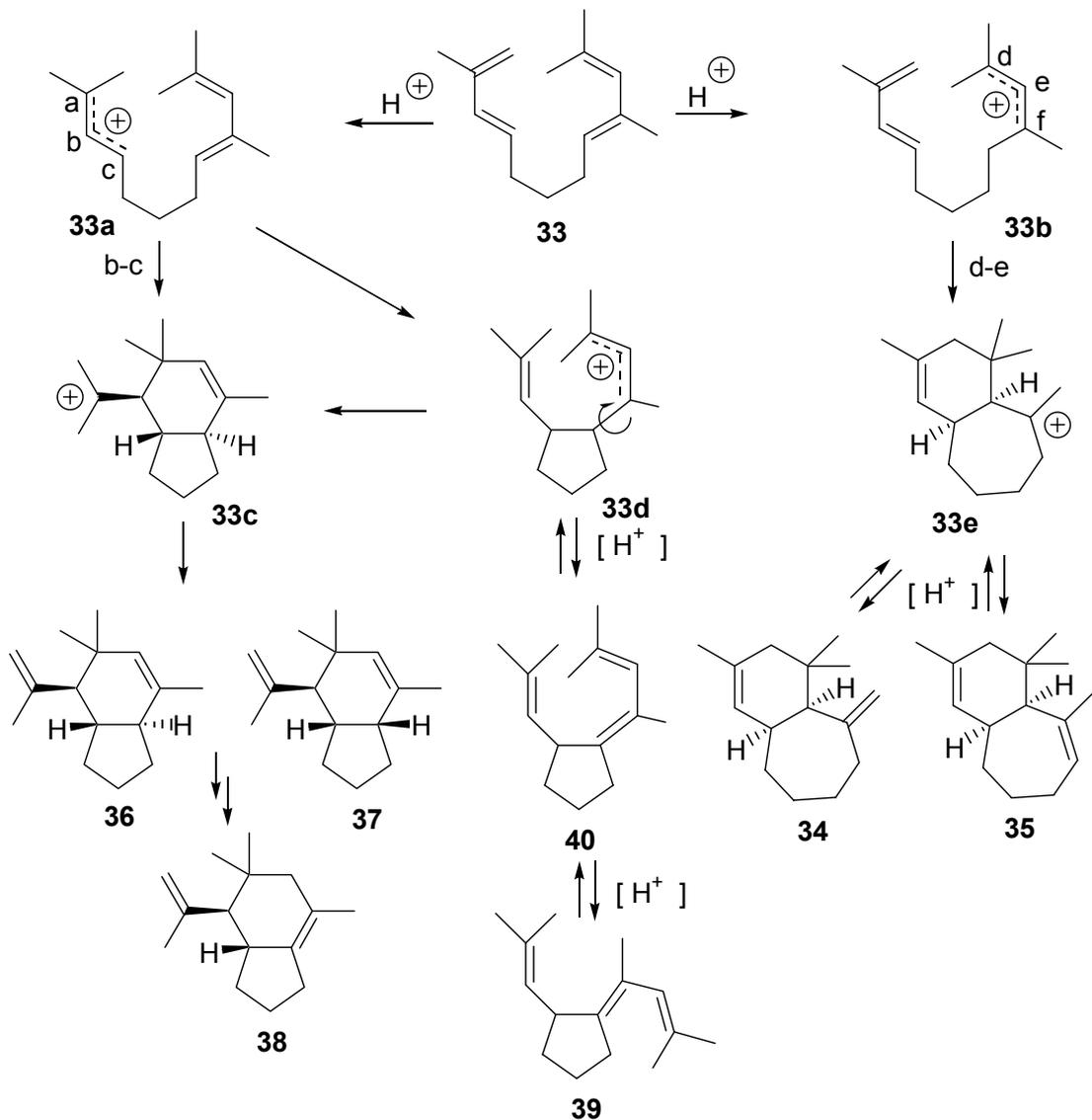
3.1 Ausgangssituation

1,3-Diarylallylkationen können als Vinylhomologe der Benzhydrylkationen aufgefasst werden. Anders als bei den Benzhydrylkationen können Nucleophile nicht nur an einem, sondern an mehreren Zentren angreifen. Dadurch werden auch Mehrzentrenreaktionen möglich. Über Diels-Alder-Reaktionen mit Allylkationen als Dienophile wurde an verschiedener Stelle berichtet.^[39-41, 79-81] Hoffmann und Vathke-Ernst berichteten, dass 2,4-Dimethyl-3-penten-2-ol und Cyclopentadien in einem sauren Zweiphasensystem bei 0 °C zu einem Gemisch mono- und polycyclischer Verbindungen reagieren (Schema 3-1). Es konnte gezeigt werden, dass die unabhängig synthetisierten Alkohole **26** und **27** unter ähnlichen Reaktionsbedingungen bei 50 °C mit den Produkten **24**, **25**, **28**, **29**, **30** und **31** im Gleichgewicht stehen. Analog wurden ausgehend von **25** unter gleichen Bedingungen die Diene **28**, **30**, **31** sowie die Alkohole **26**, **27** und **29** erhalten. Es ist daher möglich, dass die Cycladdition des Allylkations **23** mit Cyclopentadien stufenweise verläuft.



Schema 3-1: Reaktionsschema der Reaktion des 1,1,3,3-Tetramethylallylkations (**23**) mit Cyclopentadien.^[81]

Zur Aufklärung des Mechanismus der Diels-Alder-Reaktion alkyli-substituierter Allylkationen mit Dienen wurden von Gassman *et al.* zwei detaillierte Produktstudien^[34, 43] durchgeführt: Bei der Protonierung von **33** wurde ein Gemisch aus sieben Verbindungen erhalten (Schema 3-2, Tabelle 3-1).



Schema 3-2: Reaktionsschema der Reaktionen des Polyens (**33**) in Anwesenheit von *p*-Toluolsulfonsäure.^[34, 43]

Durch Protonierung von **33** erhält man die Allylkationen **33a** oder **33b**. Das trialkylsubstituierte Allylkation **33a** kann einerseits mit der Bindung C_bC_c als dienophiler Komponente zum Carbenium-Ion **33c** reagieren. Andererseits ist es denkbar, dass zunächst das Carbenium-Ion **33d** (5-exo-trig-Cyclisierung) und nachfolgend **33c** (6-exo-trig-Cyclisierung) gebildet werden. Deprotonierung lieferte die Produkte **36**, **37** und **38**. Andererseits wurden die monocyclischen Triene **39** und **40** isoliert, die durch Protonabspaltung von **33d** entstehen. Das tetrasubstituierte Allylkation **33b** geht mit der Bindung C_dC_e als Dienophil eine intramolekulare Diels-Alder Reaktion ein, woraus die [5.4.0]-Bicyclen **34** und **35** hervorgehen.

Tabelle 3-1: Produktverteilung der in Schema 3-2 dargestellten Reaktion in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen.

Produkte	Ausbeuten / % ^a	Ausbeuten / % ^b
34	4	1
35	2	2
36	20	12
37	20	12
38	30	1
39	zusammen 5 -7	27
40		34

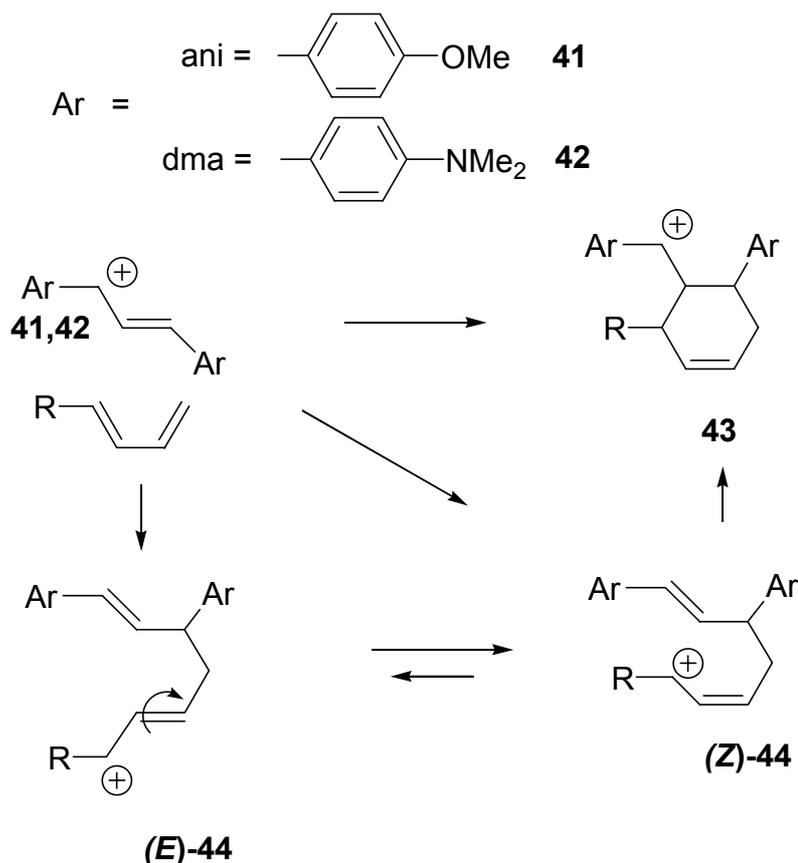
^a 40 mol % p-Toluolsulfonsäure, Dichlormethan, 23 °C, 1 h

^b 10 mol % p-Toluolsulfonsäure, Dichlormethan, 23 °C, 30 min

Die isolierten Cyclopentan-Derivate **39** und **40** konnten unter den Reaktionsbedingungen in **36** und **37** und nachfolgend in **38** umgewandelt werden. Diese Umwandlungen waren nicht reversibel (Schema 3-2).

Da bei geringerer Säurekonzentration und kürzeren Reaktionszeiten mehr **39** und **40** erhalten wurde (Tabelle 3-1), und aus **39** und **40** die Verbindungen **36** und **37** entstehen können, schließen die Autoren, dass die Bildung von **36** und **37** über einen stufenweisen Mechanismus erfolgt.

Da alkylsubstituierte Allylkationen schwer handhabbare Spezies darstellen, wählte ich zur Untersuchungen der Allylkationen-Cycloadditionen die als Salze isolierbaren 1,3-Diarylallylkationen (Schema 3-3). Es ist möglich, dass in einer konzertierten Diels-Alder-Reaktion des Allylkations **41** (bzw. **42**) direkt der Sechsring **43** erhalten wird. Alternativ können zunächst die Intermediate **E-44** und **Z-44** unter Ausbildung nur einer neuen σ -Bindung gebildet werden. Ist dies der Fall, sollte die Reaktionsgeschwindigkeit durch Gl. 5 beschreibbar sein, da dieser Reaktionstypus zur Parametrisierung von Gl. 5 verwendet wurde.



Schema 3-3: Stufenweiser und konzertierter Reaktionsverlauf der Diels-Alder-Reaktion von 1,3-Diarylallylkationen.

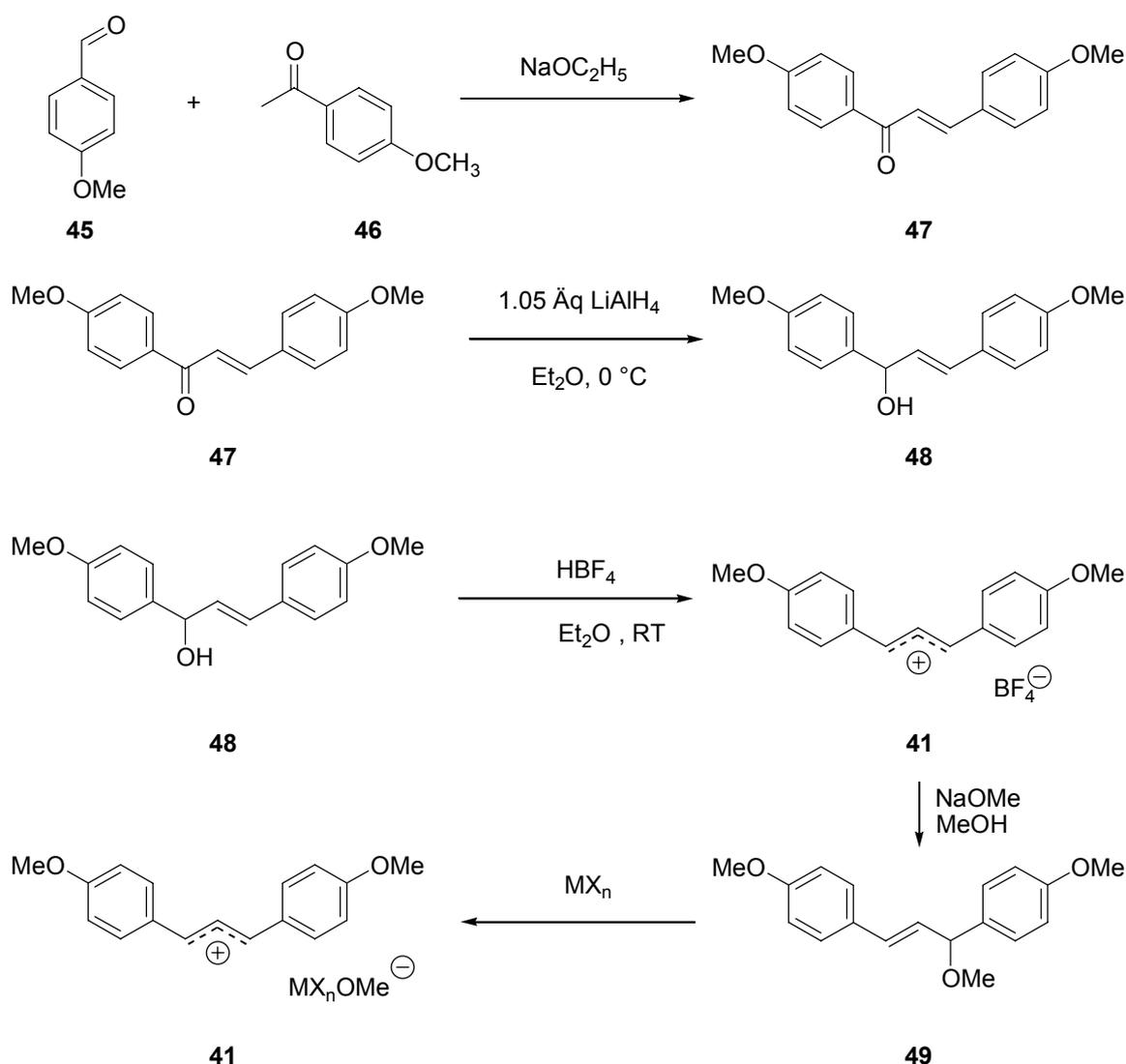
Während die *N*- und *s*-Parameter für die hier eingesetzten Diene bekannt waren,^[1, 48] mussten die Elektrophilieparameter für die Allylkationen **41** und **42** zunächst bestimmt werden. Ziel dieser Untersuchung war es, mit Gleichung 5 Geschwindigkeitskonstanten für die Bildung der Kationen **(E/Z)-44** aus **41/42** und 1,3-Dienen vorherzusagen, und mit den tatsächlich beobachteten Geschwindigkeitskonstanten der Cycloadditionen zu vergleichen.

3.2 Darstellung der Ausgangsverbindungen

3.2.1 Darstellung des 1,3-Bis-(4-methoxyphenyl)-allylkations (**41**)

Das 1,3-Bis-(4-methoxyphenyl)-allyl-tetrafluoroborat (**41-BF₄**) wurde ausgehend von Anisaldehyd (**45**) und 4-Methoxyacetophenon (**46**) dargestellt (Schema 3-4). Unter Basenkatalyse wird in einem ersten Schritt das Produkt der

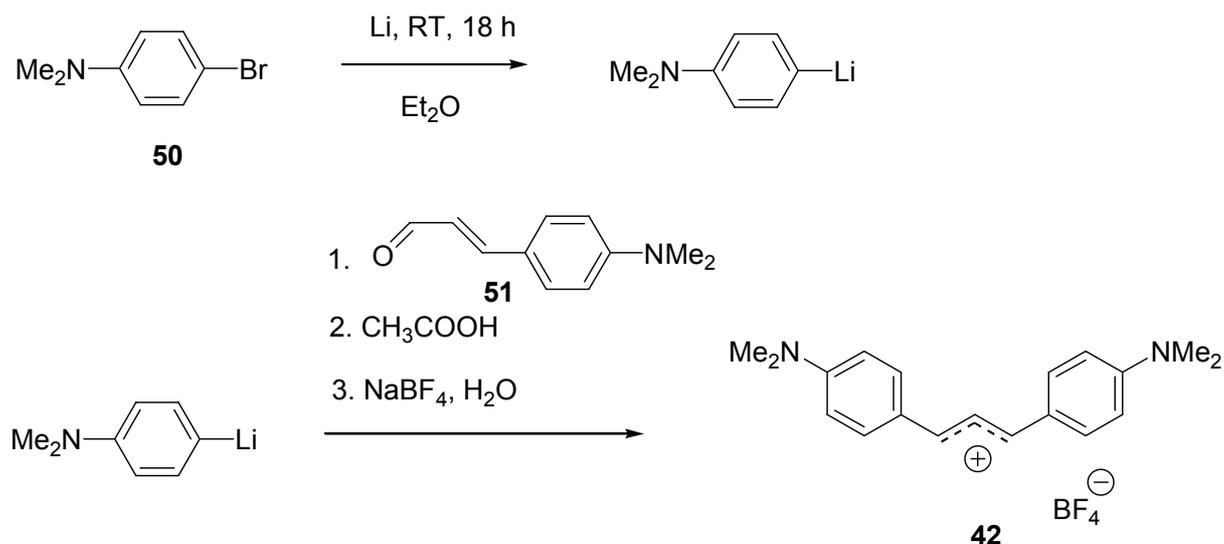
Aldolkondensation **47** erhalten. Dieses Enon wird mit LiAlH_4 zum Alkohol **48** reduziert, welcher bei Umsetzung mit etherischer Tetrafluoroborsäure 1,3-Bis-(4-methoxyphenyl)-allyl-tetrafluorborat (**41-BF₄**) liefert (vgl. [82]). Dieses Carbenium-Salz ist bei Raumtemperatur als Feststoff unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss einige Tage haltbar. Kinetische und präparative Untersuchungen wurden entweder mit **41-BF₄** durchgeführt, oder das Kation **41** wurde in situ aus 1,3-Bis-(4-methoxyphenyl)-1-methoxypropen (**49**), das aus **41-BF₄** und Natriummethanolat hergestellt wurde, und Lewis-Säure erzeugt.



Schema 3-4: Synthese von **41** und **49**.

3.2.2 Darstellung des 1,3-Bis-(*p*-*N,N*-dimethylaminophenyl)-allyl-tetrafluorborats (**42**)

Die Darstellung des 1,3-Bis-(*p*-*N,N*-dimethylaminophenyl)-allyl-tetrafluorborats (**42**-BF₄) erfolgte analog der Synthese von Brieskorn und Ottender^[83] (Schema 3-5). Durch Halogen-Metallaustausch wurde 4-Brom-*N,N*-dimethyl-anilin (**50**) in die Organolithiumverbindung überführt und mit (*E*)-3-(*p*-*N,N*-Dimethylaminophenyl)-propenal (**51**) umgesetzt. In der Siedehitze wurde das Reaktionsgemisch nach einer Vorschrift von Grif^[84] mit Essigsäure versetzt und in eine wässrige Natriumtetrafluorboratlösung gegeben. Als Rohprodukt wurde das Tetrafluorborat-Salz **42**-BF₄ als grünblauer, mikrokristalliner Feststoff erhalten.



Schema 3-5: Synthese von **42**-BF₄.

Zur Reinigung wurde das Rohprodukt in wenig Dichlormethan gelöst und mit *n*-Hexan überschichtet. Über Nacht bildeten sich grünblaue Plättchen mit metallischem Glanz. Durch Umkristallisation aus Acetonitril wurden Kristalle erhalten, die röntgenspektroskopisch untersucht werden konnten. Vom untersuchten Einkristall der Größe 0.30 × 0.37 × 0.57 mm³ wurden 3321 Reflexe detektiert. Als Raumgruppe ergab sich P2₁2₁2₁; einige Bindungslängen, Bindungswinkel und Torsionswinkel sind in Tabelle 3-2 dargestellt. Das

Tetrafluorboratanion zeigte eine Fehlordnung mit 7 Fluorsplitlagen, wodurch die Genauigkeit der Strukturbestimmung reduziert wird ($wR2 = 0.148$). (Abbildung 3-1). Die Diederwinkel $C_4C_9C_{10}C_{11}$ (177.9°) und $C_{12}C_{11}C_{10}C_9$ (174.4°) zeigen an, dass das System $C_4C_9C_{10}C_{11}C_{12}$ nahezu planar ist. Beide Arylreste liegen ebenfalls nahezu in dieser Ebene, wie man an den Diederwinkeln $C_3C_4C_9C_{10}$ (-1.8°) und $C_5C_4C_9C_{10}$ (178.9°) bzw. $C_{10}C_{11}C_{12}C_{17}$ (176.0°) und $C_{10}C_{11}C_{12}C_{13}$ (2.6°) erkennt.

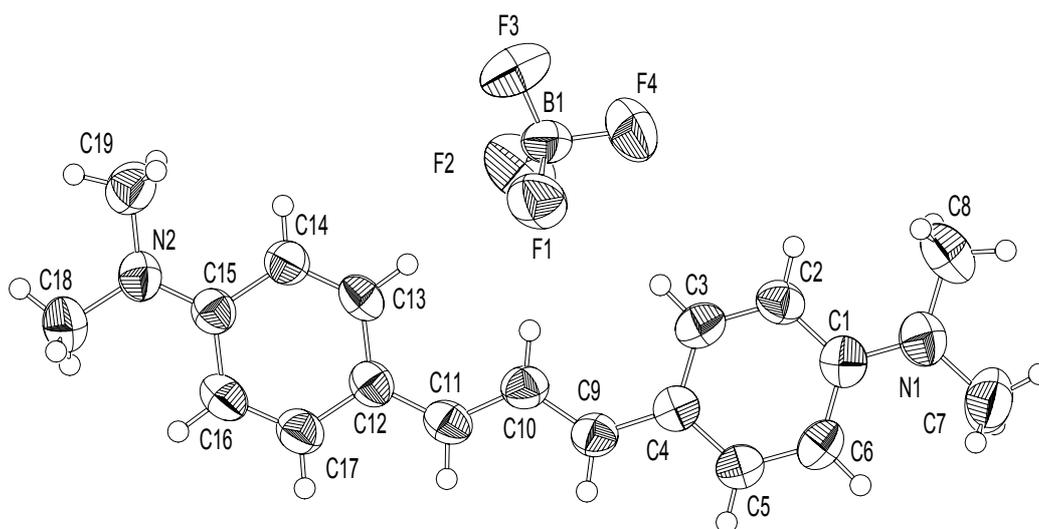
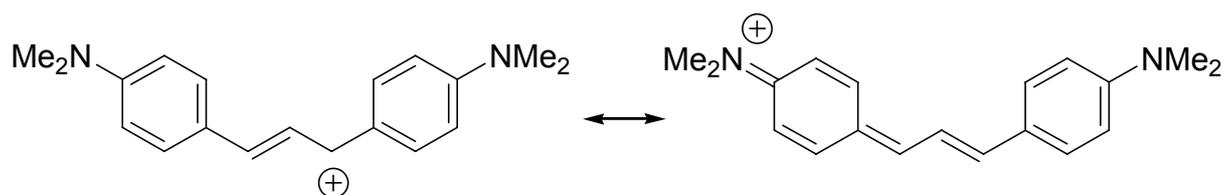


Abbildung 3-1: ORTEP-Darstellung der Verbindung **42-BF₄**

Die abwechselnd kurzen und langen Bindungen ($C_{11}C_{12}$ (1.391 \AA), $C_{12}C_{13}$ (1.418 \AA), $C_{13}C_{14}$ (1.350 \AA), $C_{14}C_{15}$ (1.433 \AA)) in den Arylringen sowie die annähernd gleiche Länge der Bindungen $C_{11}C_{12}$ (1.391 \AA) und $C_{10}C_{11}$ (1.386 \AA) spiegeln die große Beteiligung der chinoiden Grenzstrukturen (Schema 3-6) wider. Die nahezu vollständige Planarisierung an den beiden Stickstoffatomen $C_8N_1C_1C_6$ (-177.0°) und $C_7N_1C_1C_6$ (1.2°) bzw. $C_{19}N_2C_{15}C_{16}$ (177.3°) und $C_{18}N_2C_{15}C_{16}$ (3.1°) ermöglicht eine gute Konjugation durch hohen p-Charakter des freien Elektronenpaares am Stickstoff.



Schema 3-6: Mesomeriestabilisierung des 1,3-Bis(*p*-*N,N*-dimethylaminophenyl)-allylkations **42**.

Tabelle 3-2: Bindungslängen, Winkel und Torsionswinkel von **42**-BF₄.

Bindungslänge	/ Å	Winkel	/ °	Torsionswinkel	/ °
F1-B1	1.361(4)	C10-C9-C4	128.1(3)	C8 N1 C1 C6	-177.0(4)
N1-C1	1.353(5)	C9-C10-C11	121.7(3)	C7 N1 C1 C6	1.2(6)
N1-C8	1.459(5)	C10-C11-C12	129.1(3)	C8 N1 C1 C2	1.8(5)
C4-C9	1.413(5)			C5 C4 C9 C10	178.9(4)
C9-C10	1.374(5)			C3 C4 C9 C10	-1.8(6)
C10-C11	1.386(5)			C4 C9 C10 C11	-177.9(4)
C11-C12	1.391(5)			C9 C10 C11 C12	174.4(4)
C12-C17	1.406(5)			C10 C11 C12 C17	-176.0(4)
C12-C13	1.418(5)			C10 C11 C12 C13	2.6(6)
C13-C14	1.350(5)			C19 N2 C15 C16	177.3(3)
C14-C15	1.433(5)			C18 N2 C15 C16	-3.1(5)
C15-C16	1.413(5)			C11 C12 C13 C14	-179.3(3)
C16-C17	1.370(5)			C17 C12 C13 C14	-0.6(5)
				C12 C13 C14 C15	1.0(5)

¹H-NMR-Spektren von **42**-BF₄ wurden bei Temperaturen zwischen -40 °C und 50 °C aufgenommen (Abbildung 3-3). Die chemischen Verschiebungen zeigen eine deutliche Temperaturabhängigkeit, welche für die Allylsignale H^A und H^B und die Aryl-Signale H^C und H^D in Abbildung 3-3 dargestellt ist.

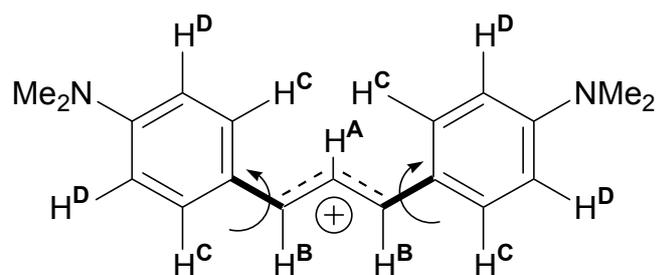


Abbildung 3-2: ^1H -NMR von **42**- BF_4 : Benennung der Signale.

Bei 50 °C erhält man für H^{C} und H^{D} jeweils ein Signal; die Rotation um die (in Abbildung 3-2 fett gezeichneten) Bindungen ist rasch auf der NMR-Zeitskala. Bei Abkühlung auf 25 °C erkennt man die deutliche Verbreiterung des Signals H^{C} , welche mit abnehmender Temperatur zunimmt, bis das Signal bei ca. -10 °C nicht mehr sichtbar ist. Analoges Verhalten beobachtet man für das Signal H^{D} . Bei -40 °C werden für H^{C} und H^{D} jeweils zwei verbreiterte Signale erhalten; die Rotation um die fett gezeichneten Bindungen ist langsam geworden. Aus der Koaleszenztemperatur und den Differenzen der chemischen Verschiebungen der separierten Signale erhält man näherungsweise nach Gl. 28 die Barriere für die Rotation der Arylreste.^[85]

$$\Delta G^\ddagger = RT^{\text{C}} \ln[(1.414 R T^{\text{C}})/(\pi N_{\text{a}} h \Delta\nu)] \quad (28)$$

Tabelle 3-3: Differenzen der chemischen Verschiebungen der Signale H^{C} und H^{D} in Abbildung 3-2, sowie die Koaleszenztemperaturen und mit Hilfe von Gleichung 28 berechnete Werte von ΔG^\ddagger in kcal mol^{-1} .

Signal	$\Delta\nu$ / Hz	Koaleszenztemp. T^{C} / K	ΔG^\ddagger / kcal mol^{-1}
H^{C}	219.3	253 - 273	12.1 ± 0.5
H^{D}	41.59	243 - 263	12.4 ± 0.5

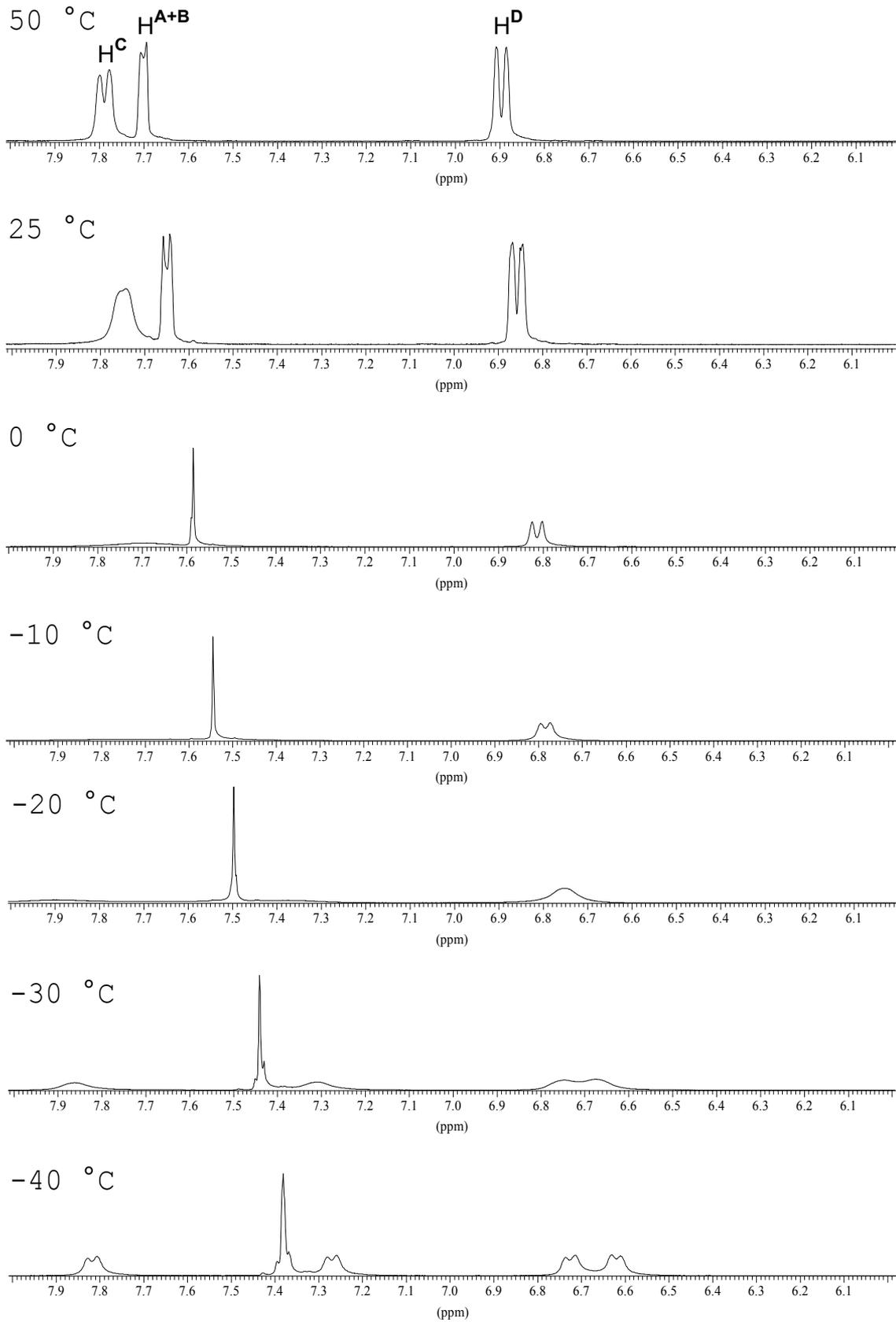
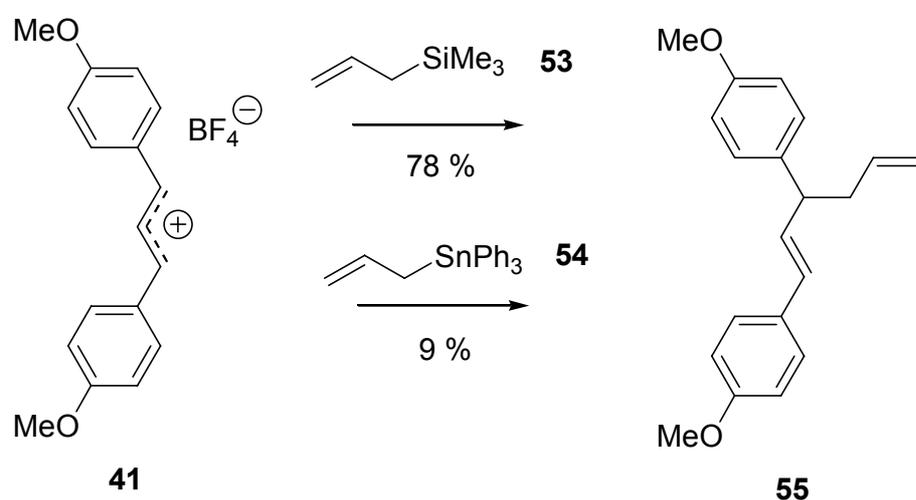


Abbildung 3-3: $^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN) von **42**- BF_4 bei +50, +25, 0, -10, -20, -30 und -40 °C.

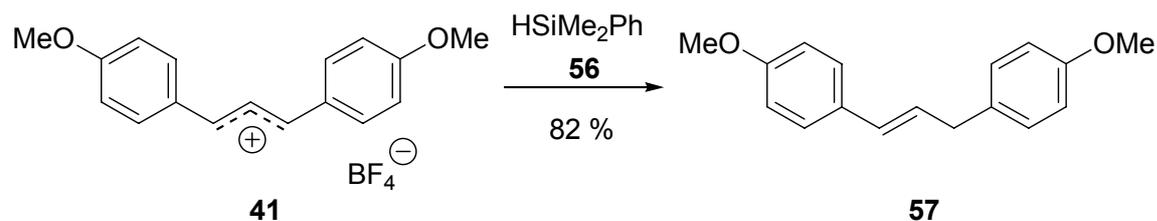
3.3 Präparative Untersuchungen mit dem 1,3-Bis-(4-methoxyphenyl)-allylkation (**41**)

Lösungen der nach Schema 3-4 hergestellten 1,3-Bis-(4-methoxyphenyl)-allylkation-Salze gehen mit Allyltrimethylsilan (**53**) und Allyltriphenylstannan (**54**) eine Sakurai Reaktion^[86-90] ein (Schema 3-7). Es konnte nicht geklärt werden, ob die geringe isolierte Ausbeute an **55** bei der Reaktion von **41** mit Allyltriphenylstannan nur durch Probleme bei der Abtrennung des Zinnrestes bedingt ist oder ob Nebenreaktionen während der Umsetzung dafür verantwortlich sind.



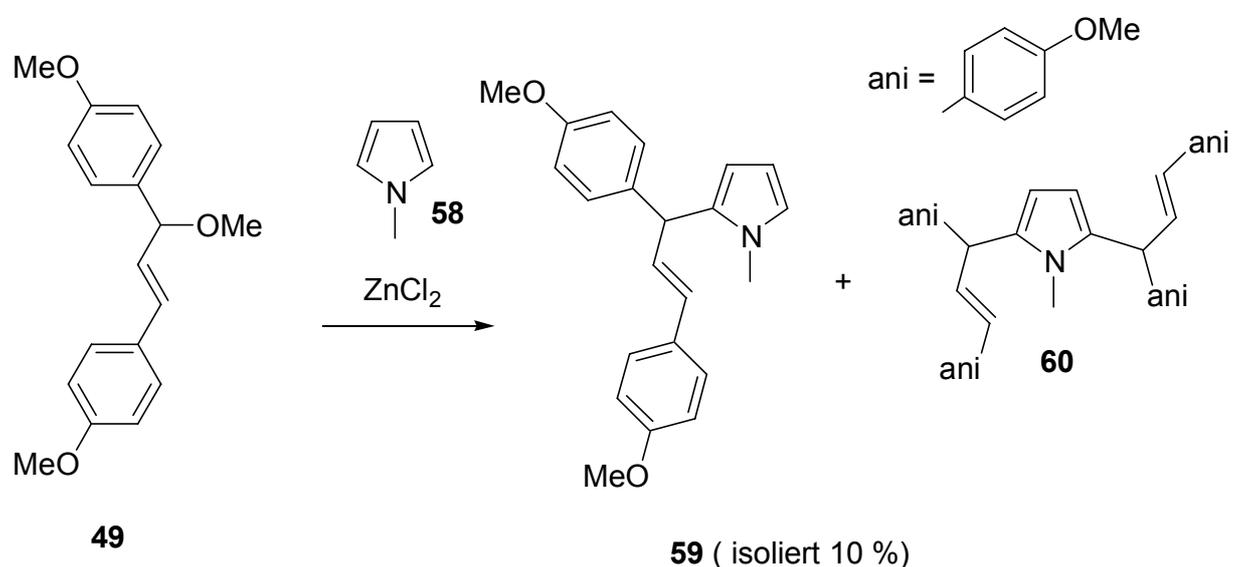
Schema 3-7: Sakurai Reaktion von **41**.

Die Reaktion von 1,3-Bis-(4-methoxyphenyl)-allyl-tetrafluorborat (**41-BF₄**) mit Dimethylphenylsilan (**56**) (Schema 3-8) ergibt 1,3-Bis-(4-methoxyphenyl)propen (**57**) in einer Ausbeute von 82 %.



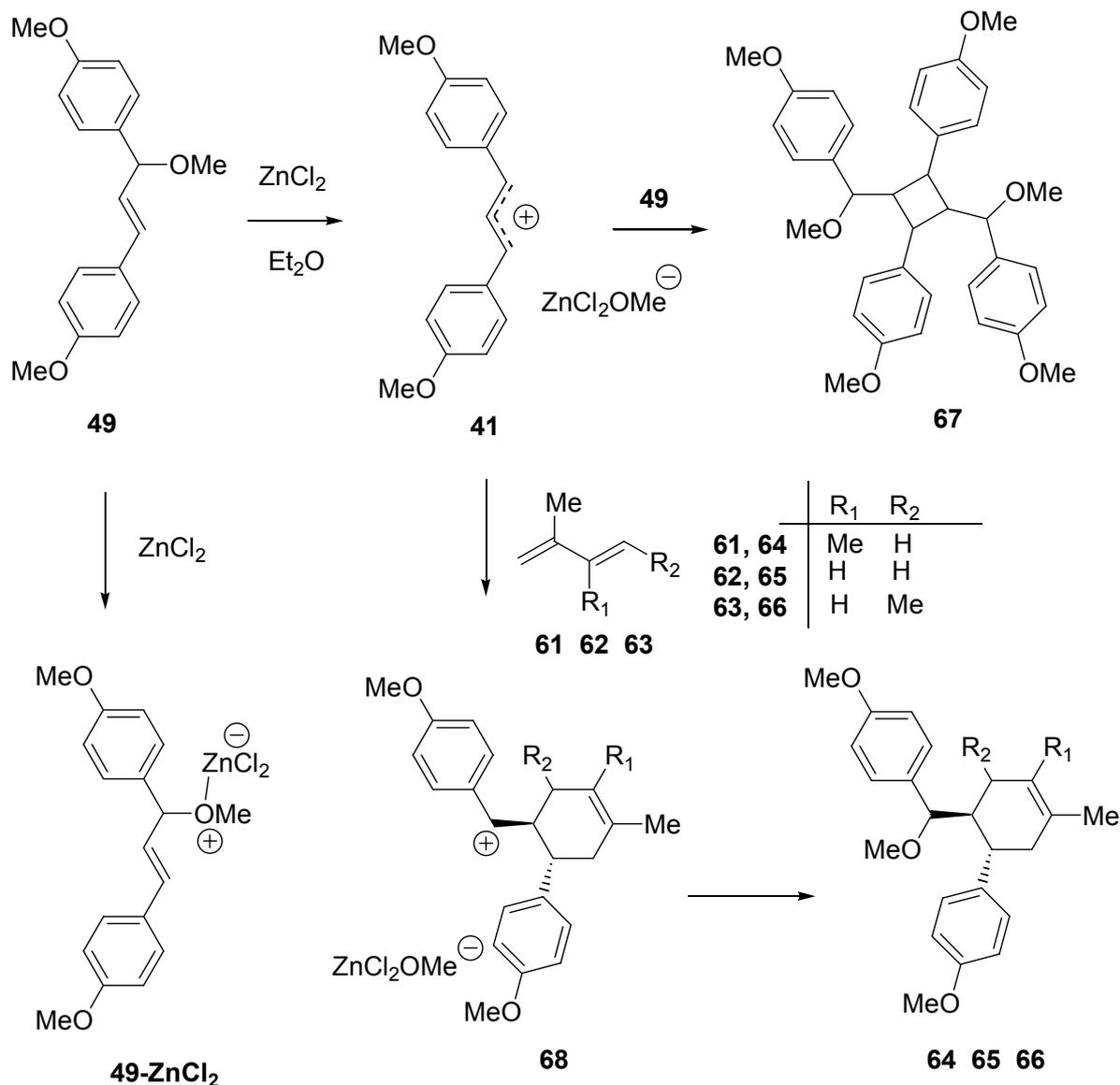
Schema 3-8: Reaktion von **41** mit dem Hydridonor **56**.

N-Methylpyrrol (**58**) reagiert mit 1,3-Bis-(4-methoxyphenyl)-1-methoxypropen (**49**) in Anwesenheit von ZnCl₂ (Schema 3-9) an der 2 Position zum Heteroaren **59**. Der Massenpeak bei 586 u im EI-Spektrum und einige zusätzliche schwache Signale im ¹H-NMR-Spektrum des Rohprodukts stammen wahrscheinlich von **60**, dem Produkt der zweifachen elektrophilen aromatischen Substitution **60**.^[91] Da das ¹H-NMR-Spektrum des Rohprodukts neben den Signalen von **59** nur wenig intensive zusätzliche Signale (von **60**) zeigt, ist die geringe Ausbeute an isoliertem Monosubstitutionsprodukt **59** auf Reinigungsprobleme zurückzuführen.



Schema 3-9: Umsetzung von **49** mit **58**. (**59/60** = 9/1 bezüglich ¹H-NMR-Spektrum des Rohprodukts).

1,3-Bis-(4-methoxyphenyl)-1-methoxypropen (**49**) reagiert in Anwesenheit von ZnCl₂ mit 2,3-Dimethyl-1,3-butadien (**61**), Isopren (**62**) und 2-Methyl-1,3-pentadien (**63**) in 48 - 90 % Ausbeute zu den Cyclohexen-Derivaten **64**, **65** und **66** (Schema 3-10). Als Nebenprodukt konnte ein 1,2,3,4 tetrasubstituierter Vierring **67** isoliert werden (7 % Ausbeute), wobei lediglich eines der möglichen Diastereomere beobachtet wurde.



Schema 3-10: $[2^++4]$ und $[2^++2]$ Cycloadditionsprodukte.

Die Diels-Alder-Produkte **64** - **66** wie auch das Cyclobutanderivat **67** lassen sich durch das intermediäre Auftreten des Allylkations **41** erklären (Schema 3-10). Das aus **41** und den Dienen **61** - **63** gebildete Benzylkation **68** ist reaktiver als das 1,3-Bis-(4-methoxyphenyl)-allylkation **41** (geringere Delokalisation der positiven Ladung in **68** verglichen mit **41**). Um Folgereaktionen von **68** mit weiteren Dienen zu vermeiden, muss es aus der Reaktionsmischung entfernt werden. Die Lewis-Säure muss hierzu so gewählt werden, dass einerseits die Vorläuferverbindung **49** (Schema 3-4) ionisiert wird,

andererseits aber das benzyliche Carbeniumion **68** mit MX_nOMe^- zu den kovalenten Produkten **64** - **66** abreagiert.^[69]

Es erwies sich als zweckmäßig, die Reaktionen zu diesem Zweck in Diethylether durchzuführen.^[92, 93] Da unter diesen Bedingungen nur ein kleiner Teil des 1,3-Bis-(4-methoxyphenyl)-1-methoxypropens (**49**) ionisiert vorliegt, entsprechen die Überschüsse an Dien in etwa denen bei den kinetischen Untersuchungen. Es ist unwahrscheinlich, dass der Komplex **49**- ZnCl_2 als Dienophil mit den Dienen **61**, **62** und **63** zu den Produkten **64**, **65** und **66** reagiert (Schema 3-10), da später gezeigt wird, dass die Reaktion von **41** mit **61** - **63** mehrere Stunden dauert, so dass mit der weniger aktivierten Doppelbindung in **49**- ZnCl_2 eine deutlich längere Reaktionszeit zu erwarten wäre.

Die Entstehung des Cyclobutanderivats **67** lässt sich durch stufenweise $[2^++2]$ -Cycloaddition des 1,3-Bis-(4-methoxyphenyl)-allylkations (**41**) mit nicht ionisiertem 1,3-Bis-(4-methoxyphenyl)-1-methoxypropen (**49**) erklären, wobei ein Cyclobutyl-substituiertes Benzylkation entsteht. Analog zur vorher diskutierten $[2^++4]$ -Cycloaddition wird die Reaktionssequenz durch Übertragung von Methanolat aus dem komplexen Gegenion („ $\text{ZnCl}_2\text{OMe}^-$ “) abgeschlossen. Nimmt man an, dass die Doppelbindung in **49** eine ähnliche Nucleophile wie *p*-Methoxystyrol besitzt ($N = 3.31$ ^[94]) ist die gleichzeitige Bildung von **64** - **66** einerseits und **67** andererseits ein erster Hinweis darauf, dass die relative Reaktivität von **61** - **63** ($N = 1.10$ bis 3.09) und **49** (in kleinerer Konzentration vorliegend) gegenüber **41** durch deren *N*-Parameter beschrieben werden kann.

Im Falle der Reaktion von 1,3-Bis-(4-methoxyphenyl)-1-methoxypropen (**49**) mit 2,3-Dimethyl-1,3-butadien (**61**) in Anwesenheit von ZnCl_2 wurden nach ammonikalischer Aufarbeitung zwei Diastereomere **64a,b** (Verhältnis im Rohprodukt nicht bestimmt) erhalten, wovon eines aus siedendem Acetonitril kristallisiert werden konnte. Nach fraktionierter Kristallisation wurde ein Kristall von **64a** erhalten, der röntgenspektroskopisch untersucht wurde (Abbildung

3-4) Man erkennt die diäquatoriale Anordnung der Arylringe, welche relativ zueinander um ungefähr 90° verdrillt sind.

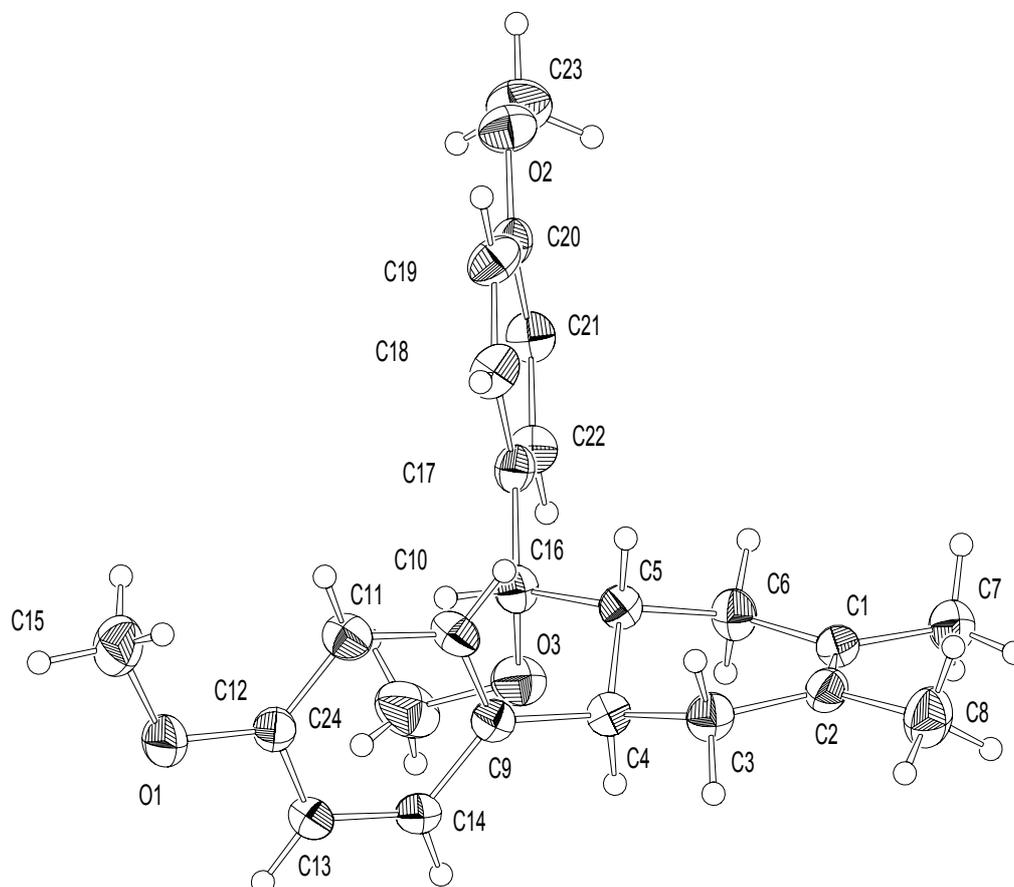
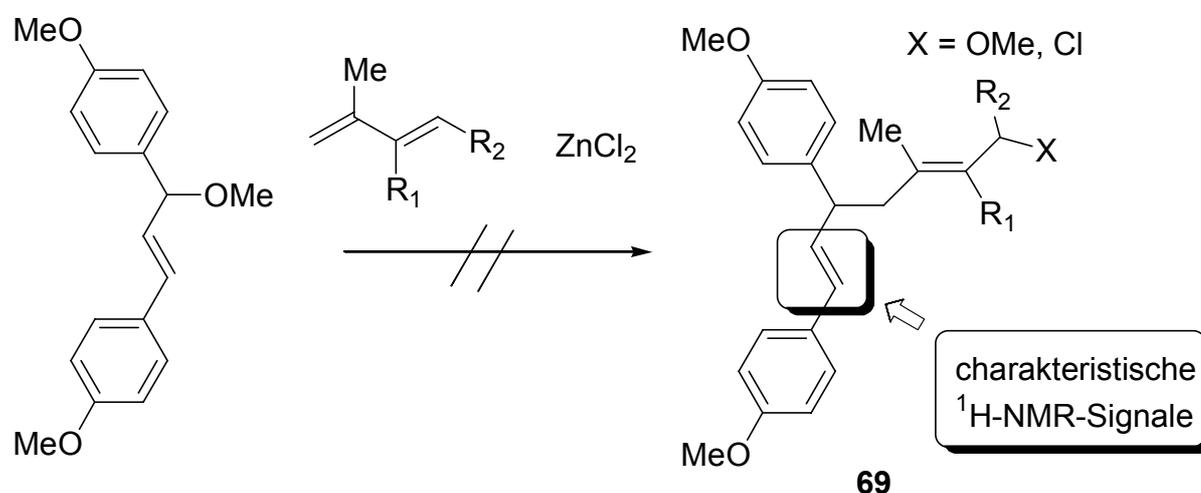


Abbildung 3-4: ORTEP-Darstellung von **64a**; Ausgewählte Bindungslängen: C_1C_2 (1.332 Å), C_4C_5 (1.533 Å), C_4C_9 (1.516 Å), C_5C_6 (1.520 Å), C_5C_{16} (1.535 Å), Winkel: $C_{17}C_{16}C_5$ (112.52 Grad) und Diederwinkel: $C_9C_4C_5C_{16}$ (-49.0 Grad), $C_9C_4C_4C_6$ (-174.58 Grad).

Die Reaktion von Isopren **62** mit 1,3-Bis-(4-methoxyphenyl)-1-methoxypropen (**49**) in Gegenwart von $ZnCl_2$ ergab nach ammonikalischer Aufarbeitung ein Diastereomerenmisch **65a,b** im Verhältnis 6:1 (GC-MS), während die entsprechende Reaktion von 2-Methyl-1,3-pentadien **63** unter gleichen Bedingungen ein Gemisch von vier Verbindungen **66a,b,c,d** liefert. Drei Produkte besitzen nach GC-MS-Analyse eine Masse von 366 u (10.7, 81.1,

2.4 % GC-MS) und werden als Stereoisomere **66a,b,c** angesehen, während eines einen Massenpeak von 334 u (2.4 %) aufweist, der mit einem Produkt vereinbar ist, das durch Abspaltung von Methanol aus **66** zustande kommt. Es ist nicht klar, ob das Produkt mit Masse 334 bereits im Rohprodukt vorlag, oder ob Methanoleliminierung im Gaschromatographen dafür verantwortlich ist.

Die Bildung stabiler offenkettiger Produkte **69** (Schema 3-11) bei den Umsetzungen mit 2,3-Dimethyl-1,3-butadien (**61**), mit Isopren (**62**) und mit 2-Methyl-1,3-pentadien (**63**) kann ausgeschlossen werden, da die charakteristischen Signalsätze im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der trans-Doppelbindungen nicht gefunden werden.

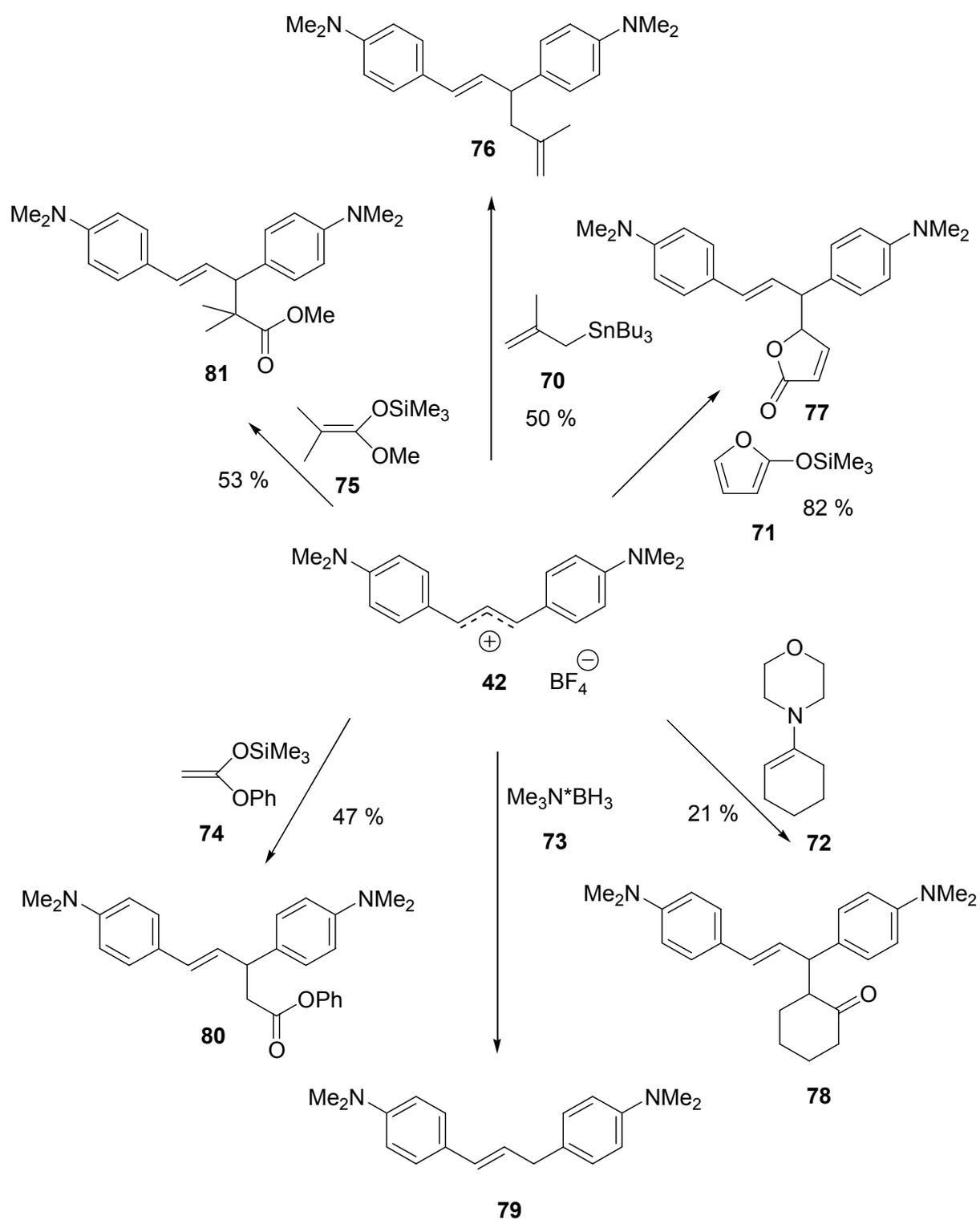


Schema 3-11: Denkbare offenkettige Produkte

3.4 Präparative Untersuchungen mit 1,3-Bis-(*p-N,N*-dimethylaminophenyl)-allylkation (**42**)

3.4.1 Umsetzungen mit one-bond Nucleophilen

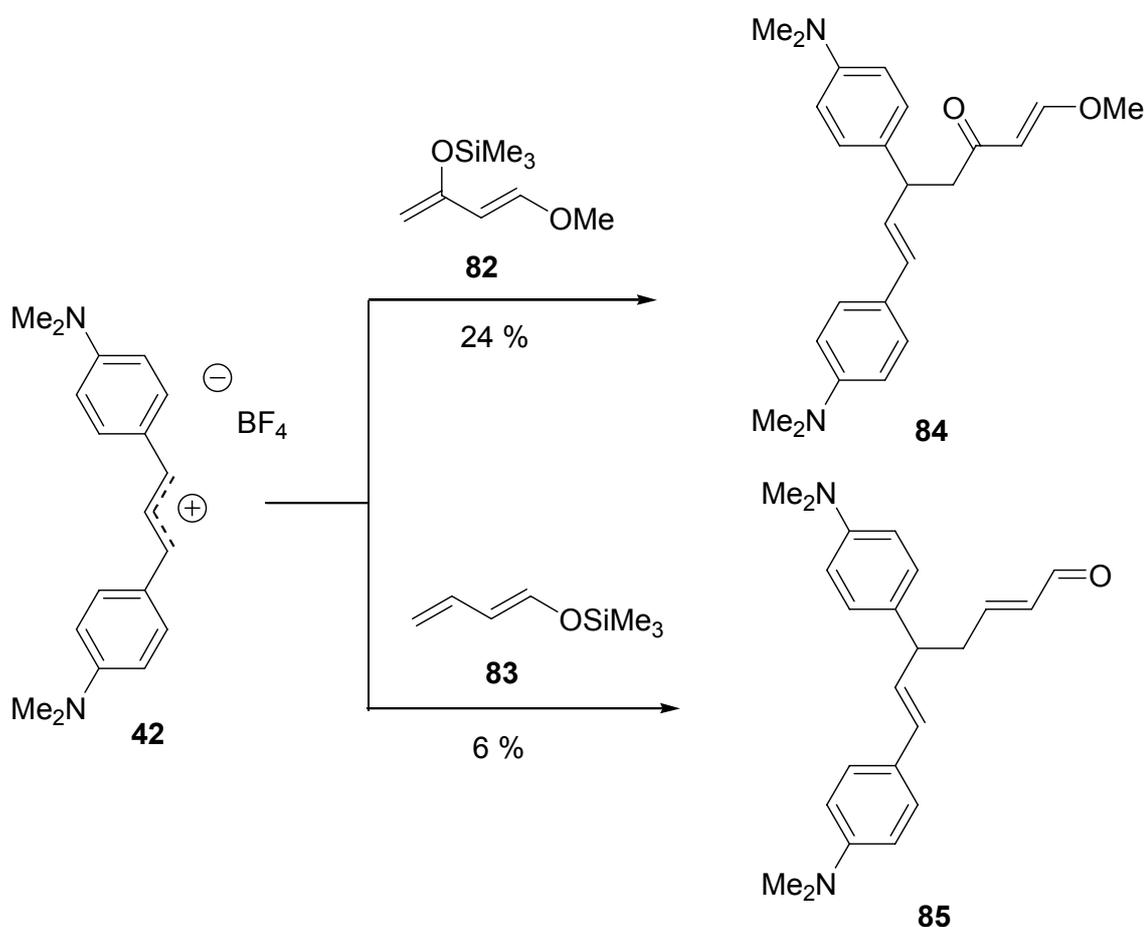
Lösungen von 1,3-Bis-(*p-N,N*-dimethylaminophenyl)-allyl-tetrafluorborat **42-BF₄** lieferten mit Tributyl-(2-methyl-2-propenyl)-stannan (**70**), 2-Trimethylsiloxyfuran (**71**), Morpholinocyclohexen (**72**), Trimethylaminboran (**73**), 1-Phenoxy-1-trimethylsiloxyethen (**74**), und 2-Methyl-1-methoxy-1-trimethylsiloxy-propen (**75**) nach wässriger Aufarbeitung die erwarteten Produkte **76** - **81** (Schema 3-12).



Schema 3-12: Umsetzung von **42** mit one-bond Nucleophilen.

3.4.2 Umsetzungen mit Nucleophilen, die Mehrzentrenreaktionen eingehen können

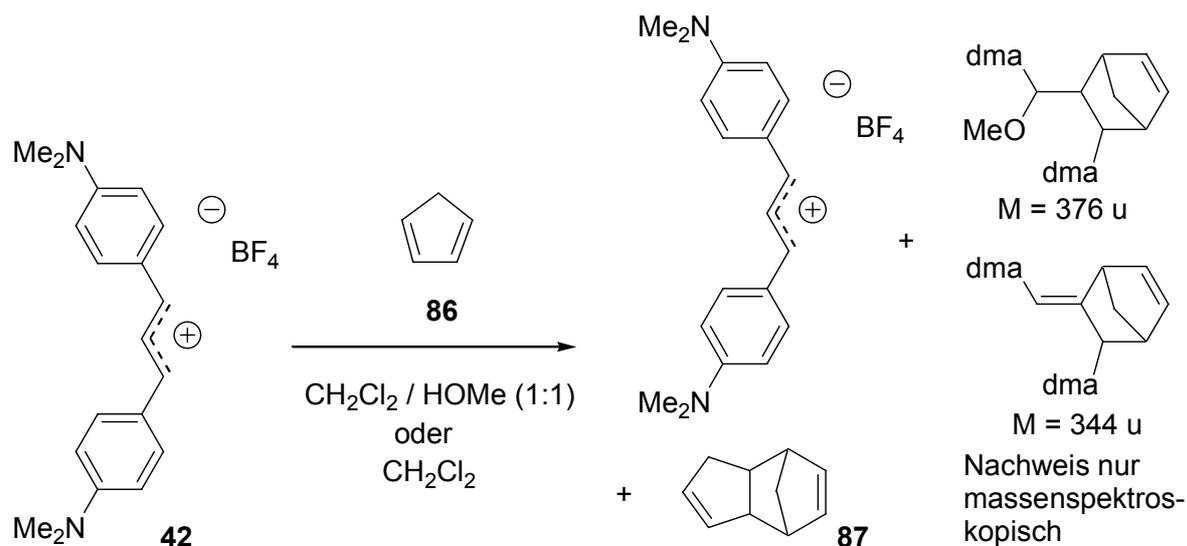
Cycloadditionsreaktionen des 1,3-Bis-(*p*-*N,N*-dimethylaminophenyl)-allylkations (**42**) mit Dienen, wie beim 1,3-Bis-(4-methoxyphenyl)allylkation (**41**) konnten nicht gefunden werden. Mit *trans*-1-Methoxy-3-trimethylsiloxy-1,3-butadien (**82**) (Danishefsky-Dien) wurden ebenso wie mit 1-Trimethylsiloxy-1,3-butadien (**83**) nur geringe Ausbeuten an **84** und **85**, Produkten der Einzentren-Addition, isoliert (Schema 3-13).



Schema 3-13: Reaktionen von **42** mit Dienen.

Bei der Reaktion von 1,3-Bis-(*p*-*N,N*-dimethylaminophenyl)-allyl-tetrafluoroborat (**42**) mit Cyclopentadien (**86**) (Schema 3-14) konnte auch bei einer Reaktionszeit von drei Tagen kein Additionsprodukt isoliert werden. Das 1,3-Bis-(*p*-*N,N*-dimethylaminophenyl)-allyl-tetrafluoroborat wurde zu 90 %

zurückgewonnen. Während im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Reaktionsrückstandes nur die Signale von Dicyclopentadien (**87**) zugeordnet werden konnten, zeigte die massenspektroskopische Untersuchung des Diethyletherextrakts des Rohprodukts, mit dem Auftreten der Massenpeaks 376 u und 344 u (Strukturvorschläge in Schema 3-14), dass eine äußerst langsame Reaktion von **42** mit **87** nicht ausgeschlossen werden kann ($k_{\text{ber}} = 6.2 \times 10^{-6} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$).



Schema 3-14: Umsetzung von **42** mit Cyclopentadien (dma = *p*-*N,N*-Dimethylaminophenyl).

3.5 Kinetische Untersuchungen der Reaktionen von 1,3-Diaryllallylkationen

Während der Reaktionen der Allylkationen **41** und **42** mit Nucleophilen tritt eine nahezu vollständige Entfärbung der lila bzw. grün gefärbten Carbeniumionen-Lösungen ein. Die Reaktionsverfolgung erfolgte daher photometrisch. Dabei wurde zunächst das Elektrophil im Messkolben vorgelegt und anschließend das Nucleophil bzw. Dien zugegeben. Die Änderung des UV-Vis-Spektrums während der Reaktion wurde aufgezeichnet (Spektrometer der Firma J&M), und der Absorptions-Zeitverlauf bei einer Wellenlänge ausgewertet. Anhand einer Eichkurve für das 1,3-Dianisylallylkation wurde festgestellt, dass

die Absorptions-Konzentrations-Beziehung bis zu Absorptionwerten von ca. 2 linear verläuft (Gültigkeit des Lambert-Beerschen Gesetzes). Alle Messungen wurden deshalb so durchgeführt, dass Absorptionwerte von 1.5 nicht überschritten wurden.

Die Reaktion des 1,3-Bis-4-methoxyphenyl-allyltetrafluoroborats mit *N*-Methylpyrrol verläuft bei Raumtemperatur so schnell, dass eine Untersuchung mit der beschriebenen Standardapparatur nicht möglich war. Daher wurde eine Stopped-Flow-Apparatur (Meßsystem SF-61DX2 der Firma Hi-TECH Scientific) verwendet.

3.5.1 Kinetikauswertung

Die kinetischen Untersuchungen der Reaktionen der Allylkationen erfolgte mit großen Nucleophil-Überschüssen (mindestens 10 Äquivalente Nucleophil bezogen auf Allylkation). Die Nucleophilkonzentrationen konnten daher als konstant während der Reaktion betrachtet werden. Daher erhält man Geschwindigkeitsgesetze pseudo-erster Ordnung bezüglich der Carbeniumion-Konzentration.

$$-\frac{d[R^+]}{dt} = k_{obs} \times [R^+] \quad (28)$$

$$k_{obs} = k_2 \times [Nu]_0 \quad (29)$$

Durch Variation der Nucleophilkonzentration (meist um Faktor 5) wurde gezeigt, dass die Reaktionsgeschwindigkeit linear von der Nucleophilkonzentration abhängt. Daher liegt ein Geschwindigkeitsgesetz zweiter Ordnung vor.

$$-\frac{d[R^+]}{dt} = k_2 \times [R^+] \times [Nu]_0 \quad (30)$$

Nach Integration erhält man:

$$\ln ([R^+]_t / [R^+]_0) = k_{\text{obs}} \times t \quad (31)$$

Aus der Steigung einer Auftragung von $\ln [R^+]$ gegen die Zeit t erhält man die Geschwindigkeitskonstante k_{obs} , aus der durch Division durch die Nucleophilkonzentration $[\text{Nu}]_0$ die Geschwindigkeitskonstante zweiter Ordnung (k_2) erhalten wird (Gleichung 29).

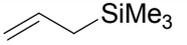
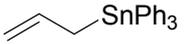
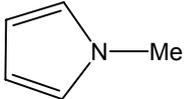
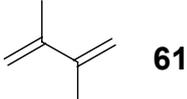
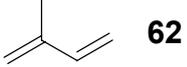
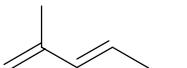
Bei Messungen mit der Stopped-flow-Apparatur wurde die Auswertung mit dem Programm KinestAsyst 2 der Firma HI-TECH Scientific durchgeführt. Dabei wird eine Exponentialfunktion an die experimentell erhaltenen Daten mit Hilfe der Methode der kleinsten Quadrate angepasst. Auch hier wurde die Geschwindigkeitskonstante k_2 zweiter Ordnung durch Division der Geschwindigkeitskonstante pseudoerster Ordnung durch die Nucleophilkonzentration erhalten.

3.5.2 Kinetische Untersuchungen mit dem 1,3-Bis-(4-methoxyphenyl)-allylkation (41)

Im Falle des 1,3-Bis-(4-methoxyphenyl)-allylkations wurden die Reaktionen mit den one-Bond- π -Nucleophilen Allyltrimethylsilan (**53**), Allyltriphenylstannan (**54**), und *N*-Methylpyrrol (**58**), den Hydridendonoren Dimethylphenylsilan (**56**) und Triphenylsilan (**88**) sowie mit den 1,3-Dienen 2,3-Dimethylbutadien (**61**), Isopren (**62**) und 2-Methyl-1,3-pentadien (**63**) untersucht.

Die Reaktionen des 1,3-Bis-(4-methoxyphenyl)-allylkations mit diesen Reaktionspartnern, ausgenommen die Reaktion mit Allyltriphenylstannan (**54**), folgen Geschwindigkeitsgesetzen zweiter Ordnung, erster Ordnung bezüglich des Carbenium-Ions und erster Ordnung bezüglich des Nucleophils. Die beobachteten Geschwindigkeitskonstanten k_{exp} sind in Tabelle 3-4 aufgeführt.

Tabelle 3-4: Experimentell beobachtete (k_{exp}) und mit Hilfe von Gleichung 5 berechnete Geschwindigkeitskonstanten (k_{ber}) der Reaktionen des 1,3-Dianisylallylkationens **41** mit π -Nucleophilen und Hydridendonoren.

Elektrophil	Nucleophil	<i>N</i>	<i>s</i>	k_{exp} /L mol ⁻¹ s ⁻¹	k_{ber} (Gl. 5) ^e /L mol ⁻¹ s ⁻¹
41 -BF ₄	 53	1.79	0.94	0.69 ^b	1.5
41 -BF ₄ ^c	 54	3.09	0.90	(≈ 27) ^d	22
41 -OTf ^a	 58	5.85	1.03	4.9 × 10⁴ ^b	2.4 × 10 ⁴
41 -BF ₄ ^c	Ph ₃ SiH (88)	2.06	0.68	0.71	2.1
41 -BF ₄ ^c	PhMe ₂ SiH (56)	3.27	0.73	4.7	17
41 -ZnCl ₂ OMe ^f	 61	1.17	(1.00)	0.42	0.37
41 -ZnCl ₂ OMe ^f	 62	1.10	0.98	0.11	0.32
41 -ZnCl ₂ OMe ^f	 63	3.01	(1.00)	39	26

^a Ionisation von **49** mit Trimethylsilyltriflat

^b Die zur Berechnung des *E*-Parameters verwendeten Geschwindigkeitskonstanten sind fett gedruckt; nach Ausgleichsrechnung erhält man für **41**: *E* = -1.60

^c Zusatz von 0.1 Äquivalenten Trimethylsilyltriflat, um partiell hydrolysiertes **41** zu ionisieren.

^d Geschwindigkeitsgesetz zweiter Ordnung wird nicht erfüllt.

^e Berechnet mit Gleichung 5 und Elektrophilieparameter *E* = -1.60

^f Ionisation von **49** mit ZnCl₂*OEt₂

Die Neukorrelation des Gesamtdatensatzes in der Arbeitsgruppe Mayr führte 2001, d.h. zu einem Zeitpunkt als die in Tabelle 3-4 angegebenen kinetischen Daten bereits ermittelt waren, zur Einteilung der Nucleophile in Referenzsysteme und Nichtreferenzsysteme.^[1] Zur Bestimmung von Elektrophilieparametern werden seitdem nur noch Referenznucleophile

herangezogen. Für das 1,3-Bis-(4-methoxyphenyl)allylkation erhält man aufgrund der Geschwindigkeitskonstanten der Reaktionen mit den Referenznucleophilen Allyltrimethylsilan (**53**) und *N*-Methylpyrrol (**58**) einen Elektrophilieparameter von $E = -1.60$.

Der Vergleich der beobachteten Geschwindigkeitskonstanten (Tabelle 3-4, Spalte 5) der Reaktionen des 1,3-Bis-4-methoxyphenyl-allylkations mit Dimethylphenylsilan und Trimethylsilan mit den berechneten Werten (Tabelle 3-4, Spalte 6) zeigt, dass auch die Geschwindigkeit der Reaktionen des Allylkations **41** mit Hydridendonatoren durch Gleichung 5 beschrieben werden kann. Die Größe der Abweichungen zwischen berechneten und beobachteten Geschwindigkeitskonstanten entspricht derjenigen bei analogen Reaktionen von Benzhydrylkationen.^[1]

Wie bereits erwähnt, gilt Gleichung 5 unter der Bedingung, dass nur eine neue Bindung im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt geknüpft wird. Bei Mehrzentrenreaktionen kann jedoch der Übergangszustand von der gleichzeitigen Ausbildung mehrerer σ -Bindungen profitieren. Dies würde bedeuten, dass die Reaktion schneller verläuft, als nach Gleichung 5 berechnet wird (vgl. Abbildung 1-4).

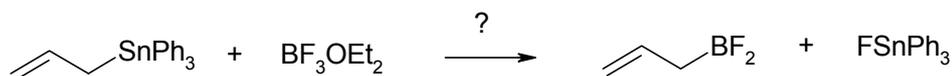
Die Geschwindigkeitskonstanten k_{exp} und k_{ber} der Reaktionen von **41** mit **61** - **63** stimmen im Rahmen der Fehlergrenze überein. Daraus kann geschlossen werden, dass die Übergangszustände dieser Reaktionen nicht von der gleichzeitigen Ausbildung zweier neuer σ -Bindungen profitieren. Es kann nicht entschieden werden, ob die Reaktionen stufenweise oder konzertiert über einen unsymmetrischen Übergangszustand verläuft. Hingegen lässt sich aufgrund der geringen Abweichung von k_{exp} und k_{ber} folgern, dass Gleichung 5, die für die Einzentrenreaktionen zwischen Carbeniumionen und ungeladenen Nucleophilen abgeleitet wurde, auch für die Vorhersage der Geschwindigkeiten der $[2^+ + 4]$ -Cycloadditionen von **41** mit konjugierten Dienen verwendet werden kann.

Bei den Reaktionen des 1,3-Bis-(4-methoxyphenyl)-allylkations (**41**) mit Allyltriphenylstannan (**54**) ist hingegen der Quotient $k_{\Psi}/[\mathbf{54}]$ nicht von der Konzentration des Nucleophils unabhängig (Tabelle 3-5).

Tabelle 3-5: Kinetische Experimente der Reaktion des Allyl-Tetrafluorborats **41**-BF₄ mit Allyltriphenylstannan (**54**) ($s = 0.90$, $N = 3.09$).

$c(\mathbf{41})$ /mol L ⁻¹	$c(\mathbf{54})$ /mol L ⁻¹	$c(\mathbf{54})/c(\mathbf{41})$	$k_{\Psi}/[\mathbf{54}]$ /L mol ⁻¹ s ⁻¹	U /%	T /°C
1.10×10^{-5}	1.28×10^{-4}	11.7	18.2	62.4	19.9
1.09×10^{-5}	1.28×10^{-4}	11.7	17.6	61.7	20.0
1.34×10^{-5}	3.13×10^{-4}	23.3	27.1	99.0	19.9
1.31×10^{-5}	4.60×10^{-4}	35.0	32.5	96.4	19.9
1.29×10^{-5}	6.76×10^{-4}	52.5	33.1	99.7	20.0

Zusammen mit den geringen Ausbeuten bei den präparativen Untersuchungen deutet dies auf eine Nebenreaktion, möglicherweise Ummetallierung, wie in Schema 3-15 formuliert, hin.^[95, 96]



Schema 3-15: Ummetallierung von Allylstannanen.

Auch bei einer Ionisation von 1,3-Bis-(4-methoxyphenyl)-1-methoxypropen (**49**) mit Trimethylsilyltriflat zeigt sich jedoch eine Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante von der Nucleophil-Konzentration (Tabelle 3-6).

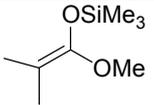
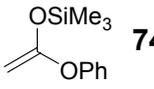
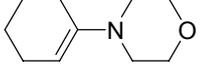
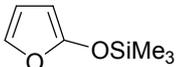
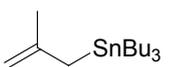
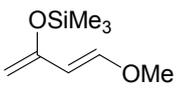
Tabelle 3-6: Kinetische Experimente der Reaktion des Allyl-Triflats **41**-OTf (Ionisation von **49** mit Trimethylsilyltriflat) mit Allyltriphenylstannan (**54**) ($s = 0.90$, $N = 3.09$).

$c(\mathbf{41})$ /mol L ⁻¹	$c(\mathbf{54})$ /mol L ⁻¹	$c(\mathbf{54})/c(\mathbf{41})$	$k_{\Psi}/[\mathbf{54}]$ /L mol ⁻¹ s ⁻¹	U /%	T /°C
1.41×10^{-5}	1.43×10^{-4}	10.1	15.1	72.3	19.8
1.07×10^{-5}	2.16×10^{-4}	20.3	24.1	99.2	19.9
9.76×10^{-6}	2.94×10^{-4}	30.1	34.8	99.0	19,9
1.11×10^{-5}	3.34×10^{-4}	30.1	34.7	96.4	19.9
1.25×10^{-5}	6.31×10^{-4}	50.7	36.3	99.9	19.8

3.5.3 Kinetische Untersuchungen mit dem 1,3-Bis-(*p*-*N,N*-dimethylaminophenyl)-allylkation (**42**)

Die Reaktionen des 1,3-Bis-(*p*-*N,N*-dimethylaminophenyl)-allylkations (**42**) mit den Nucleophilen 1-Methoxy-2-trimethylsiloxy-2-methyl-propen (**75**), 1-Phenoxy-1-trimethylsiloxyethen (**74**), *N*-Morpholino-Cyclohexen (**72**), 2-Trimethylsiloxyfuran (**82**), 2-Methylallyl-tributylstannan (**70**), sowie trans-1-Methoxy-3-trimethylsiloxy-1,3-butadien (**82**) wurden kinetisch untersucht (Tabelle 3-7).

Tabelle 3-7: Experimentell beobachtete (k_{exp}) und mit Hilfe von Gleichung 5 berechnete Geschwindigkeitskonstanten (k_{ber}) der Reaktionen des 1,3-Bis-(*p*-*N,N*-dimethylaminophenyl)-allylkation (**42**) mit π -Nucleophilen.

Nucleophil	<i>N</i>	<i>S</i>	k_{exp} /L mol ⁻¹ s ⁻¹	k_{ber} /L mol ⁻¹ s ⁻¹
 75	9.00	0.98	1.1 × 10² ^a	57
 74	8.23	0.81	1.9 ^a	6.7
 72	11.4	0.83	4.8 × 10³ ^{a, c}	3.0 × 10 ³
 71	7.22	1	0.79	1.0
 70	7.48	0.89	(0.77) ^b	1.7
 82	8.57	0.84	5.2 ^d	14
 86	2.30	1.06	-	6.2 × 10 ⁻⁶

^a Die zur Berechnung des *E*-Parameters verwendeten Geschwindigkeitskonstanten sind fett gedruckt: *E*-Parameter nach Korrelationsanalyse: -7.21

^b Geschwindigkeitsgesetz zweiter Ordnung wird nur näherungsweise erfüllt.

^c $H^\ddagger = 73.6 \text{ kcal mol}^{-1}$, $S^\ddagger = -476 \text{ cal mol}^{-1}\text{K}^{-1}$

^d Geschwindigkeitskonstanten der einzelnen Messungen weichen stärker voneinander ab als üblicher beobachtet.

Wie auf Seite 79 diskutiert, werden nur die Geschwindigkeitskonstanten der Reaktionen mit Referenznucleophilen (hier **72**, **74** und **75**) zur Berechnung des Elektrophilieparameters $E(\mathbf{42}) = 7.21$ nach Gl. 5 herangezogen. Der außerordentlich kleine Unterschied von berechneter und experimenteller Geschwindigkeitskonstante der Reaktion von **42** mit **71** liegt deutlich unterhalb der Standardabweichung, die bei Anwendung von Gleichung 5 üblicherweise beobachtet wird. Die Übereinstimmung der experimentellen und berechneten

Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion von **42** mit trans-1-Methoxy-3-trimethylsiloxy-1,3-butadien (**82**) zeigt wie schon die präparative Untersuchung, dass das Dien **82** mit dem Allylkation **42** nur als one-bond-Nucleophil reagiert.

Bei der Untersuchung der Reaktion von **42** mit 2-Methylallyltributylstannan (**70**) wird (analog der Reaktion von **41** mit **54**) kein Geschwindigkeitsgesetz zweiter Ordnung gefunden, wie aus der Abhängigkeit des Quotienten $k_{\Psi}/[\mathbf{70}]$, in Tabelle 3-8 ersichtlich ist.

Tabelle 3-8: Kinetische Experimente der Reaktion des Allyltetrafluoroborats **42**-BF₄ mit 2-Methylallyl-tributylstannan ($N = 7.48$, $s = 0.89$).

$c(\mathbf{42})$ /mol L ⁻¹	$c(\mathbf{70})$ /mol L ⁻¹	$c(\mathbf{70})/c(\mathbf{42})$	$k_{\Psi}/[\mathbf{70}]$ /L mol ⁻¹ s ⁻¹	U /%	T /°C
8.23×10^{-6}	1.11×10^{-4}	13.6	0.68	95.5	20.0
8.20×10^{-6}	2.42×10^{-4}	29.5	0.77	83.8	20.0
9.53×10^{-6}	5.17×10^{-4}	54.2	0.87	98.6	20.4

3.6 Einordnung der Allylkationen **41** und **42** in die Elektrophilieskala

Das 1,3-Bis-(4-methoxyphenyl)-allylkation (**41**) ($E = -1.60$) zeigt gegenüber dem Bis-(4-methoxyphenyl)methylium-Ion ($E = 0$) eine um ungefähr 1½ Größenordnungen erniedrigte Elektrophilie (Abbildung 3-5); dies spiegelt die Bedeutung der Allylresonanz wider. Das 1,3-Bis-(*p*-*N,N*-dimethylaminophenyl)-allylkation (**42**) ($E = -7.21$) profitiert hingegen weniger von der Allylresonanz: die Elektrophilie unterscheidet sich nur geringfügig von der des Bis-(*p*-*N,N*-dimethylaminophenyl)methylium-Ions ($E = -7.02$).

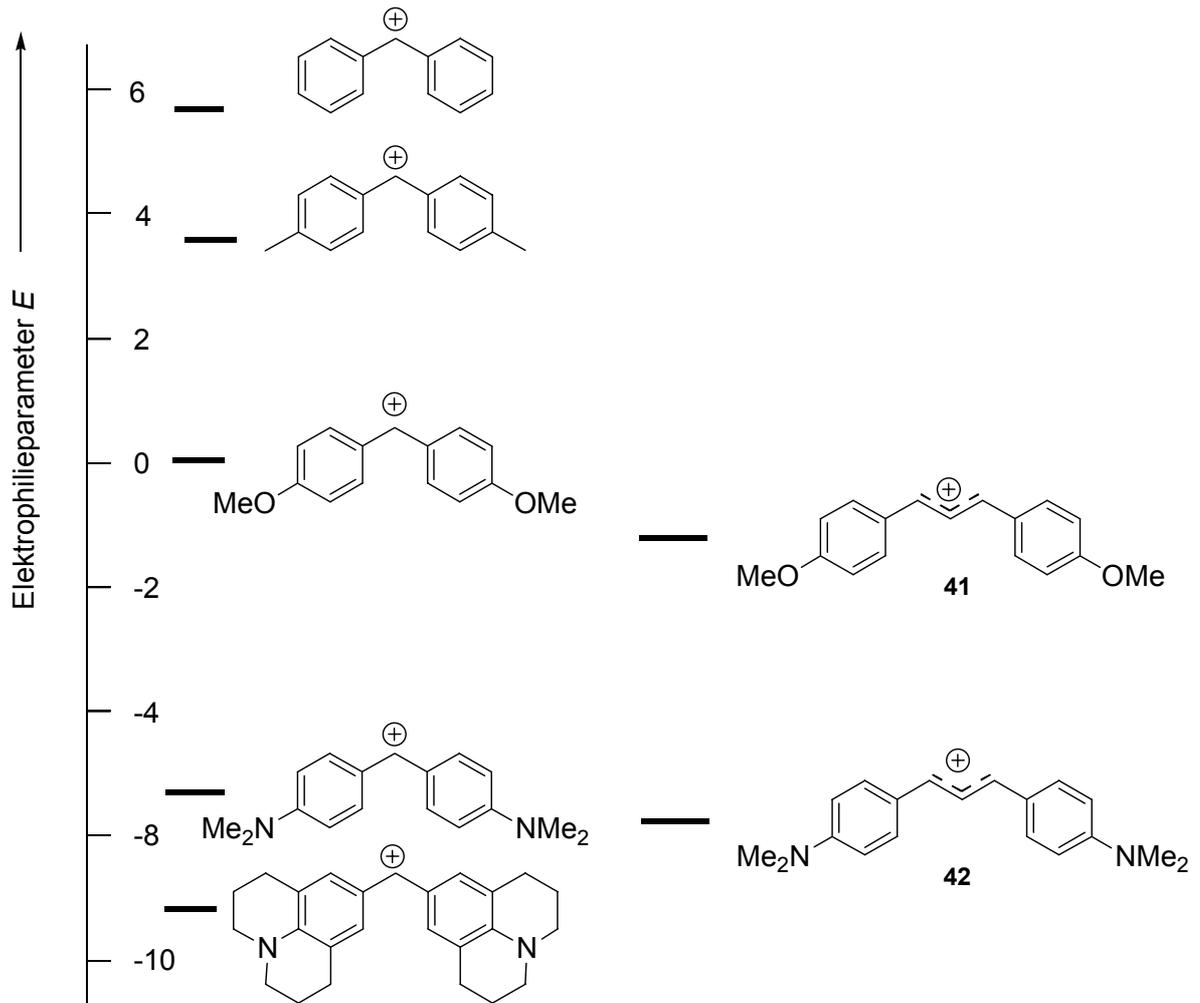


Abbildung 3-5: Vergleich der Elektrophilie von Benzhydryl- und Allylkationen.

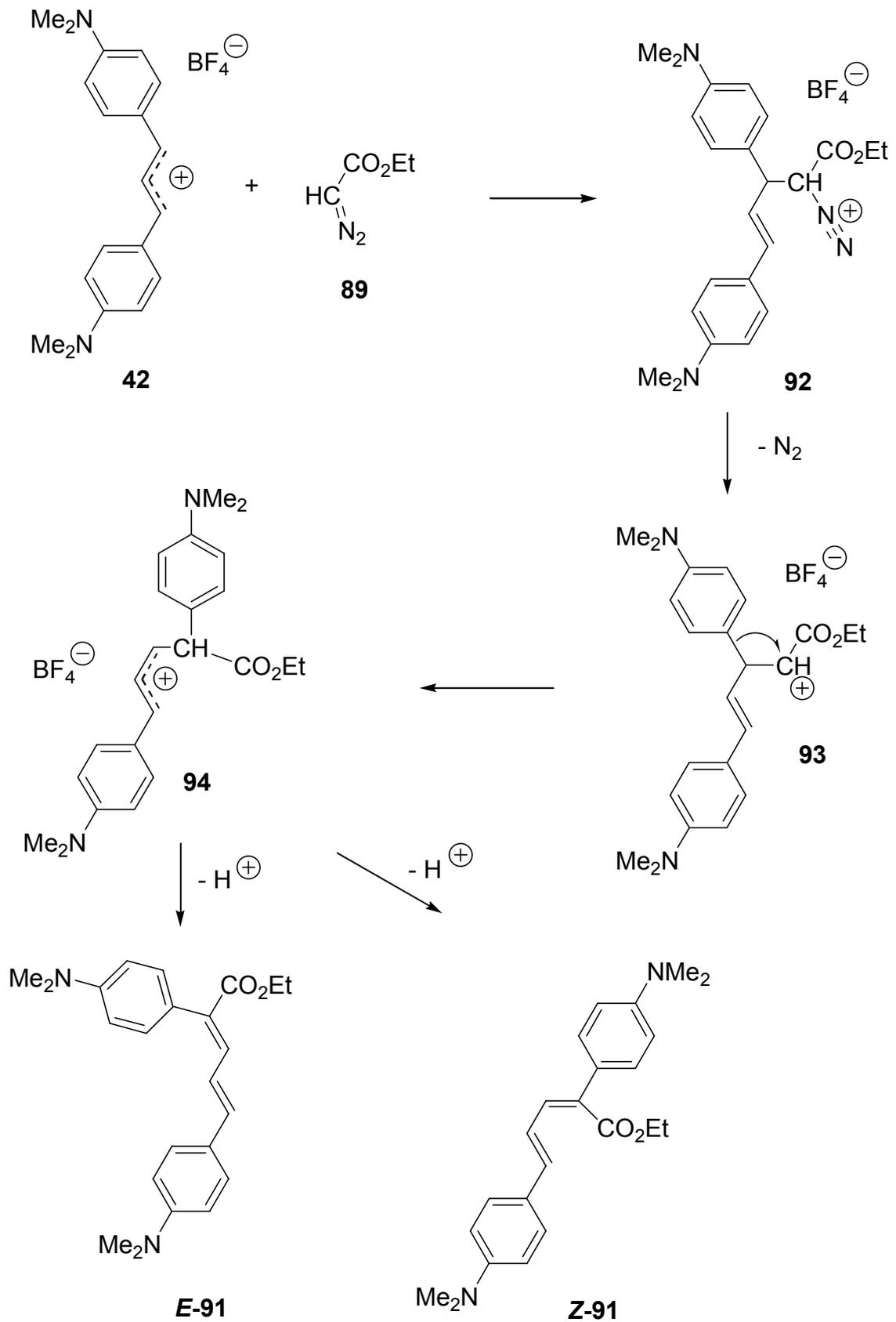
Durch die Bestimmung des Elektrophilie-Parameters des 1,3-Bis-(4-methoxyphenyl)-allylkations (**41**) und des 1,3-Bis-(*p*-*N,N*-dimethylaminophenyl)-allylkations (**42**) ist es nunmehr möglich, Geschwindigkeitskonstanten der Reaktionen dieser Carbeniumionen mit beliebigen Nucleophilen (mit bekanntem *s*- und *N*-Parameter) vorherzusagen.

3.7 Reaktionen von Allylkationen mit Diazoverbindungen

Wie die bisher dargestellten Untersuchungen zeigen, profitieren die Übergangszustände der Diels-Alder-Reaktionen von 1,3-Diarylallylkationen nicht von der gleichzeitigen Ausbildung mehrerer Bindungen. Ob dies auch auf andere Cycloadditionen von Allylkationen z.B. 1,3-dipolare Cycloadditionen^[97-99] zutrifft, ist bisher nicht untersucht worden. Daher wurde die Reaktion des 1,3-Bis-(*p-N,N*-dimethylaminophenyl)-allyl-tetrafluoroborats (**42**) mit Diazoessigester (**89**) und die Reaktion des 1,1-Bis-(*p-N,N*-dimethylaminophenyl)-3-phenyl-allyl-tetrafluoroborats (**90**)^[100] mit Trimethylsilyldiazomethan (**95**) untersucht.

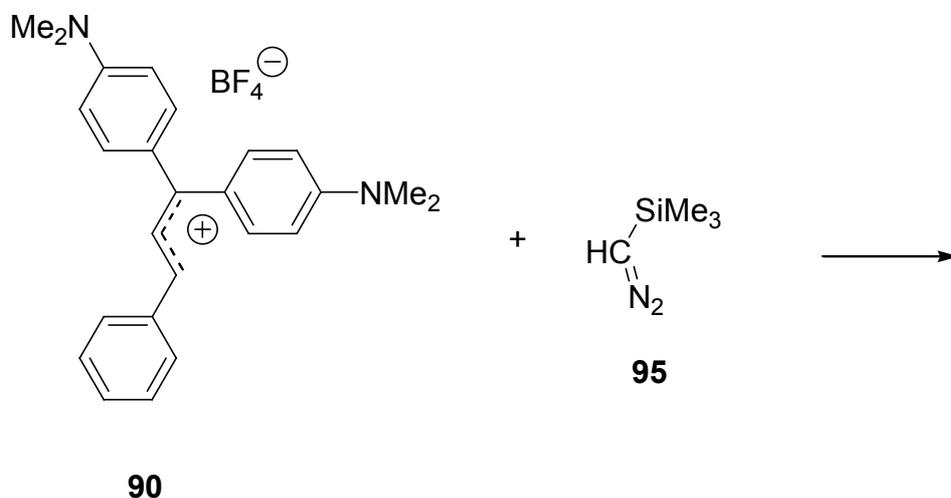
Setzt man 1,3-Bis-(*p-N,N*-dimethylaminophenyl)-allyl-tetrafluoroborat (**42**) mit Diazoessigester (**89**) um, erhält man ein komplexes Produktgemisch, welches präparativ nicht getrennt werden konnte. Weder im ¹H-NMR-Spektrum, noch massenspektroskopisch konnten Hinweise auf Cycloadditionsprodukte gefunden werden. Im Massenspektrum findet man als intensives Signal nur $m/e = 364$ u, das von den Strukturen (**E**)/(**Z**)-**91** stammen könnte (Schema 3-16).

Es wird angenommen, dass die Bildung von (**E/Z**)-**91** ähnlich wie bei der Reaktion des Dimethylamino-substituierten Benzhydrylkations $(dma)_2CH^+$ mit Diazoessigester verläuft (Schema 3-16).^[101] Die Addition von Diazoessigester (**89**) an das Allylkation **42** führt zum Diazonium-Ion **92**. Unter Austritt von Stickstoff und Wanderung des Arylrestes entsteht Allylkation **94**, welches nach Abspaltung eines Protons **E-91** oder **Z-91** ergibt.



Schema 3-16: Vorschlag zum Verlauf der Reaktion von **42** mit Diazoessigester (**89**).

Zusätzlich wurde die Reaktion des 1,1-Bis-(*p*-*N,N*-dimethylaminophenyl)-3-phenyl-allyl-tetrafluorborats (**90**) mit Trimethylsilyldiazomethan (**95**) kinetisch untersucht (Schema 3-17).



Schema 3-17: Reaktion von **90** mit **95**.

Da die aus $E(\mathbf{90}) = -8.97^{[100]}$, $N(\mathbf{95}) = 8.98$ und $s(\mathbf{95}) = 0.75^{[102]}$ nach Gleichung 5 berechnete Geschwindigkeitskonstante $k_{\text{ber}} = 1.02 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ gut mit dem experimentellen Wert ($k_{\text{exp}} = 0.65 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$) übereinstimmt, kann gefolgert werden, dass sich **95** als one-bond-Nucleophil gegenüber **90** verhält.

4 Quantenchemische Untersuchungen der Reaktion von Allylkationen mit Dienen

4.1 Übergangsstrukturen und Übergangszustände

Als Übergangszustand wird nach Eyring^[10] ein quasi thermodynamischer Zustand mit maximaler freier Enthalpie ΔG auf der Reaktionskoordinate bezeichnet, der Reaktanten und Produkte (Minima) voneinander trennt (vgl. Abbildung 4-1).^[103] Eine Übergangsstruktur entspricht einem Sattelpunkt auf einer theoretisch bestimmten schwingungslosen Hyperfläche der Totalenergie ΔE_{tot} .^[104] Tatsächlich hat ein Molekül selbst bei 0 K eine gewisse Schwingungsenergie. Diese Nullpunktsschwingungsenergie ZPE ist aus den berechneten Schwingungsfrequenzen zugänglich. Dies gilt ebenso für die Enthalpie und Entropie eines Systems bei einer definierten Temperatur. Die Größe ΔG unterscheidet sich um $-T\Delta S$ von ΔH . Bei einer Reaktion mit großer Barriere in der potentiellen Energie und einem kleinen Entropieterm, wird sich der Übergangszustand nur wenig von der Übergangsstruktur unterscheiden. Dieser Fall ist in Abbildung 4-1, **A** dargestellt. Ist hingegen die Barriere relativ niedrig und der Entropieterm bedeutend (Fall **B**, Abbildung 4-1), werden sich Übergangszustand und Übergangsstruktur geometrisch deutlich unterscheiden.

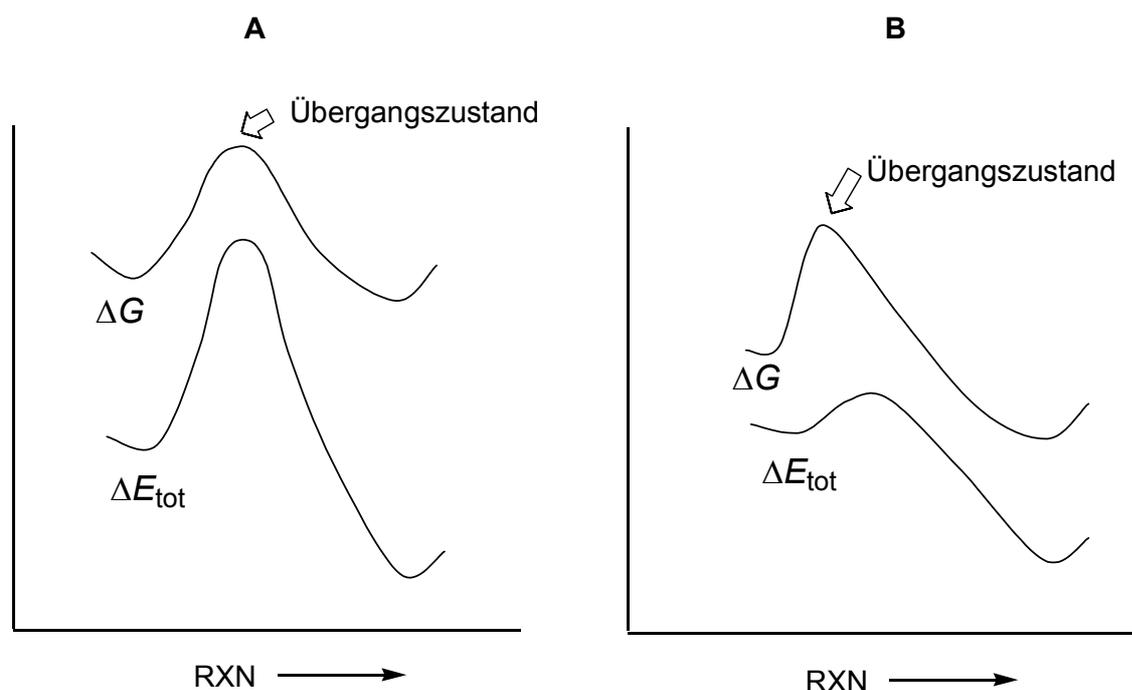


Abbildung 4-1: Verlauf von ΔE_{tot} und ΔG entlang des Reaktionspfades. **A:** Auftreten einer großen Barriere bezüglich ΔE_{tot} . Übergangsstruktur und Übergangszustand fallen näherungsweise zusammen. **B:** sehr kleine Barriere bezüglich ΔE_{tot} . Übergangsstruktur und Übergangszustand unterscheiden sich deutlich.^[104]

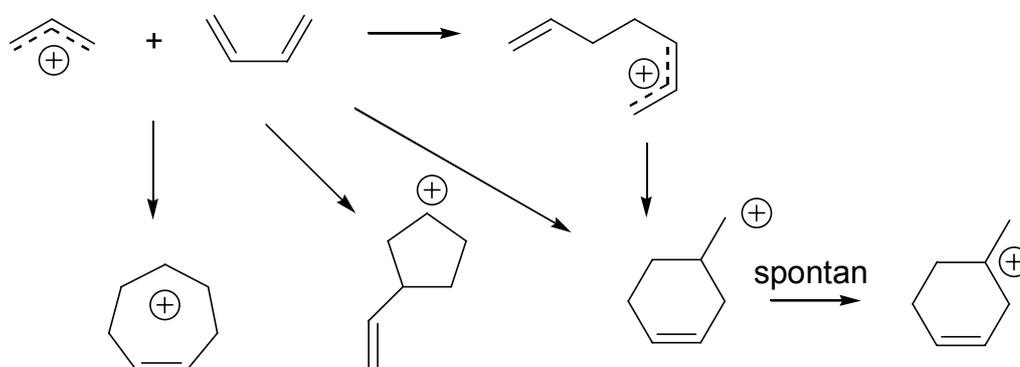
4.2 Untersuchung des Pfades der Reaktion des 1,1-Dimethylallylkations mit *s-cis*-Butadien

4.2.1 Ausgangssituation

Quantenchemische Untersuchungen werden üblicherweise an Modellsystemen durchgeführt, die weniger Atome enthalten als die experimentell untersuchten Systeme. Dies liegt darin begründet, dass mit zunehmender Zahl der Atome die notwendige Rechenzeit exponentiell ansteigt. Quantenchemisch kann die Energie eines Systems bei beliebiger Anordnung der Atomkerne bestimmt werden. Werden sehr viele solche Rechnungen durchgeführt, kann man die vollständige Energiehyperfläche für ein nicht schwingendes System erhalten. Ein solches Vorgehen ist in der Praxis bei Modellsystemen von mehr als ca. 4-5 Atomen unmöglich. Der Chemiker wird sich aber insbesondere für stationäre

Punkte auf der Energiehyperfläche interessieren. Unter Zuhilfenahme der chemischen Intuition wird man daher versuchen, die Energiehyperfläche um diese Punkte genauer zu erkunden. Die Erkundung kann bei genügend kleinen Modellsystemen auch umfassender durchgeführt werden, als dies mit „realen“ Molekülen der Fall wäre.

Das einfachste Modellsystem zur Untersuchung der Reaktion von Allylkationen mit Dienen ist das unsubstituierte Allylkation und 1,3-Butadien. Untersuchungen der Reaktion des Allylkations mit 1,3-Butadien auf MP2/6-31G(d)//HF/6-31G(d) Niveau^[105] ergaben, dass die stark exotherme Reaktion barriereelos erfolgt.



Schema 4-1: Von Pascual-Teresa und Houk untersuchte Reaktion des Allylkations mit 1,3-Butadien.^[105]

Als Modell für die Reaktion von Allylkationen mit 1,3-Dienen wurde in dieser Arbeit aufgrund vorhandener experimenteller Daten die Reaktion des 1,1-Dimethylallylkations mit *s-cis*-1,3-Butadien^[2] gewählt (Abbildung 4-2).

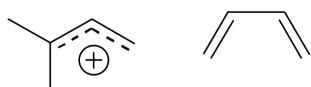
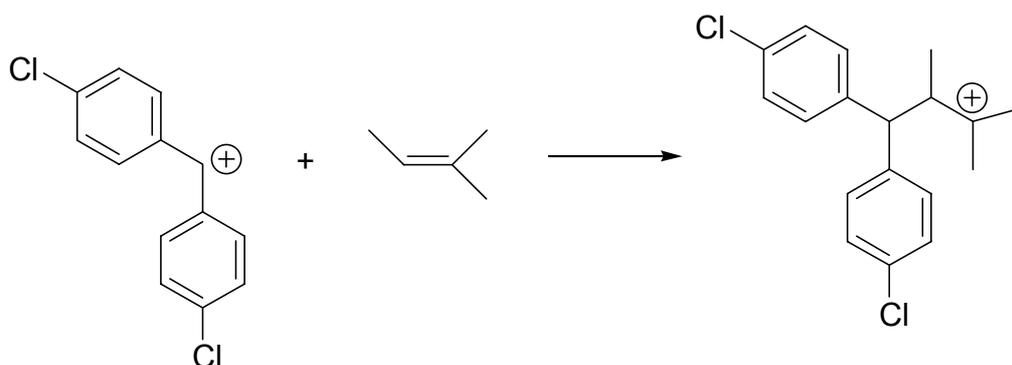


Abbildung 4-2: Modellsystem zur Untersuchung der Reaktion von Allylkationen mit 1,3-Dienen.

Das 1,1-Dimethylallylkation stellt ein sehr reaktives Carbeniumion dar. Konkurrenzexperimente (in Lösung) mit 2-Methylallyltrimethylsilan (k_a) und Allyltrimethylsilan (k_b) ergaben eine relative Geschwindigkeit von $k_a/k_b = 1.85$.^[106] Daraus wurde gefolgert, dass die Reaktion mit 2-Methylallyltrimethylsilan diffusionskontrolliert verläuft. Der kleine Wert der Konkurrenzkonstante von $k_a/k_b = 1.85$ zeigt an, dass dies näherungsweise auch für die Reaktion mit Allyltrimethylsilan gilt.^[106] Beide Reaktionen verlaufen also so schnell, dass der Gültigkeitsbereich von Gleichung 5 nicht erreicht wird. Insofern ist nur eine Abschätzung des E -Parameters des 1,1-Dimethylallylkations von $E \approx 8$ möglich. Für die Reaktion des 1,1-Dimethylallylkations mit Butadien würde man somit nach Gleichung 5 eine Geschwindigkeitskonstante von $k = 10^7 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ vorhersagen.

Kinetische Untersuchungen der Reaktion des durch einen Laserpuls generierten Bis-*p*-chlorbenzhydrylkations $(\text{pcp})_2\text{CH}^+$ mit 2-Methyl-2-buten^[107] bei Temperaturen von -21 bis 18 °C ergaben eine von der Temperatur nahezu unabhängige Geschwindigkeitskonstante von $7.4 \times 10^7 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Daraus berechnet sich eine negative Aktivierungsenthalpie ΔH^\ddagger von $-0.7 \pm 0.3 \text{ kcal mol}^{-1}$ und eine Aktivierungsentropie ΔS^\ddagger von $-24.9 \pm 1.0 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$.



Schema 4-2: Reaktion des Bis-*p*-chlorbenzhydrylkations mit 2-Methyl-2-buten.

Dies bedeutet, dass sehr schnelle Carbeniumion-Alken-Reaktionen knapp unterhalb der Diffusionsgrenze ($2-4 \times 10^9 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ in CH_3CN , CH_2Cl_2) entropiekontrolliert verlaufen. Dies scheint für schnelle bimolekulare Reaktionen

ein generelles Phänomen zu sein und tritt beispielsweise auch bei der Addition von Carbenen an Alkene auf.^[108, 109]

4.2.2 Reaktionspfade und Reaktionsenergien

Bei den quantenchemischen Untersuchungen der Reaktion des 1,1-Dimethylallylkations und *s-cis*-1,3-Butadien wurden drei Reaktionspfade untersucht. Der lineare Angriff, der *exo*- und der *endo*-Angriff. (Abbildung 4-3)

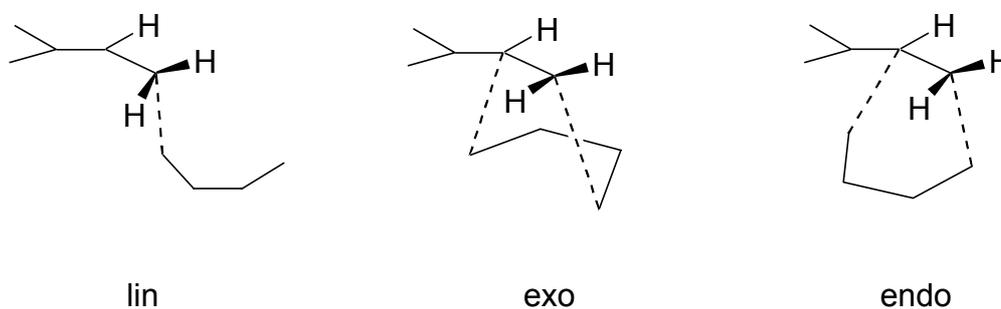
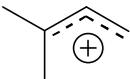
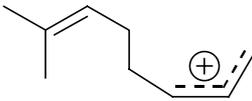
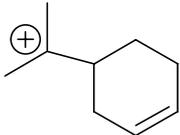


Abbildung 4-3: Untersuchte Pfade der Reaktion des 1,1-Dimethylallylkations mit *s-cis*-1,3-Butadien.

Als Produkte wurden einerseits das lineare Additionsprodukt, als auch das Produkt der Diels-Alder-Reaktion untersucht. Das lineare Additionsprodukt in der in Abbildung 4-4 gezeichneten Konformation ist um $17.0 \text{ kcal mol}^{-1}$ (E_0 , B3LYP/6-31G(d,p)) günstiger als die getrennten Edukte (1,1-Dimethylallylkation und *s-cis*-1,3-Butadien). Diese Energieabnahme spiegelt hauptsächlich die Verwandlung einer CC- π -Bindung (65 kcal mol^{-1}) in eine CC- σ -Bindung (85 kcal mol^{-1}) wider, da die Stabilisierungsenergie des Allylkations nur wenig abnimmt. Für die Bildung des 6-Rings **96** berechnet sich eine Energieabnahme um $33.6 \text{ kcal mol}^{-1}$ gegenüber den getrennten Edukten (Tabelle 4-1).

Tabelle 4-1: Berechnete E_0 und G^{298} Werte für die Edukte bzw. Produkte der Reaktion von 1,1-Dimethylallylkation mit *s-cis*-1,3-Butadien (B3LYP/6-31G(d,p)).

			
		97	96
E_0	0 kcal mol ⁻¹	-17.0 kcal mol ⁻¹	-33.6 kcal mol ⁻¹
G^{298}	0 kcal mol ⁻¹	- 5.4 kcal mol ⁻¹	-20.2 kcal mol ⁻¹

Auffallend ist, dass die neue Bindung C₃C₄ im linearen Additionsprodukt **97** mit 1.663 Å ungewöhnlich lang ist (Abbildung 4-4). Die CC-Bindungsknüpfung zwischen einem Carbeniumion und einem Alken unter Ausbildung eines neuen Carbeniumions mit ähnlicher Stabilisierungsenergie führt also zu einer gedehnten Einfachbindung. Entsprechend liegt auch im 2,4,4-Trimethyl-pent-2-yl-kation (**98**) (Abbildung 4-4) eine lange CC-Einfachbindung vor (1.602 Å // RHF/6-31G(d)).^[110]

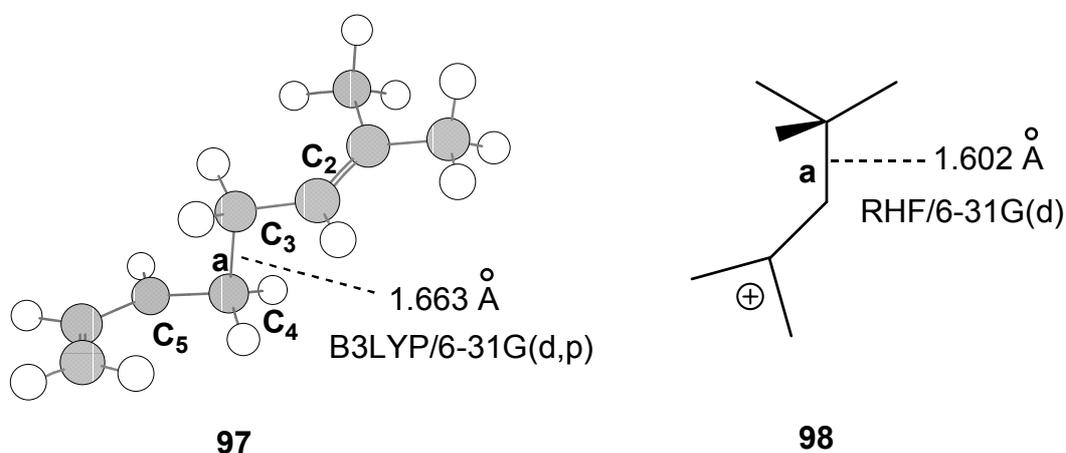


Abbildung 4-4: Lange CC-Einfachbindung in den Additionsprodukten von Carbenium-Ionen und Alkenen. Berechnung von **97** auf B3LYP/6-31G(d,p) Niveau und von **98**^[110] auf RHF/6-31G(d) Niveau.

4.2.3 Voruntersuchungen auf B3LYP/6-31G(d,p)-Niveau

Die Bindung **a** der Struktur **97** wurde schrittweise, von 1.663 Å ausgehend, bis zu 3.263 Å auf definierte Werte fixiert und der Rest des Moleküls optimiert (=relaxed scan) (Abbildung 4-5). Man erkennt, dass bezogen auf E_{tot} keine Energiebarriere vorliegt (Abbildung 4-5). Im Bereich zwischen 2.2 und 3.0 Å ist dabei die Steigung etwas kleiner als bei kürzeren Abständen.

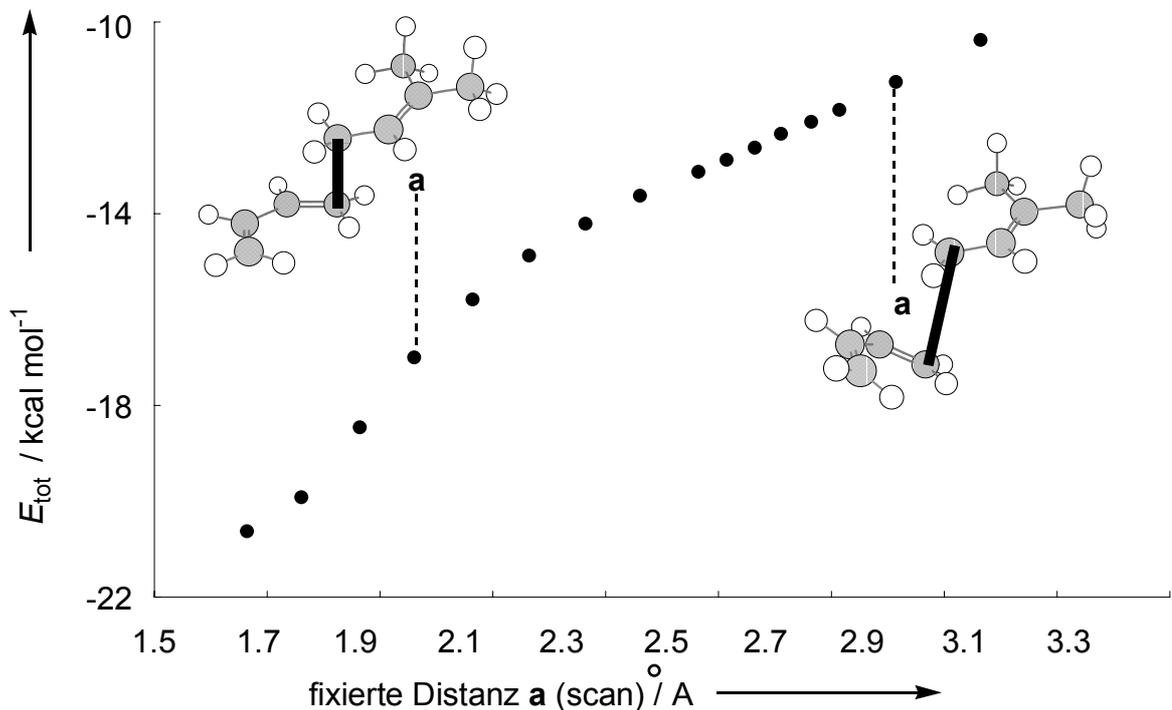


Abbildung 4-5: Totalenergie E_{tot} entlang des linearen Reaktionspfades auf B3LYP/6-31G(d,p) Niveau.

Die Abwesenheit eines Maximums von E_{tot} muss nicht zwangsläufig eine barrierelose Reaktion bedingen. Um den Einfluss der Entropie zu untersuchen, wurden Frequenzrechnungen an den Strukturen, welche aus dem oben beschriebenen Verfahren (relaxed scan) erhalten wurden, durchgeführt. Es wurde also eine Reaktionskoordinate vorgegeben, auch wenn dieses Verfahren nicht unproblematisch ist.^[103] Dieses Vorgehen entspricht dem beispielsweise

von Keating angewendeten Verfahren zur Aufklärung der Cyclopropan-Bildung aus 1,2-Dichlorethyliden und Ethylen bzw. Tetramethylethylen.^[109]

Man erkennt, dass die Abnahme von Enthalpie ΔH und Totalenergie E_{tot} mit Verkürzung des Abstandes a nahezu synchron verlaufen (Abbildung 4-6). Das Produkt $-T\Delta S$ zeigt einen Anstieg mit kürzer werdender Bindungslänge a und kompensiert die Abnahme der Enthalpie teilweise.

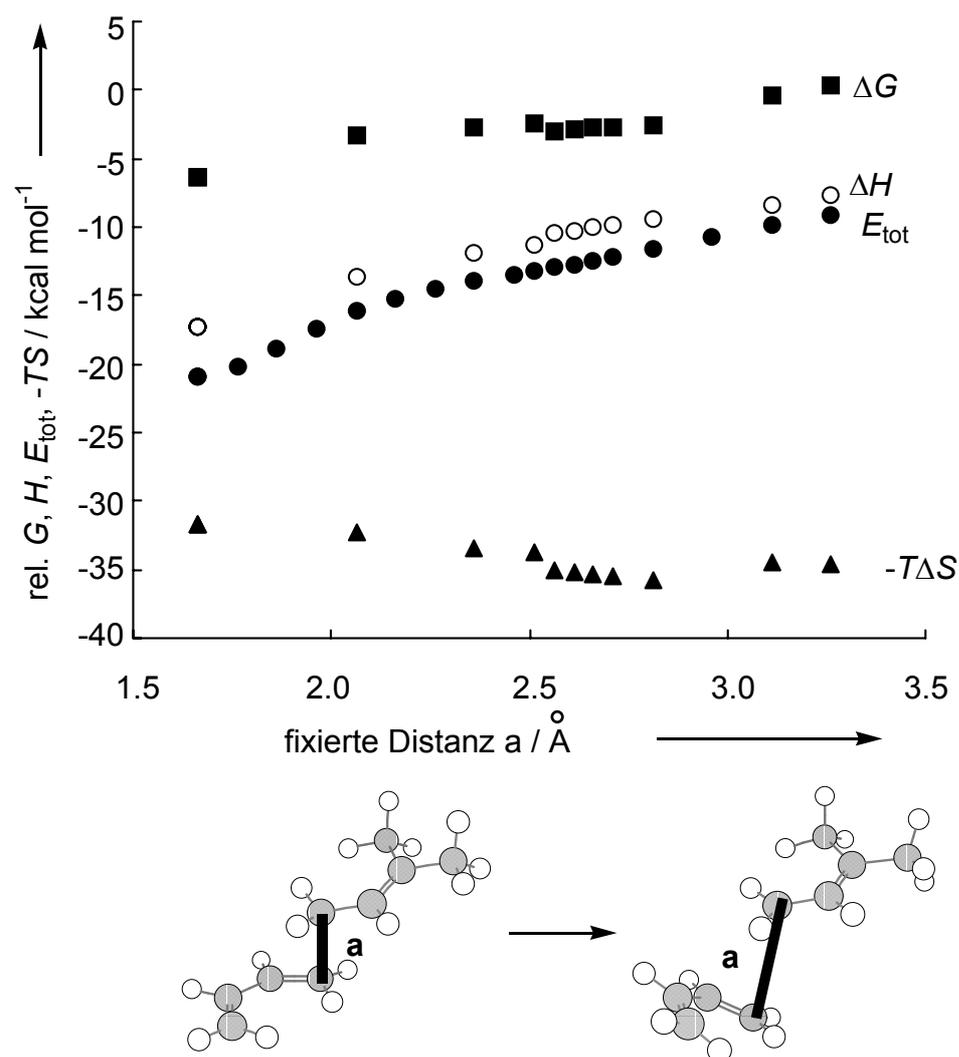


Abbildung 4-6: Totalenergie E_{tot} , Enthalpie ΔH , freie Enthalpie ΔG und $-T\Delta S$ entlang des Pfades der linearen Annäherung auf B3LYP/6-31G(d,p) Niveau.

Die freie Enthalpie ΔG (Abbildung 4-7) ist nur für die Strukturen mit $a=3.11$ Å und $a=3.26$ Å größer als die der getrennten Edukte. Bei Verkürzung der Bindungslänge a bis 2.51 Å nimmt die freie Enthalpie ΔG ab. Bei weiterer

Reduktion der Bindungslänge auf $a=2.46 \text{ \AA}$ wird hingegen ein größerer Wert von ΔG erhalten. Dieser Anstieg ist durch den Korrekturterm aus der Frequenzanalyse bedingt, denn E_{tot} sinkt zwischen 2.56 \AA und 2.46 \AA in gleichem Maße ab wie zwischen 2.46 \AA und 2.36 \AA . Der Unterschied von ΔG für die Strukturen mit $a = 2.51 \text{ \AA}$ und 2.46 \AA ist allerdings so gering, dass das Minimum von ΔG bei $a = 2.51 \text{ \AA}$ eher auf Probleme der Frequenzrechnung, als auf ein Intermediat hinweist.

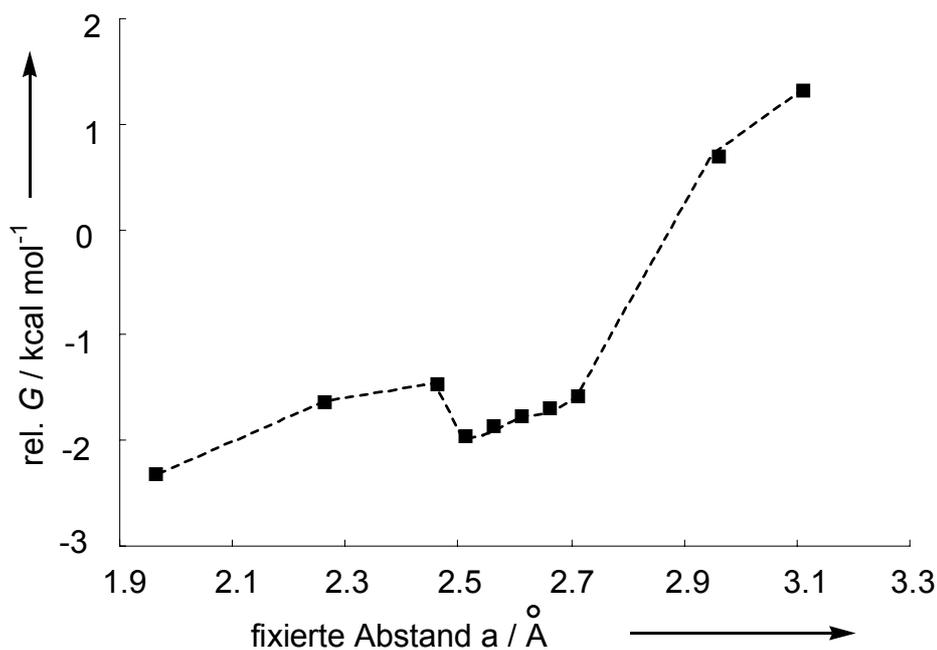


Abbildung 4-7: Freie Enthalpie ΔG entlang des Pfades der linearen Annäherung auf B3LYP/6-31G(d,p) Niveau.

Tabelle 4-2: relative Totalenergien E_{tot} , relative Enthalpien ΔH , relative freie Enthalpien ΔG der untersuchten linearen Annäherung in kcal mol⁻¹ auf B3LYP/6-31G(d,p) Niveau.

Abstand a / Å	E_{tot} / kcal mol ⁻¹	ΔH / kcal mol ⁻¹	ΔG / kcal mol ⁻¹
1.663	-20.6	-17.5	-5.4
1.763	-19.9		
1.863	-18.5		
1.963	-17.0		
2.063	-15.8	-13.9	-2.3
2.163	-14.9		
2.263	-14.2		
2.363	-13.6	-12.1	-1.6
2.463	-13.1		
2.513	-12.9	-11.5	-1.5
2.563	-12.6	-10.7	-2.0
2.613	-12.4	-10.5	-1.9
2.663	-12.1	-10.3	-1.8
2.713	-11.8	-10.0	-1.7
2.813	-11.3	-9.6	-1.6
2.963	-10.4		
3.113	-9.5	-8.6	0.7
3.263	-8.7	-7.9	1.3
getrennte Edukte	0.0	0.0	0.0

4.2.4 Untersuchungen auf B3LYP/6-311G(d,p)-Niveau

Um verlässlichere Ergebnisse zu erhalten, wurde die Struktur **97** mit größerem Basissatz (B3LYP/6-311G(d,p)) optimiert. Erneut wurde die Länge a (Abbildung 4-8) bei definierten Werten fixiert und der Rest des Moleküls optimiert. Die erhaltenen Strukturen wurden nun erneut einer Frequenzrechnung unterzogen. Die Totalenergie wurde außerdem in allen Fällen auf B3LYP/6-311++G(3df,2pd) Niveau berechnet. Abbildung 4-8 zeigt den Verlauf der Totalenergien als Funktion des fixierten Abstands a für den Fall der linearen Annäherung. Die Energien auf B3LYP/6-31G(d,p) Niveau beziehen sich auf die entsprechenden Geometrien. Im gesamten untersuchten Bereich ergeben die Rechnungen mit der 6-31G(d,p) Basis die niedrigsten Totalenergien relativ zu den isolierten Reaktanten. Mit 6-311G(d,p) als Basis erhält man relative Totalenergien, die zwischen 2 und 3 kcal mol⁻¹ über den Werten des 6-31G(d,p) Basissatzes liegen. Bei noch größerem Basissatz, 6-311++G(3df,2pd) wird der gleiche Effekt, in geringerem Ausmaß, beobachtet. Die Steigungen der beiden Fitkurven von $E_{\text{tot}}(\text{B3LYP/6-311++G(3df,2pd)})$ und $E_{\text{tot}}(\text{B3LYP/6-311G(d,p)})$ sind über den untersuchten Bereich der fixierten Länge nahezu identisch und außerdem zwischen $a=2.1 \text{ \AA}$ und 2.5 \AA auch etwas niedriger als im übrigen Bereich. Dagegen fällt die Fitkurve von $E_{\text{tot}}(\text{B3LYP/6-31G(d,p)})$ mit kürzer Distanz a gegenüber den beiden anderen stärker ab.

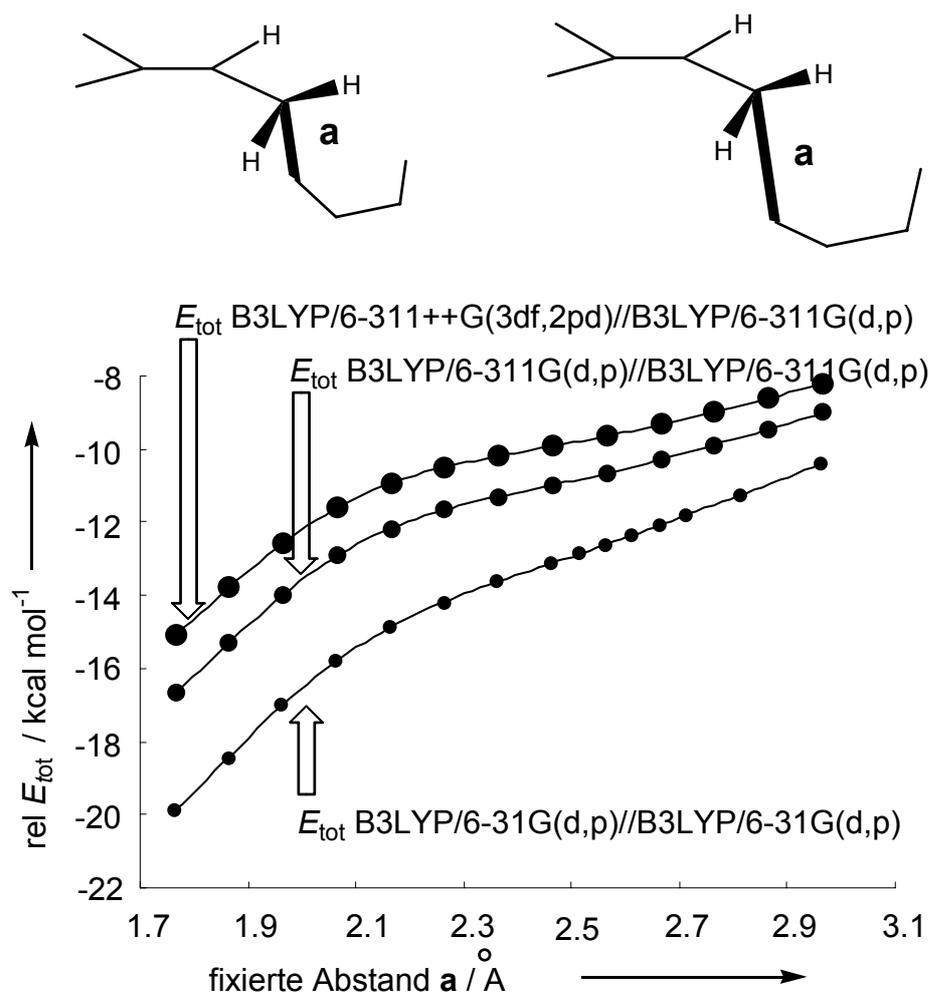


Abbildung 4-8: Verlauf der Totalenergie entlang des Pfades der linearen Annäherung mit verschiedenen Basissätzen.

Auf dem B3LYP/6-311++G(3df,2pd)//B3LYP/6-311G(d,p)-Niveau ergibt sich das in Abbildung 4-9 dargestellte Bild. Das Produkt aus Temperatur und negativer Entropie steigt mit kürzer werdendem Abstand a abgesehen von einem kleinen Maximum bei 1.9654 \AA nahezu linear an und kompensiert die abnehmende Enthalpie ΔH . Die freie Enthalpie ΔG ist im Bereich von 2.964 bis 1.8654 \AA annähernd konstant. Ein schwach ausgeprägtes Maximum der ΔG Kurve ($+1.9 \text{ kcal mol}^{-1}$) wird bei einem Abstand von 2.26 \AA gefunden (Tabelle 4-3).

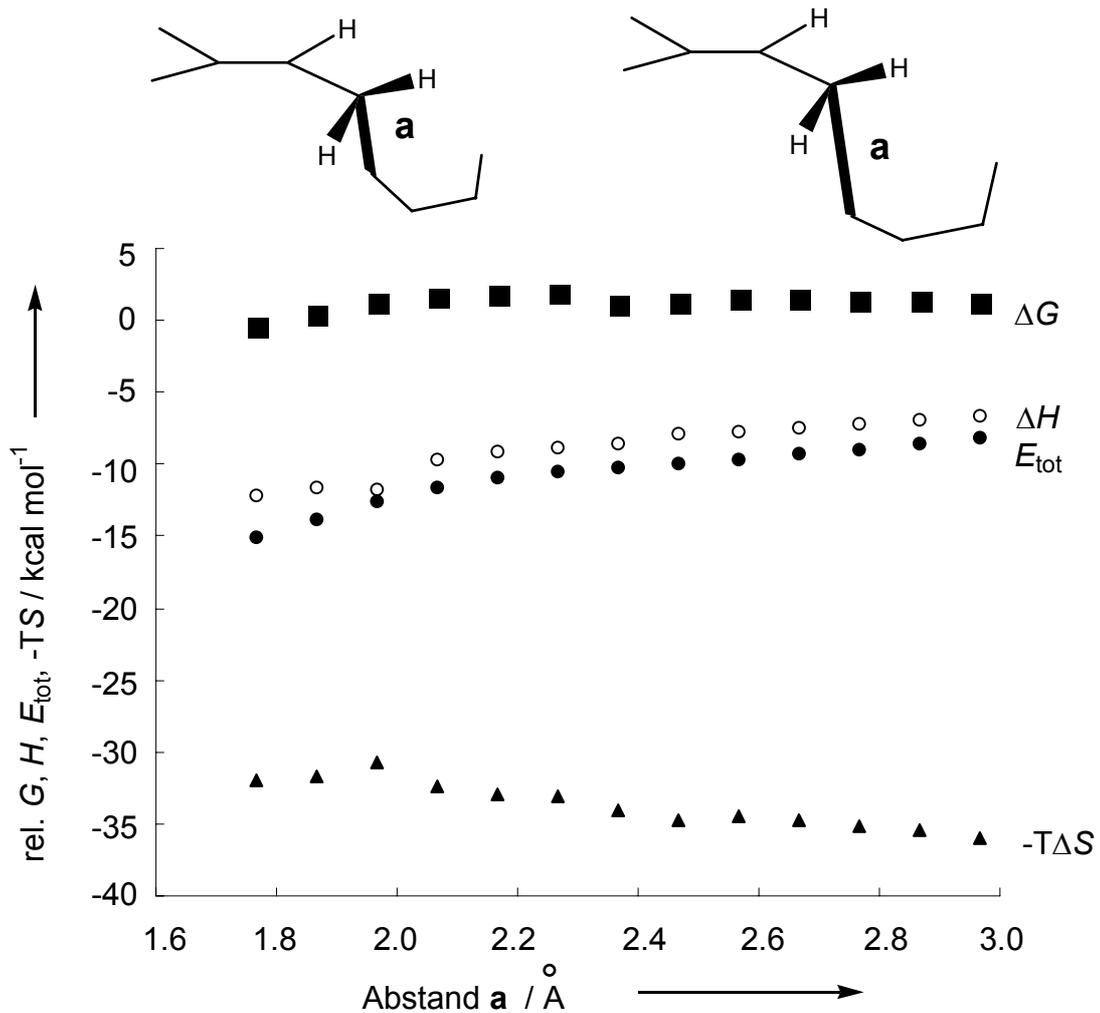


Abbildung 4-9: Totalenergie E_{tot} , Enthalpie ΔH , freie Enthalpie ΔG und $-T\Delta S$ entlang des Pfades der linearen Annäherung auf B3LYP/6-311++G(3df,2pd)//B3LYP/6-311G(d,p) Niveau.

Um die gesamte Änderung der freien Enthalpien entlang des Reaktionspfades in Lösung zu berechnen, wurde zu den relativen freien Enthalpien ΔG in der Gasphase Solvatationsenergien des PCM-Modells^[111, 112] (B3LYP/6-31G(d,p) Niveau, nur Energien; keine erneute Geometrieoptimierung, Lösungsmittel CH_2Cl_2 , Option RADII=Pauling) hinzugefügt. Wie Abbildung 4-10 zeigt, sind das Additionsprodukte wie auch die getrennten Edukte stärker solvatisiert als die intermediären Strukturen, so dass nach diesem einfachen Modell der weitaus größte Teil der Aktivierungsenergie auf Lösungsmittelleffekte zurückzuführen ist.

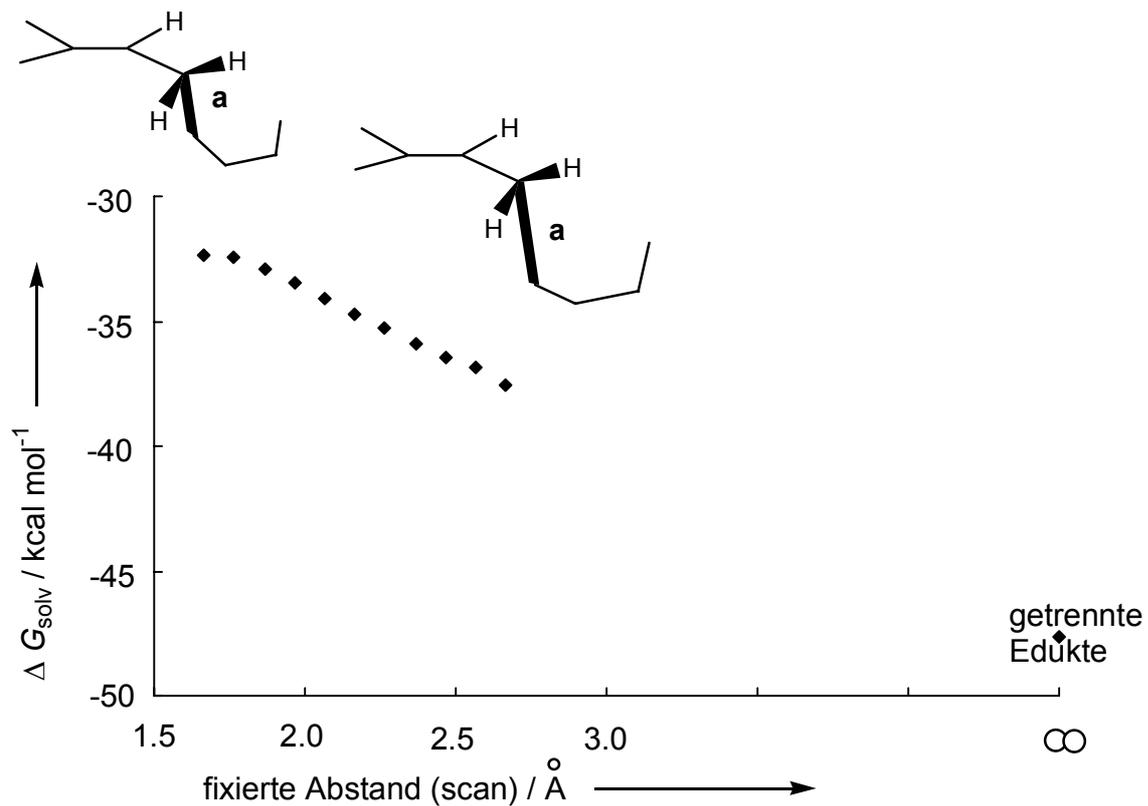


Abbildung 4-10: PCM-Solvationsenergien auf B3LYP/6-311G(d,p) Niveau für getrennte Edukte und Strukturen des Pfades der linearen Annäherung mit fixierten Abständen zwischen 2.9 und 1.6 Å mit dem Lösungsmittel CH_2Cl_2 und der Option RADII=Pauling.

Wie Abbildung 4-11 zeigt, erhöht Solvatation das breite Maximum der freien Energie um ca. 14 kcal mol⁻¹.

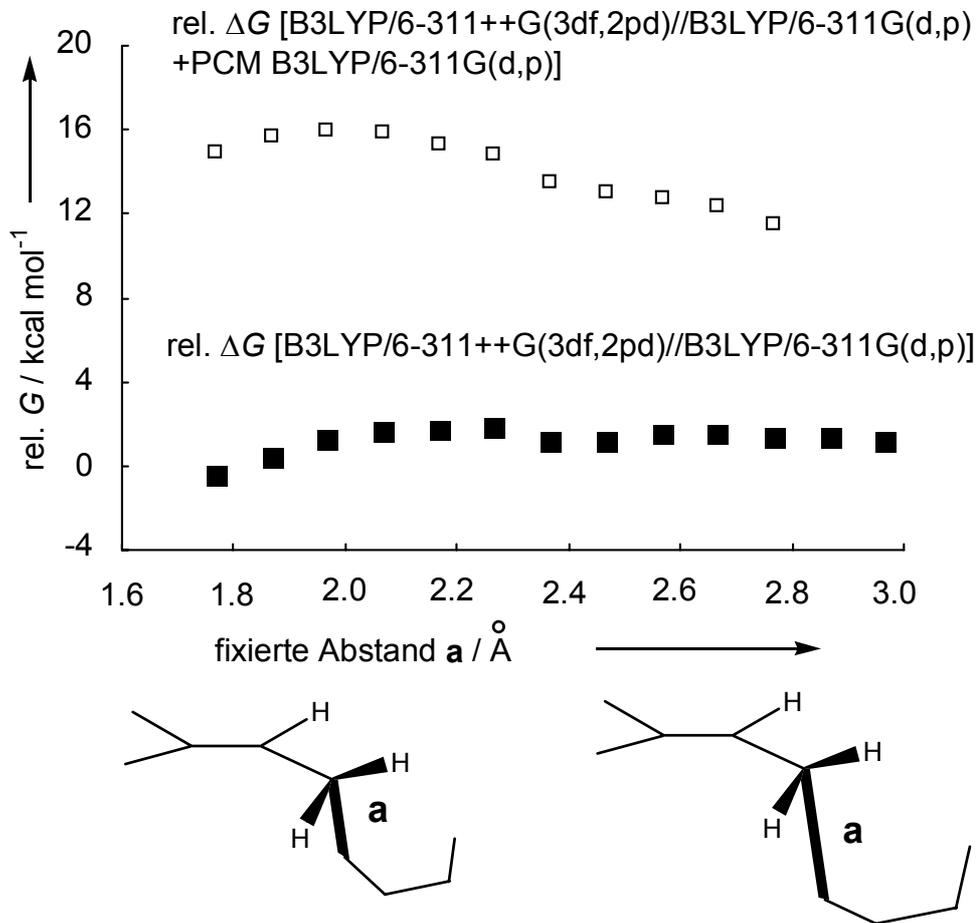


Abbildung 4-11: relative freie Enthalpie ΔG der Strukturen des Pfades der linearen Annäherung in der Gasphase und inklusive Solvatationsenergie nach PCM Modell (PCM B3LYP/6-311G(d,p) mit Option RADII=Pauling, Lösungsmittel = CH₂Cl₂, nur Energien keine erneute Geometrieoptimierung).

Konkurrenzexperimente^[106] zeigen, dass das *tert*-Butylkation ungefähr so elektrophil wie das 1,1-Dimethylallylkation ist. Die Reaktion des *tert*-Butylkations mit 2-Methylpropen wurde von Jorgensen et al.^[113] mit verschiedenen theoretischen Methoden in der Gasphase (RHF/6-31G(d) sowie B3LYP/6-31G(d)) und in Lösung (Monte-Carlo-Simulation) untersucht. Übereinstimmend mit den eigenen Berechnungen zur Reaktion des 1,1-Dimethylallylkations mit Butadien wurde zwischen 1,6 Å und 3,6 Å keine Barriere in der Gasphase (E_{tot}) gefunden. Hingegen berichtet Jorgensen von

einem Plateau zwischen 3.6 Å und 4.0 Å mit einer kleinen Barriere von 0.5 kcal mol⁻¹, der allerdings keine signifikante Bedeutung beigemessen wird. In CH₂Cl₂ wurde für den Bereich von 5-6 Å bis ca. 2.0 Å das Auftreten einer Lösungsmittel-bedingten Barriere von 3-4 kcal mol⁻¹ berechnet. Aufgrund der berechneten Barrieren sollte die Reaktion des *tert*-Butylkations mit 2-Methylpropen in Übereinstimmung mit den Vorhersagen durch Gl. 5 ($k = 10^9 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$; $E \approx +8.5$, $s = 1.0$, $N = 1.0$) in Dichlormethan diffusionskontrolliert erfolgen. Der von Jorgensen berechnete Lösungsmittelleffekt ist kleiner als nach den hier beschriebenen Ergebnissen (PCM Modells, nur Energieberechnungen, und insbesondere Verwendung der Option RADII=Pauling). Es wurde versucht mit Hilfe eines Supermolekülansatzes genauere Aussagen zur Beteiligung der Lösungsmittelmoleküle zu machen. Diese Versuche scheiterten aufgrund mangelnder Konvergenz bei der Geometrieoptimierung.

Neben der linearen Annäherung des 1,1-Dimethylallylkations an Butadien wurden in der Gasphase außerdem die *exo*- und *endo*-Annäherung untersucht. Hierzu wurde sowohl die Bindung C₃C₄ mit 3.0654 Å konstant gehalten als auch der Diederwinkel C₂C₃C₄C₅ auf verschiedene Werte zwischen -159.55 und 80.45 Grad fixiert (Abbildung 4-12). Der Rest des Moleküls wurde jeweils vollständig optimiert. Ausgehend von der Struktur mit dem Diederwinkel C₂C₃C₄C₅ = 80.45° wurden bei weiterhin fixierter Bindungslänge C₃C₄, alle anderen Parameter optimiert. Dabei ergibt sich die Konformation mit einem Diederwinkel von 35.58 Grad als Minimum (Abbildung 4-12). Die *exo*-Annäherung stellt somit ebenfalls einen günstigen Reaktionskanal dar.

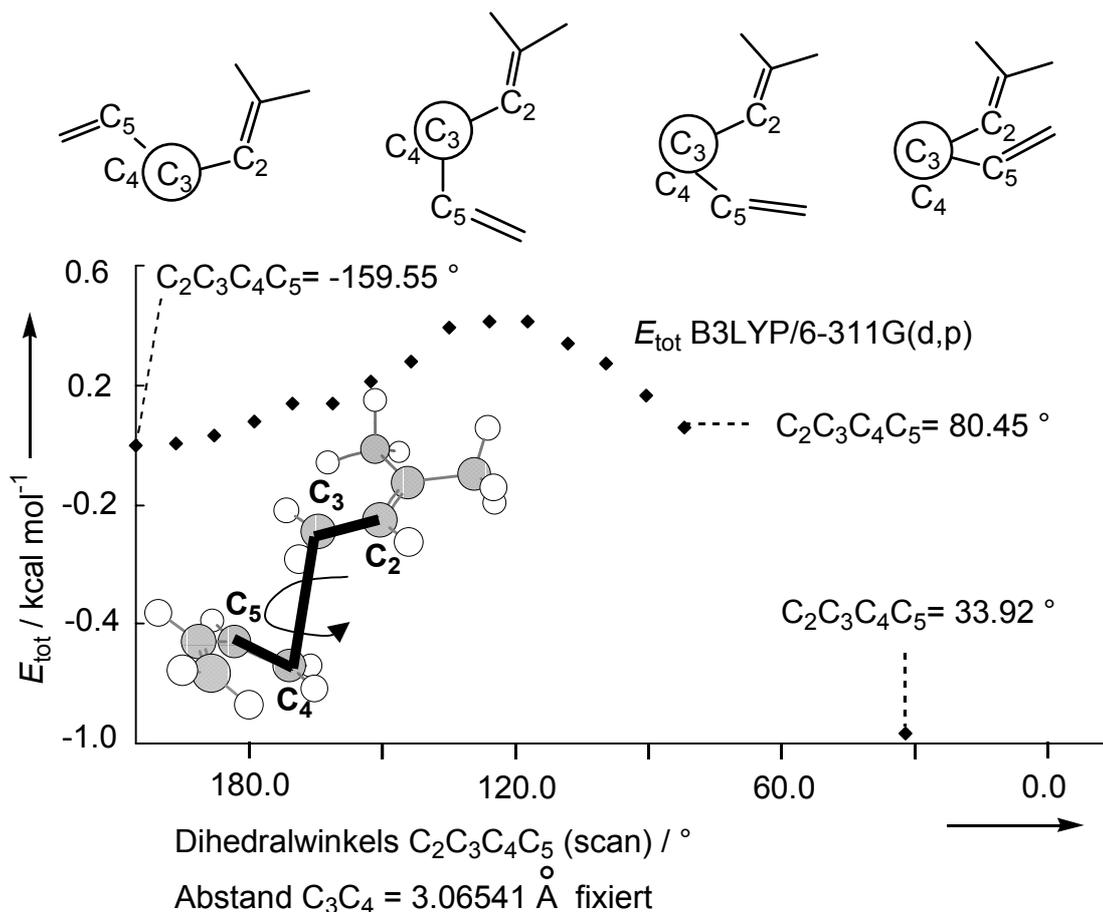


Abbildung 4-12: Auftragung der Energien (E_{tot} , B3LYP/6-311G(d,p)) der Struktur **97** gegen den Diederwinkel $C_2C_3C_4C_5$ bei konstanter Bindungslänge $C_3C_4 = 3.0654 \text{ \AA}$.

Die entsprechende Struktur der *endo*-Annäherung wurde ausgehend von einer Struktur mit einem Diederwinkel von $C_2C_3C_4C_5 = -70.0$ Grad (ebenfalls fixierter Abstand $C_3C_4 = 3.0654 \text{ \AA}$) erhalten $C_2C_3C_4C_5 = -74.22$ Grad.

Die weitere Behandlung der *exo*-Annäherung und *endo*-Annäherung (Abbildung 4-3) erfolgte analog zur linearen Annäherung. Es wurde jeweils die Distanz a auf definierte Werte fixiert und der Rest des Moleküls vollständig optimiert. Sowohl im Falle einer *exo* als auch *endo*-Annäherung findet man eine asynchrone Bindungsbildung, welche in den More O'Ferrall-Jencks Diagrammen Abbildung 4-13 und Abbildung 4-14 dargestellt ist. Der Unterschied der Bindungslängen a und b ist im Falle der *exo*-Annäherung größer als im *endo*-Fall. Bei einer fixierten Distanz von 2.065 \AA findet man im *exo*-Fall eine Länge von $b = 3.308 \text{ \AA}$ und im *exo* Fall von 3.031 \AA .

Im Falle der *exo*-Annäherung (Abbildung 4-13) beobachtet man bei $a=2.965 \text{ \AA}$, dass c (3.205 \AA) kürzer als b (3.406 \AA) ist. Die Verkürzung des Abstands a führt zunächst (bis etwa. 2.4 \AA) zu einer Vergrößerung von c , während b ungefähr konstant bleibt. Bei noch weiterer Verkürzung von a (kleiner als 2.4 \AA) werden sowohl b als auch c verkürzt. Es bildet sich mit zunehmender Verkürzung von a eine Geometrie, die einem extrem unsymmetrischen Diels-Alder-Übergangszustand entspricht.

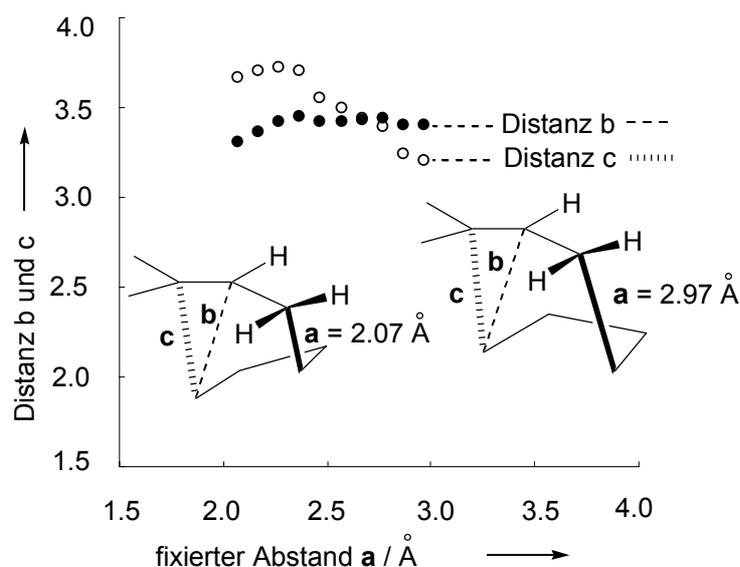


Abbildung 4-13: More O'Ferrall-Jencks Diagramm für die *Exo* Annäherung des 1,1-Dimethylallylkation mit 1,3-Butadien; Abstand a fixiert (relaxed scan).

Im Falle der *endo*-Annäherung (Abbildung 4-14) beobachtet man bei $a = 2.965 \text{ \AA}$, dass c (2.978 \AA) kürzer als b (3.178 \AA) ist. Die Verkürzung von a führt zunächst (bis etwa. 2.4 \AA) zu einer geringfügigen Vergrößerung von c (3.12 \AA), während b ungefähr konstant bleibt. Bei noch weiterer Verkürzung von a (kleiner als 2.4 \AA) beobachtet man analog der *exo*-Annäherung eine Verkürzung von b und c . Beide Atomabstände b und c sind innerhalb des untersuchten Bereichs nahezu gleich lang. Die Geometrie der Annäherung liegt zwischen der einer [3+4] und einer [2+4]-Cycloaddition.^[114]

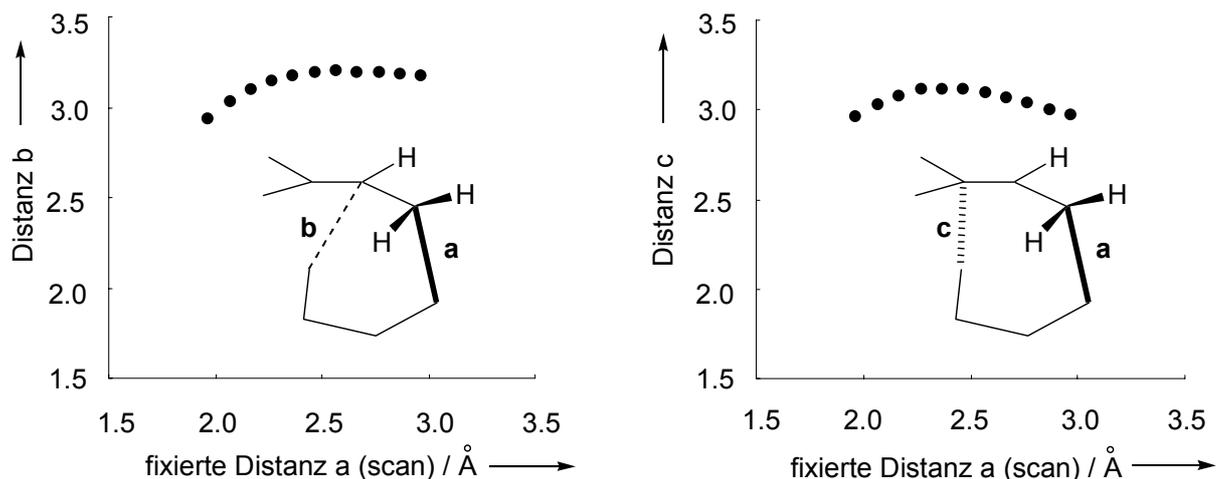


Abbildung 4-14: More O'Ferrall-Jencks Diagramme; *Endo* Annäherung des 1,1-Dimethylallylkations und *s-cis*-1,3-Butadien.

Vergleicht man die Totalenergie E_{tot} der untersuchten Strukturen erkennt man, dass bei allen vorgegebenen Bindungslängen a die *exo*- und *endo*-Annäherungen, die einer Cycloaddition entsprechen, gegenüber der linearen Annäherung begünstigt sind (Abbildung 4-15).

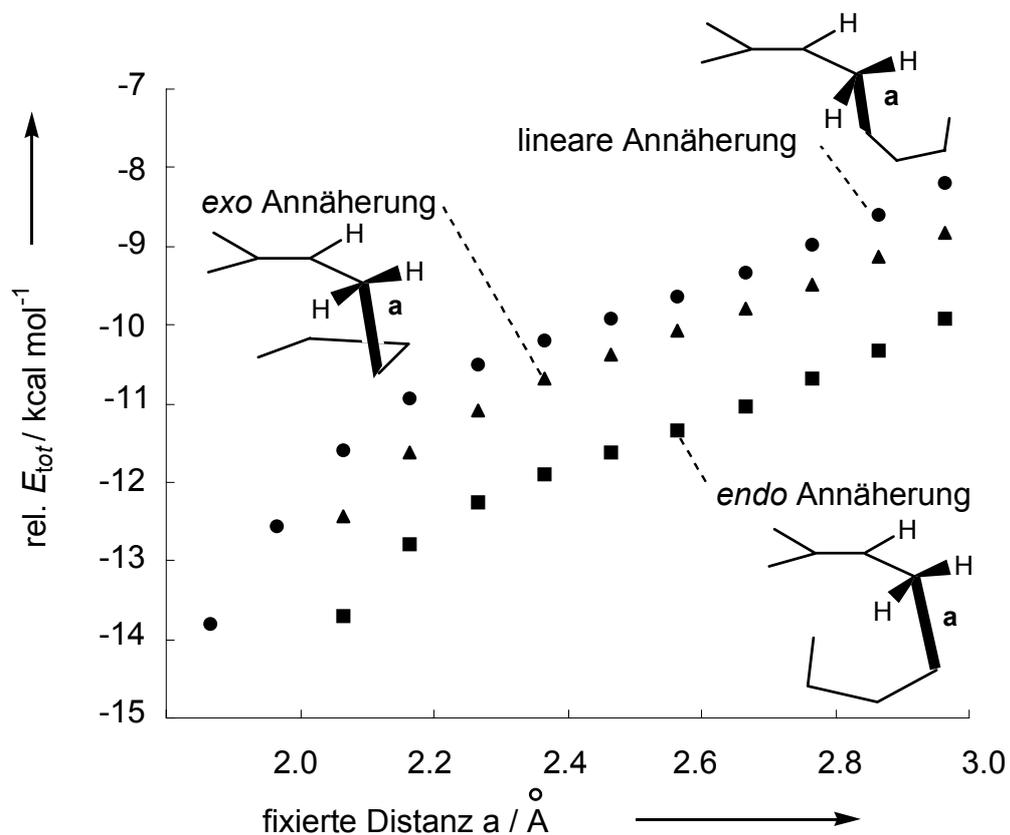


Abbildung 4-15: Freie Enthalpie ΔG der linearen-, *exo*- und *endo*- Annäherung auf B3LYP/6-311++G(3df,2pd)//B3LYP/6-311G(d,p) Niveau.

Entsprechend des Vorgehens im Falle der linearen Annäherung, wurden erneut Frequenzrechnungen an den Strukturen durchgeführt, die unter Festhalten des Parameters a im *exo*- bzw. *endo*-Fall erhalten wurden (Tabelle 4-3).

Tabelle 4-3: Totalenergie ΔE_{tot} , Enthalpie ΔH , freie Enthalpie ΔG der linearen Annäherung (*lin*), der *exo*-Annäherung (*exo*) und der *endo*-Annäherung (*endo*) in kcal mol⁻¹ auf B3LYP/6-311++G(3df,2pd)//B3LYP/6-311G(d,p) Niveau.

Distanz / Å	lin	lin	lin	<i>exo</i>	<i>exo</i>	<i>exo</i>	<i>endo</i>	<i>endo</i>	<i>endo</i>
	ΔE_{tot}	ΔH	ΔG	E_{tot}	ΔH	ΔG	E_{tot}	ΔH	ΔG
/ kcal mol ⁻¹									
1.765	-15.1	-12.1	-0.4						
1.865	-13.8	-11.7	0.5						
1.965	-12.6	-11.8	1.3				-15.1	-12.9	1.2
2.065	-11.6	-9.7	1.7	-12.4	-10.5	2.2	-13.7	-11.7	2.2
2.165	-10.9	-9.2	1.8	-11.6	-9.8	2.5	-12.8	-10.9	2.6
2.265	-10.5	-8.8	1.9	-11.1	-9.4	2.6	-12.3	-10.5	2.6
2.365	-10.2	-8.6	1.2	-10.7	-9.2	2.5	-11.9	-10.3	2.6
2.465	-9.9	-7.9	1.2	-10.4	-8.9	2.7	-11.6	-10.1	2.6
2.565	-9.6	-7.7	1.6	-10.1	-8.7	3.2	-11.3	-9.3	2.0
2.665	-9.3	-7.5	1.6	-9.8	-7.9	2.3	-11.0	-9.0	2.3
2.765	-9.0	-7.2	1.4	-9.5	-7.7	2.0	-10.7	-8.8	2.6
2.865	-8.6	-6.9	1.4	-9.1	-7.4	2.5	-10.3	-8.4	2.7
2.965	-8.2	-6.6	1.2	-8.8	-7.1	2.7	-9.9	-8.1	2.5
getr. Edukte	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0

Sowohl bei der *exo*- als auch bei der *endo*-Annäherung kompensiert der Term $-T\Delta S$ mit kürzer werdendem Abstand a den Abfall der Enthalpie ΔH , so dass ein breites, kaum ausgeprägtes Maximum von ΔG resultiert (Abbildung 4-16, Abbildung 4-17).

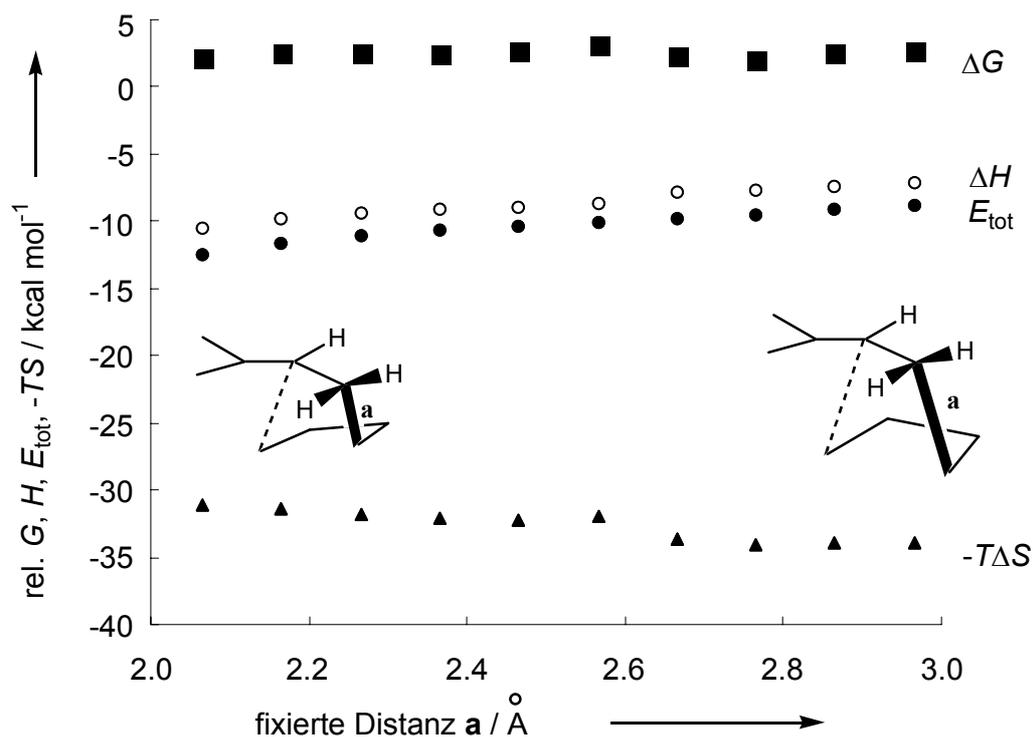


Abbildung 4-16: Totalenergie E_{tot} , Enthalpie ΔH , freie Enthalpie ΔG und $-T\Delta S$ der *exo* Annäherung auf B3LYP/6-311++G(3df,2pd)//B3LYP/6-311G(d,p) Niveau.

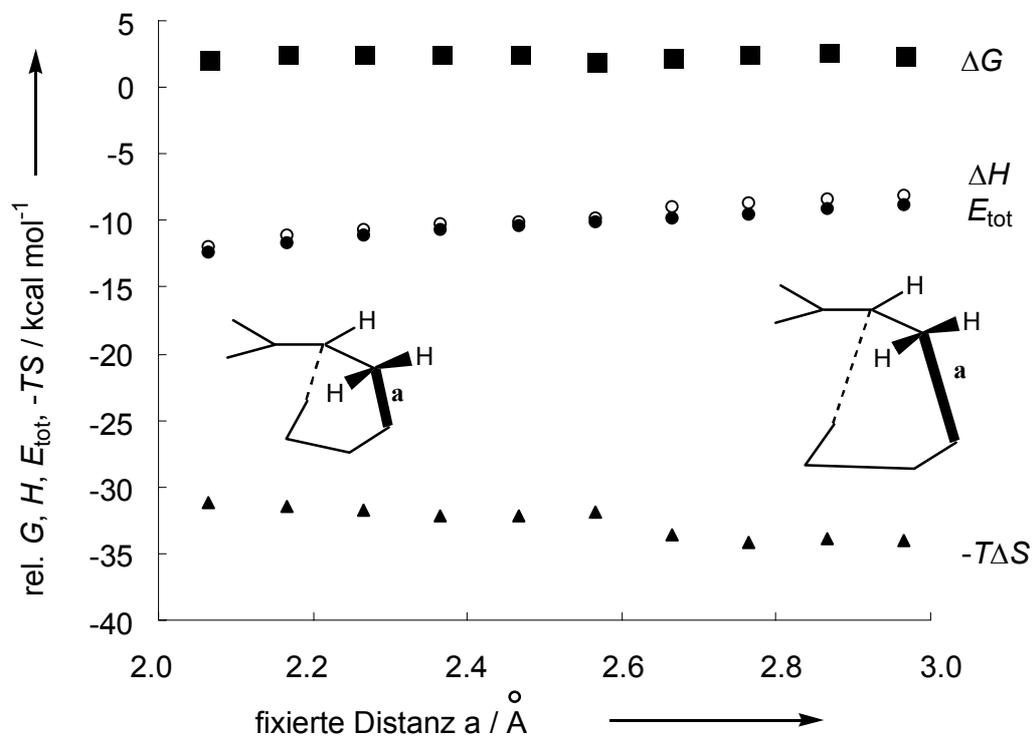


Abbildung 4-17: Totalenergie E_{tot} , Enthalpie ΔH , freie Enthalpie ΔG und $-T\Delta S$ der *endo* Annäherung auf B3LYP/6-311++G(3df,2pd)//B3LYP/6-311G(d,p) Niveau.

In beiden Fällen ist der Verlauf einer Auftragung von ΔG versus fixiertem Abstand recht ungleichmäßig (Abbildung 4-18). Im untersuchten Bereich liegt das Maximum von ΔG der *exo*-Annäherung bei 2.56 Å mit $+3.2 \text{ kcal mol}^{-1}$. Die berechneten lokalen Minima bei 2.76 Å im *exo*-Fall und 2.56 Å im *endo* Fall sind vermutlich nicht relevant. Es ist unklar, welche Ursachen diese Maxima und Minima der ΔG -Kurve haben. Aufgrund dieser Untersuchung sollte im Bereich von 2.0 Å bis 3.0 Å die *exo*- und die *endo*-Annäherung gegenüber der linearen bezogen auf die freie Enthalpie ΔG benachteiligt, aber enthalpisch bevorzugt sein. Aussagen zur Lösemittelbeteiligung sind im Rahmen dieser Untersuchung nur sehr beschränkt möglich.

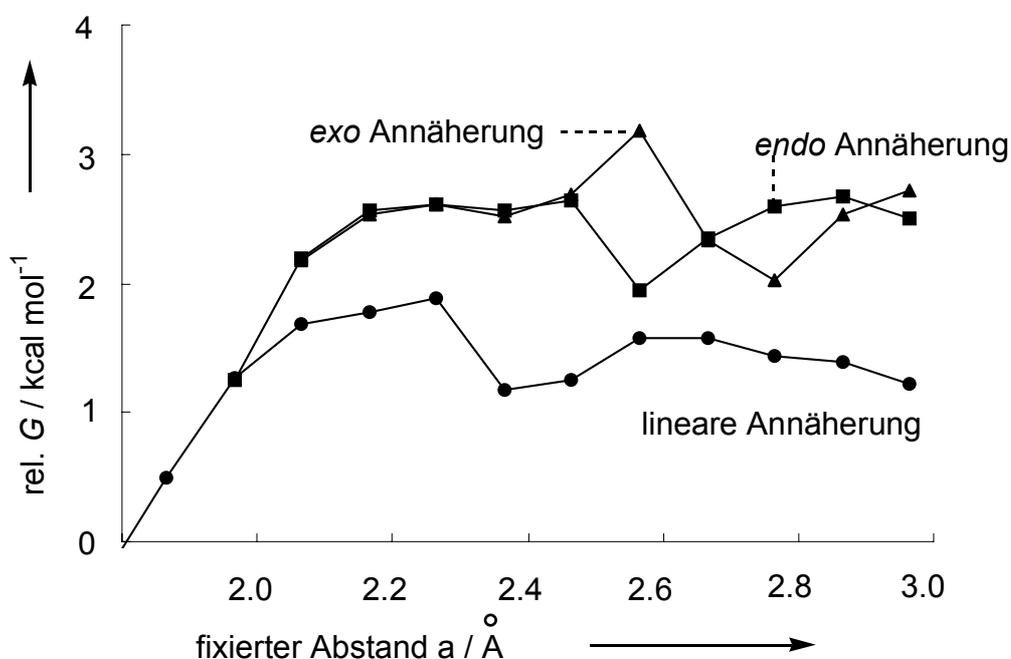


Abbildung 4-18: Verlauf der freien Enthalpie ΔG entlang der Reaktionspfade. Abstand a wie in den Abbildungen 4-17, 4-16 und 4-9 dargestellt.

Frequenzrechnungen an nicht vollständig optimierten Strukturen stellen ein Hilfsmittel zur Untersuchung des Reaktivitätsbereichs von Reaktionen ohne enthalpische Barriere dar, benötigen jedoch viel Rechenzeit und liefern außerdem nur grob angenäherte Übergangsstrukturen.

4.3 Untersuchung des Pfades für die Reaktion des 1,1,3-Trimethylallylkations mit 1,3-Butadien

Um klassische Übergangsstrukturen (Suche des Maximums der Totalenergie und anschließende Charakterisierung mit Frequenzrechnung) eines Allylkations mit einem 1,3-Dien zu suchen, wurde die Reaktion von 1,3-Butadien mit dem besser stabilisierten 1,1,3-Trimethylallylkation untersucht. Die Strukturen der Edukte, von vier π -Komplexen, von fünf Übergangszuständen und von vier möglichen Produkten wurden auf B3LYP/6-311G(d,p)-Niveau durch Geometrieoptimierung ermittelt. Die Energien wurden auf dem B3LYP/6-311++G(3df,2pd) Niveau unter Verwendung der nach B3LYP/6-311G(d,p) ermittelten Geometrien berechnet. Alle Werte von E_0 , H und G beziehen sich auf B3LYP/6-311++G(3df,2pd)//B3LYP/6-311G(d,p).

4.3.1 Reaktanten und Produkte

Die in Abbildung 4-19 gezeigte Konformation des 1,1,-(*E*)-3-Trimethylallylkations wurde ausgehend von einer voroptimierten Struktur^[115] berechnet.^[116]

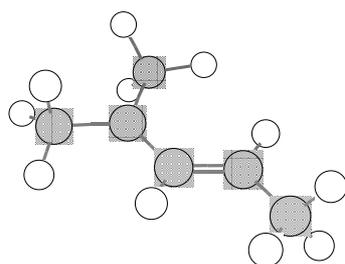


Abbildung 4-19: Optimierte Konformation des 1,1,(*E*)-3-Trimethylallylkations auf B3LYP/6-311G(d,p)-Niveau.

Als Produkte wurden vier lineare Additionsprodukte, sowie das Produkt der Diels-Alder-Reaktion, das Cyclohexenderivat **P-cyc**, berechnet (Abbildung

4-20). Nicht untersucht wurde die Bildung eines siebengliedrigen Ringes, da dieser als sekundäres Carbenium-Ion wenig begünstigt ist.

Die linearen Additionsprodukte **P-lin-Z1** und **P-lin-Z2** an *s-cis*-1,3-Butadien^[2] sind ca. 4 kcal mol⁻¹ weniger stabil als das Additionsprodukt an *s-trans*-Butadien (siehe Abbildung 4-20), weil in ersteren der Substituent in der sterisch behinderten *endo*-Position des Allylkations vorliegt. Deutlich stabiler ist das Diels-Alder-Produkt **P-cyc** durch den Energiegewinn bei der Umwandlung einer π_{CC} - in eine σ_{CC} -Bindung während der Cyclisierung und der Ausbildung eines tertiären Carbenium-Ions.

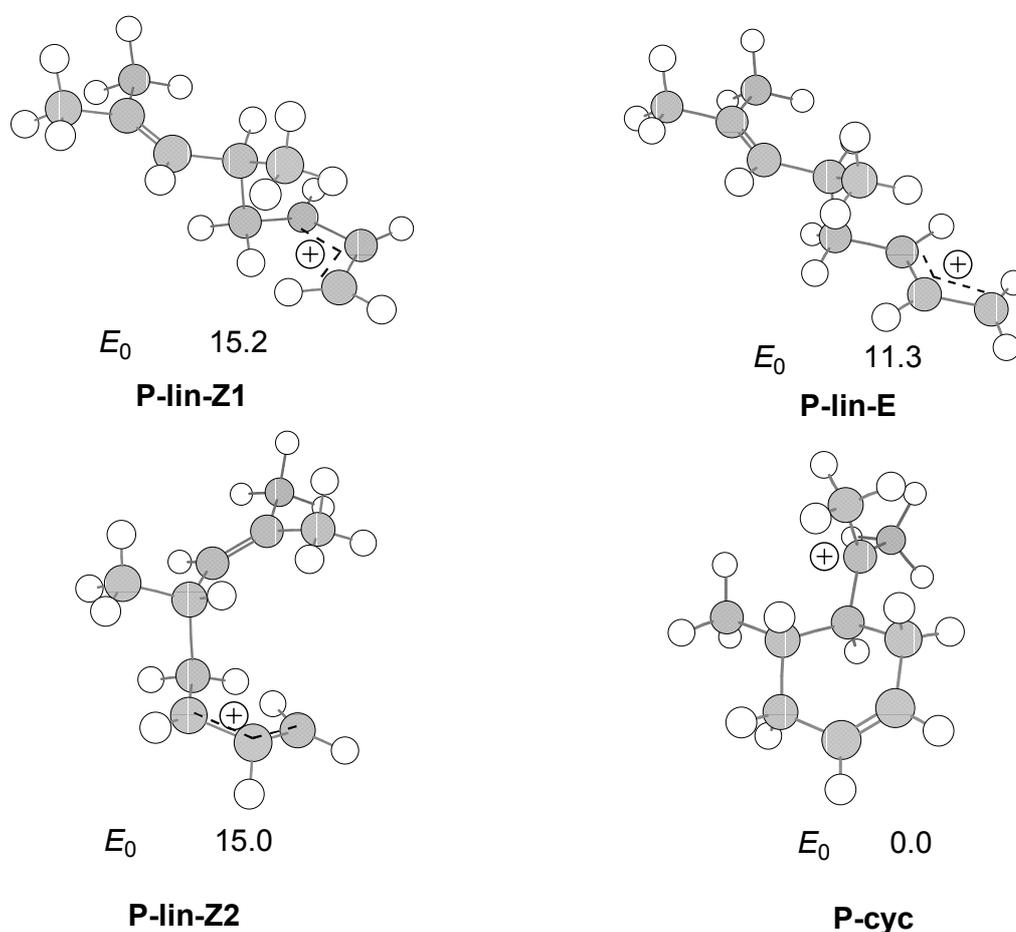


Abbildung 4-20: Berechnete Produkte und relative Energien in kcal mol⁻¹ der Reaktion des 1,1,(*E*)-3-Trimethylallylkations mit *s-cis*- und *s-trans*-1,3-Butadien auf B3LYP/6-311++G(3df,2pd)//B3LYP/6-311G(d,p) Niveau.

Offensichtlich unterscheidet sich die Stabilisierungsenergie des monosubstituierten Allylkations in den Produkten **P-lin-Z** nur wenig von der

Stabilisierungsenergie des tertiären Carbenium-Ions in **P-cyc**, so dass der berechnete Energieunterschied von 15 kcal mol^{-1} zustande kommt.

4.3.2 π -Komplexe

Bringt man das 1,1,(*E*)-3-Trimethylallylkation und *s-cis*-1,3-Butadien in einen Abstand von ca. 3 \AA und optimiert vollständig, erhält man die in Abbildung 4-21 gezeigten π -Komplexe als lokale Minima (entsprechende Untersuchungen mit *s-trans*-1,3-Butadien wurden nicht durchgeführt). Diese sind energetisch (bezogen auf E_0) um 1.3 bis $4.0 \text{ kcal mol}^{-1}$ günstiger als 1,1,(*E*)-3-Trimethylallylkation und *s-cis*-1,3-Butadien.

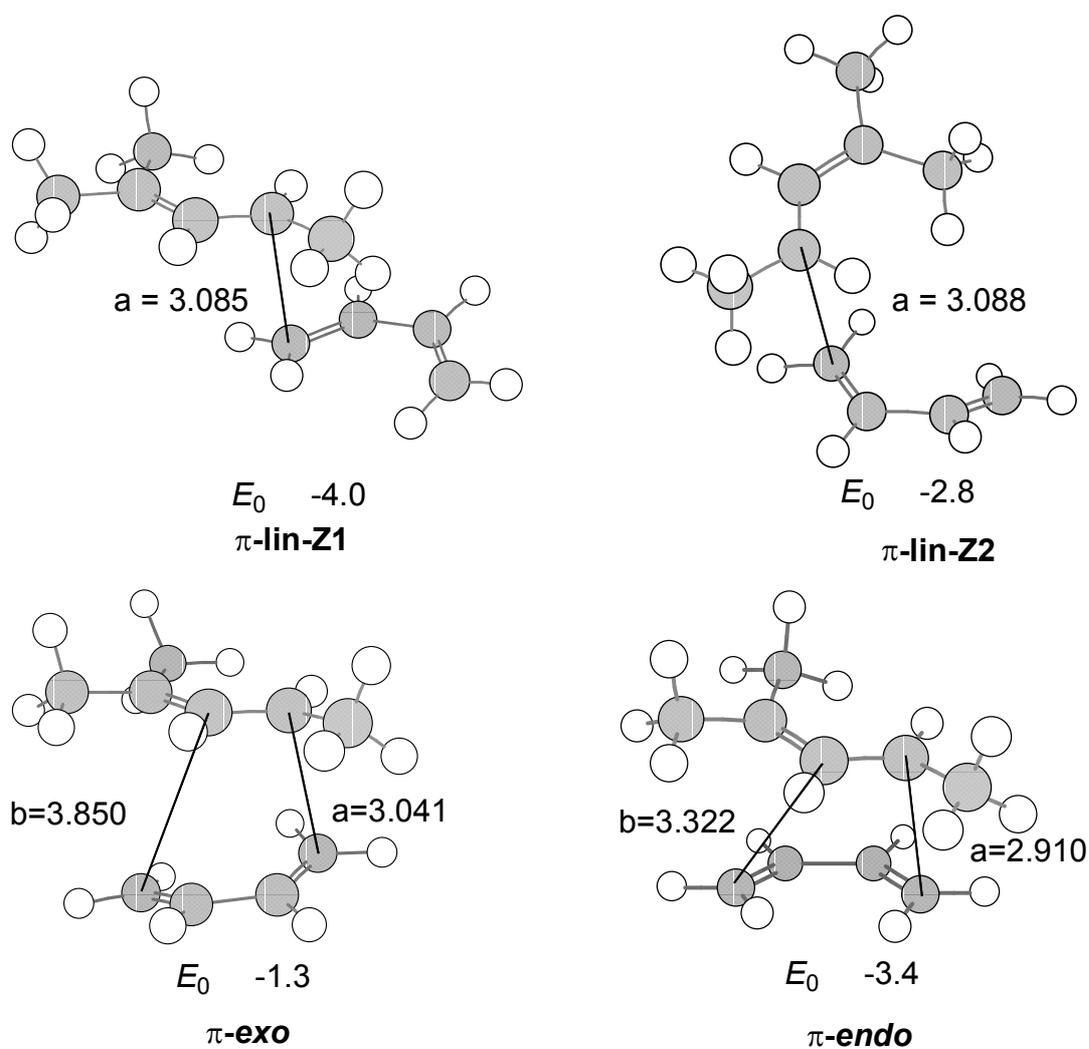


Abbildung 4-21: π -Komplexe der Reaktion aus dem 1,1,(*E*)-3-Trimethylallylkation und *s-cis*-1,3-Butadien auf B3LYP/6-311++G(3df,2pd)//B3LYP/6-311G(d,p)-

Niveau. Relative Energien (E_0) in kcal mol⁻¹ in Bezug auf die getrennten Reaktanten 1,1,(*E*)-3-Trimethylallylkation und *s-cis*-1,3-Butadien.

Während der π -**endo**-Angriff, der den Übergangszustand der Diels-Alder Reaktion mit *endo*-ständigem Akzeptor-Substituenten vorwegnimmt, energetisch den beiden linearen π -Komplexen π -**lin-Z1** und π -**lin-Z2** vergleichbar ist, ist der π -**exo**-Komplex etwas weniger günstig (Abbildung 4-21).

Die Geometrie der π -Komplexe, die die Cycloaddition vorwegnehmen, zeigen unterschiedliche Abstände zwischen den Zentren der neuen σ -Bindungen. Während sich im Fall von π -**exo** die Abstände a und b mit 0.809 Å deutlich unterscheiden, ist diese Unsymmetrie im Falle des π -Komplexes π -**endo** mit einer Differenz zwischen a und b von 0.412 Å weniger stark ausgeprägt.

4.3.3 Übergangsstrukturen

Die Übergangsstrukturen wurden auf folgende Weise berechnet: Zunächst wurde ausgehend von den Produkten die Energie der Strukturen in Abhängigkeit von a erkundet (relaxed scan). Die Struktur im Bereich des Maximums der Energie wurde anschließend benutzt, um mit dem Standardverfahren des Programmpakets Gaussian 98 die Übergangsstruktur zu lokalisieren (Abbildung 4-22). Die Strukturen **TS-lin-Z1** und **TS-exo** bzw. **TS-lin-Z2** und **TS-endo** sind Rotamere bezüglich der Drehung um die Bindung a.

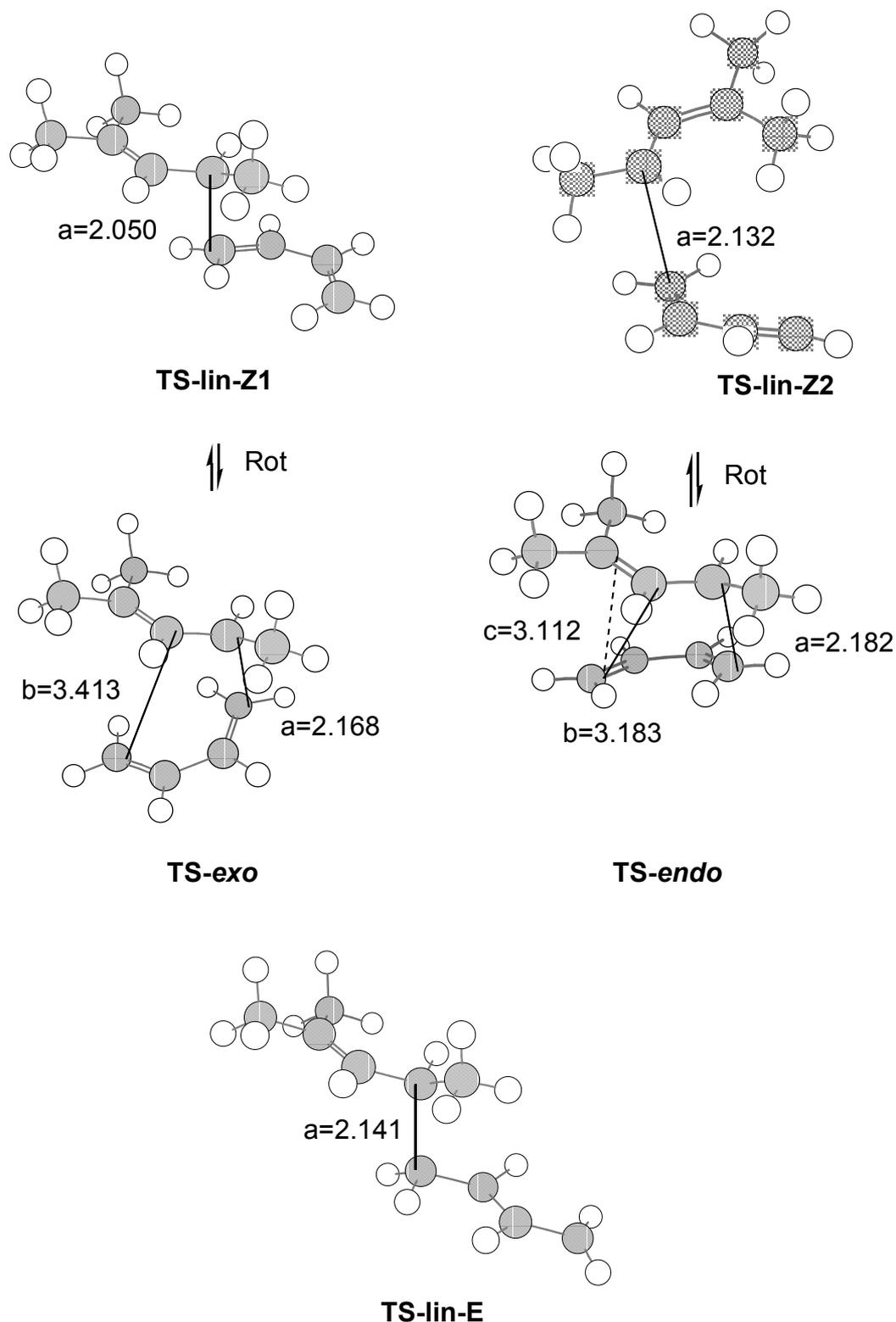


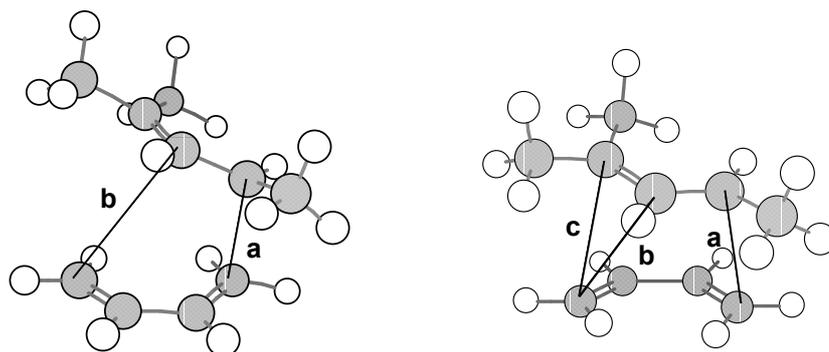
Abbildung 4-22: Übergangsstrukturen der Reaktion des 1,1,(*E*)-3-Trimethylallylkations mit 1,3-Butadien (B3LYP/6-311G(d,p)).

Die Längen der sich neu bildenden Bindungen betragen in den Übergangsstrukturen **TS-lin-Z1**, **TS-lin-Z2** und **TS-lin-E** 2.050, 2.132 bzw.

2.141 Å. Etwas längere Abstände von 2.168 (**TS-*exo***) und 2.182 Å (**TS-*endo***) werden für die neuen Bindungen in den Übergangsstrukturen der Diels-Alder-Reaktion berechnet. Im Falle der *exo*-Übergangsstruktur (**TS-*exo***) ist die Bindungslänge *b* (3.413 Å) um 1.245 Å länger als *a*. Bei der *endo*-Übergangsstruktur (**TS-*endo***) liegt die entsprechende Differenz bei 1.001 Å. Die Unsymmetrie hat damit bereits ein Maß erreicht, bei dem der Übergang von der Mehrzentren- zur Zweizentrenreaktion liegt. Da der Abstand *c* mit 3.112 Å kürzer ist als der Abstand *b* (3.183 Å), entspricht die Geometrie des Übergangszustand **TS-*endo*** eher dem [3+4] Cycloaddukt als dem tatsächlich entstehenden [2+4] Cycloaddukt. Dies entspricht den Befunden der Berechnung der Übergangszustände der Reaktion von Vinylboranen (Hetero-Analogen von Allylkationen) mit Butadien von Singleton:^[114] Die analog zu Abbildung 4-22 definierten Bindungslängen wurden im *endo* Fall mit *a*=2.050 Å, *b*=2.534 Å, und *c*=2.270 Å berechnet (HF/6-31G(d)). Für den *exo* Fall wurden *a*=2.059 Å, *b*=2.447 Å und *c*=2.668 Å erhalten.

4.3.4 IRC-Berechnung und Asynchronizität

Zur Untersuchung der Potentialhyperfläche der Reaktion des 1,1,(*E*)-3-Trimethylallylkations mit 1,3-Butadien wurden ausgehend von beiden cyclischen Übergangszuständen **TS-*exo*** und **TS-*endo*** IRC-Berechnungen^[117] (Intrinsic Reaction Coordinate) mit der option CalcAll durchgeführt. Dabei wird für jeden Punkt der Optimierung die Kraftkonstantenmatrix (mit der zur Geometrieoptimierung verwendeten Methode) berechnet. Ausgehend von der Übergangsstruktur (**TS-*exo***) folgt man dem Reaktionspfad mit dem stärksten Gefälle. Wie Abbildung 4-23 zeigt, verkürzt sich dabei a (um 0.16 Å) deutlich stärker als b (um 0.038 Å), so dass die Differenz b-a zunimmt. Im *endo* Fall (**TS-*endo***) führt analoges Vorgehen zu einer Verkürzung von a um 0.332 Å und von b um 0.076 Å. Die Ausbildung einer Bindung eilt also der anderen in beiden Fällen stark voraus.



	b	a	b-a		c	b	a	b-a
TS-<i>exo</i>	3.413	2.168	1.245	TS-<i>endo</i>	3.112	3.183	2.182	1.001
S1	3.402	2.125	1.277	S1	3.109	3.174	2.141	1.033
S2	3.398	2.106	1.292	S2	3.108	3.170	2.121	1.049
S3	3.394	2.087	1.307	S3	3.106	3.165	2.101	1.064
S4	3.389	2.067	1.322	S4	3.105	3.161	2.081	1.080
S5	3.385	2.048	1.3327	S5	3.103	3.157	2.061	1.096
S6	3.380	2.028	1.352	S6	3.102	3.152	2.041	1.111
S7	3.375	2.008	1.367	S7	3.097	3.139	1.981	1.158
				S8	3.096	3.137	1.971	1.166
				S9	3.094	3.132	1.951	1.181
				S10	3.092	3.127	1.930	1.197
				S11	3.091	3.123	1.910	1.213
				S12	3.089	3.118	1.890	1.228
				S13	3.087	3.113	1.870	1.243
				S14	3.084	3.107	1.850	1.257

Abbildung 4-23: IRC-Berechnungen von **TS-*exo*** und **TS-*endo*** ausgehend. B3LYP/6-311G(d,p), option=CalcAll

4.3.5 Energieprofile

Die fünf untersuchten Übergangsstrukturen der Reaktion des 1,1,(*E*)-3-Trimethylallylkations mit Butadien liefern Aktivierungsenthalpien nahe Null (Abbildung 4-24). Es liegt somit eine ähnliche Situation wie in Abbildung 4-1B beschrieben vor, und es ist zu erwarten, dass bei Einbeziehung entropischer Beiträge Übergangszustände resultieren, die sich von den Übergangsstrukturen merklich unterscheiden.

Die Übergangsstrukturen der linearen Addition des 1,1,(*E*)-3-Trimethylallylkations an *s-cis*-Butadien **TS-lin-Z1** und **TS-lin-Z2** unterscheiden sich bezüglich ihrer relativen Energie (E_0) und relativen freien Enthalpie ΔG kaum. Damit verglichen sind die Übergangsstrukturen **TS-exo** und **TS-endo** um 0.9 bzw. 1.3 kcal mol⁻¹ begünstigt. Die energieärmste Übergangsstruktur resultiert aber aus der Reaktion des *s-trans*-Butadiens mit dem 1,1,(*E*)-3-Trimethylallylkation. Sie ist um 2.7 kcal mol⁻¹ energieärmer als die Übergangsstruktur **TS-endo**, die energieärmste Übergangsstruktur der Reaktion des 1,1,(*E*)-3-Trimethylallylkations mit *s-cis*-Butadien.

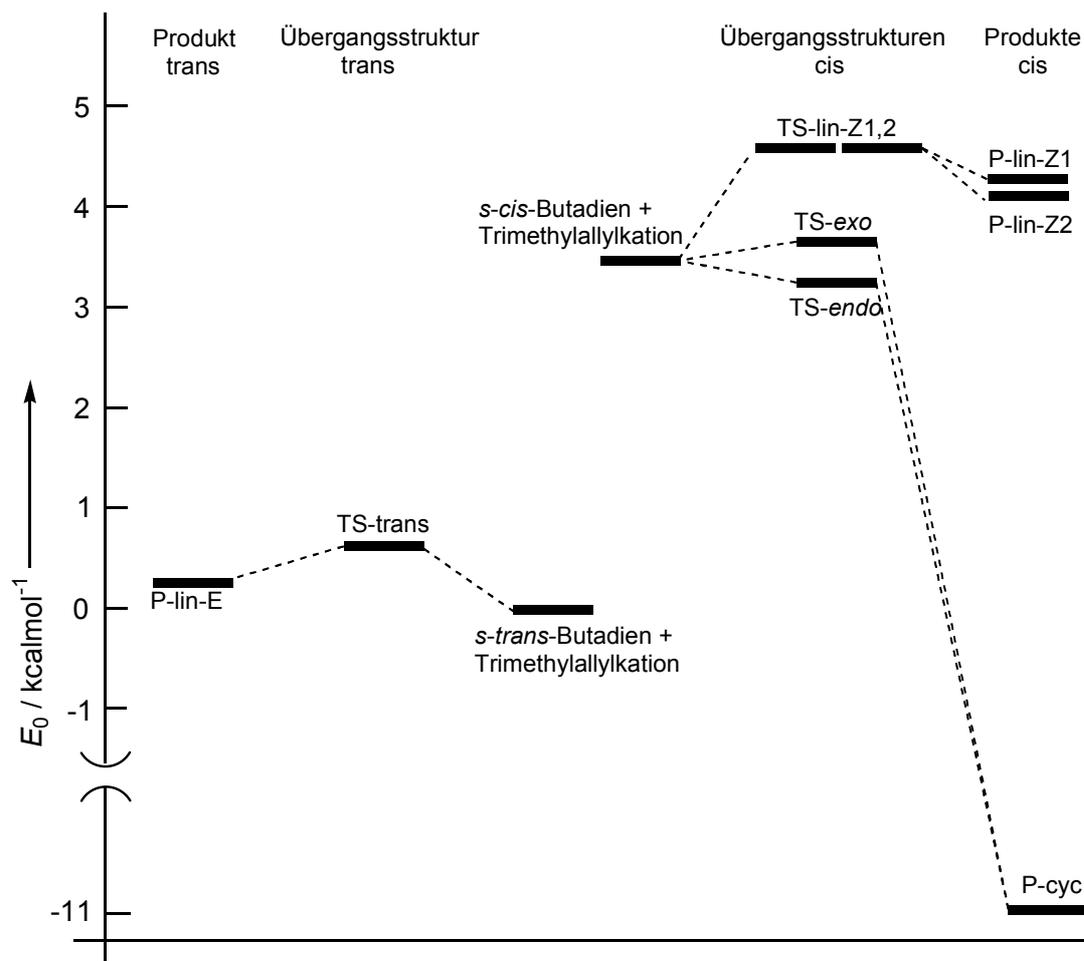


Abbildung 4-24: Energieprofil der berechneten Strukturen der Reaktion des 1,1,(*E*)-3-Trimethylallylkations mit 1,3-Butadien. π -Komplexe wurden nicht eingezeichnet. $E_0((\text{B3LYP}/6\text{-}311++\text{G}(3\text{df},2\text{pd})//(\text{B3LYP}/6\text{-}311\text{G}(\text{d},\text{p})))$

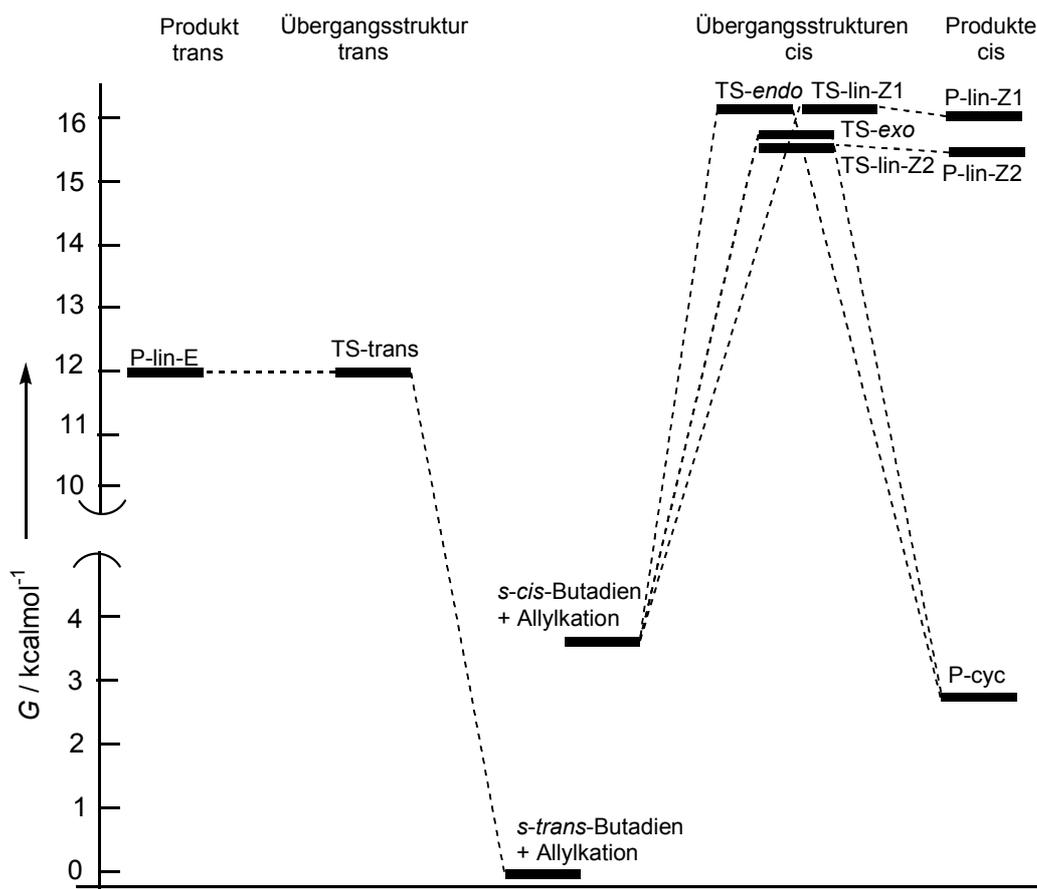


Abbildung 4-25: Energieprofil der berechneten Strukturen der Reaktion des 1,1,(*E*)-3-Trimethylallylkations mit 1,3-Butadien. π -Komplexe wurden nicht eingezeichnet. ΔG (B3LYP/6-311++G(3df,2pd))/(B3LYP/6-311G(d,p)).

Dagegen berichtet H. Klein,^[79] dass bei der ZnCl_2 -katalysierten Umsetzung einer Mischung aus 4-Chlor-4-methyl-pent-2-en und 4-Chlor-2-methyl-pent-2-en mit 1,3-Butadien bei $-20\text{ }^\circ\text{C}$ bevorzugt Diels-Alder-Produkte gebildet werden, deren Entstehung nicht durch Cyclisierung primär gebildeter linearer Additionsprodukte erklärt werden kann. Beim Versuch, Kleins Experimente zu reproduzieren, erhielt ich allerdings nur höhermolekulare Verbindungen.

Da im Gleichgewicht *s-cis*-Butadien - *s-trans*-Butadien^[118, 119] das letztere Konformationsisomere bevorzugt vorliegt, sollte man aufgrund dieser Berechnungen erwarten, dass aus dem 1,1,(*E*)-3-Trimethylallylkation und 1,3-Butadien bevorzugt das lineare Additionsprodukt **P-lin-E** gebildet wird, unabhängig von der Höhe der Barriere zwischen den beiden Butadien-Konformeren.

Tabelle 4-4: Relative Energien (E_0) (B3LYP/6-311++G(3df,2pd)//(B3LYP/6-311G(d,p))), relative freien Enthalpien (ΔG (B3LYP/6-311++G(3df,2pd)//(B3LYP/6-311G(d,p))) in kcal mol⁻¹ der gefundenen stationären Punkte der Reaktion des 1,1,(*E*)-3-Trimethylallylkations mit 1,3-Butadien.

	E_0 / kcal mol ⁻¹	ΔG / kcal mol ⁻¹
Reaktanten		
<i>s-trans</i> -Butadien + 1,1,(<i>E</i>)-3-Trimethylallylkation	0.0	0.0
<i>s-cis</i> -Butadien + 1,1,(<i>E</i>)-3-Trimethylallylkation	3.5	3.4
π -Komplexe		
π - lin-E	-0.5	9.0
π - lin-Z	0.7	9.4
π - exo	2.2	11.3
π - endo	0.1	11.0
Übergangsstrukturen		
TS-lin-Z1	4.6	16.1
TS-lin-Z2	4.6	15.8
TS-exo	3.7	15.9
TS-endo	3.3	16.1
TS-lin-E	0.6	12.0
Produkte		
P-cyc	-10.9	2.8
P-lin-Z1	4.3	16.0
P-lin-Z2	4.1	15.4
P-lin-E	0.3	12.0

4.4 Berechnung der Übergangsstrukturen der Reaktion des 1,3-Bis-(4-methoxyphenyl)-allyl-Kations mit *s-cis*-2,3-Dimethyl-1,3-Butadien und *s-cis*-Isopren

Die Verwendung von Modellsystemen in der Computerchemie stellt immer eine Näherung dar. Kinetische Untersuchungen des 1,3-(Bis-4-methoxyphenyl)-allylkations mit 2,3-Dimethyl-1,3-butadien, Isopren und 2-Methyl-1,3-pentadien lieferten keinen Hinweis, dass die Übergangszustände der Reaktionen von der gleichzeitigen Ausbildung zweier neuer Bindungen profitieren. Zur Überprüfung wurden verschiedene Übergangsstrukturen der Reaktionen dieses Carbeniumions mit 2,3-Dimethyl-1,3-butadien und Isopren in der Gasphase auf B3LYP/6-31G(d,p) Niveau berechnet (Abbildung 4-26 und Abbildung 4-27).

Die Konformere bezüglich der Rotation um die CO Bindung wurden exemplarisch beim 1,3-Bis-(4-methoxyphenyl)allylkation und im Falle der *exo*-Übergangsstrukturen des Isoprens untersucht. Die relativen Unterschiede sind sowohl im 1,3-(Bis-4-methoxyphenyl)-allylkation ($\Delta E_0 = 0.6 \text{ kcal mol}^{-1}$) als auch in den berechneten Übergangsstrukturen ($\Delta E_0 = 0.3 \text{ kcal mol}^{-1}$) gering.

Die ähnlichen ΔE_0 -Werte für die *exo*- und *endo*-Übergangsstrukturen liefern sowohl bei der Reaktion des 1,3-Bis-(4-methoxyphenyl)allylkation mit 2,3-Dimethylbutadien als auch mit Isopren nahezu identische Barrieren (Abbildung 4-26 und Abbildung 4-27). Für das $[2^+ + 4]$ -Cycloaddukt der Reaktion des 1,3-Bis-(4-methoxyphenyl)allylkations mit 2,3-Dimethylbutadien erhält man eine relative Energie von $-9.9 \text{ kcal mol}^{-1}$ (E_0) bzw. $+ 2.1 \text{ kcal mol}^{-1}$ (G) bezüglich der Reaktanten, woraus hervorgeht, dass wiederum der Energiegewinn durch die Ausbildung der beiden neuen σ -Bindungen den Verlust an Allyl-Resonanzenergie überkompensiert.

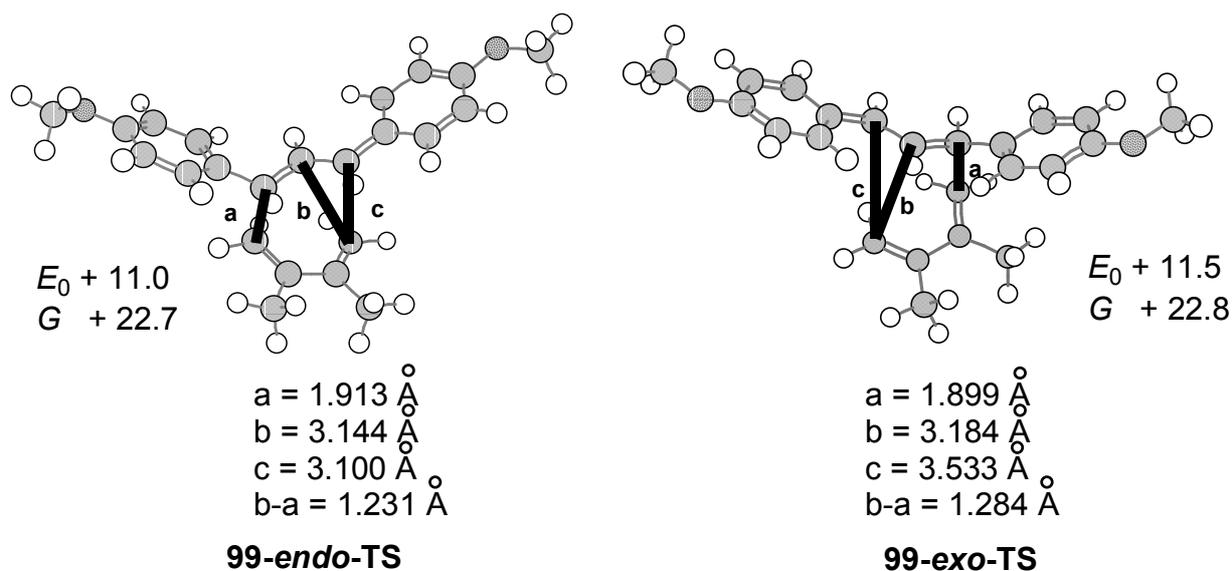


Abbildung 4-26: Übergangsstrukturen der Reaktion des 1,3-Bis-(4-methoxyphenyl)-allylkations mit 2,3-Dimethyl-1,3-butadien (B3LYP/6-31G(d,p)). Relative Energien bezügl. der Edukte in kcal mol⁻¹.

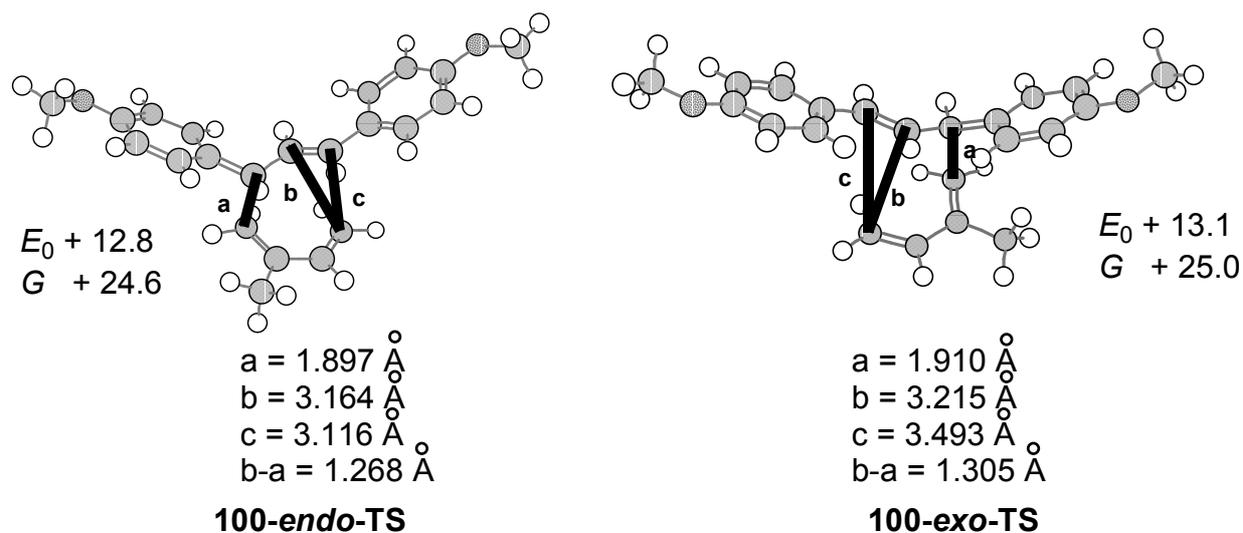


Abbildung 4-27: Übergangsstrukturen der Reaktion des 1,3-Bis-(4-methoxyphenyl)-allylkations mit 2-Methyl-1,3-butadien (B3LYP/6-31G(d,p)). Relative Energien bezügl. der Edukte in kcal mol⁻¹.

Wie bei den [2⁺+4]-Cycloadditionen der methylsubstituierten Allylkationen mit 1,3-Butadien liegt auch hier ein asynchroner Reaktionsverlauf vor, da sich die Bindungslänge a und b im Übergangszustand um mindestens 1.23 Å unterscheiden (Abbildung 4-26 und Abbildung 4-27). Da sich die aus Isopren bzw. 2,3-Dimethylbutadien erhaltenen Übergangsstrukturen lediglich durch eine

Methylgruppe unterscheiden, ist die ähnliche Geometrie der beiden Übergangsstrukturen erklärbar.

Das 1,3-Dianisylallylkation stellt somit ein System dar, bei welchem die Asynchronität bereits so groß ist, dass der Grenzbereich zum stufenweisen Verlauf erreicht wird.

4.5 Vergleich mit Lewis-Säure katalysierten Diels-Alder Reaktionen

K. N. Houk verglich 1973 die Grenzorbitale des unsubstituierten Allylkations mit denen des protonierten Acroleins^[33]: „While the frontier orbitals of acrolein are basically slightly perturbed butadiene orbitals, those of protonated acrolein (1-hydroxyallyl cation) resemble those of an allyl cation mixed with a lone-pair orbital on oxygen.“ Inzwischen ist nicht nur ein Vergleich der Grenzorbitale, sondern auch von Übergangsstrukturen möglich.

Die von Yamabe berechneten Übergangsstrukturen der Reaktion von Butadien mit AlCl_3 - und ZnCl_2 -Komplexen des Acroleins weisen einen hohen Grad der Asymmetrie auf, unabhängig von der verwendeten Rechenmethode.^[120] Der Abstand a ist in allen Fällen, auch in Lösung, deutlich kürzer als b und c , wobei a , b und c wie in Abbildung 4-27 definiert sind (Abbildung 4-28). Mit der starken Lewis-Säure AlCl_3 wurde eine Übergangsstruktur berechnet, bei der sich b und c nur gering unterscheiden. Für die Reaktion des AlCl_3 -Acrolein-Komplexes mit Butadien ist aus der Übergangsstruktur noch nicht erkennbar, ob sie in eine [2+4] oder [3+4]-Cycloaddition mündet.^[114] Mit ZnCl_2 als Lewis-Säure wurde ein Übergangszustand, der dem einer stark asynchronen [4+2] Cycloaddition entspricht, erhalten (Abbildung 4-28).

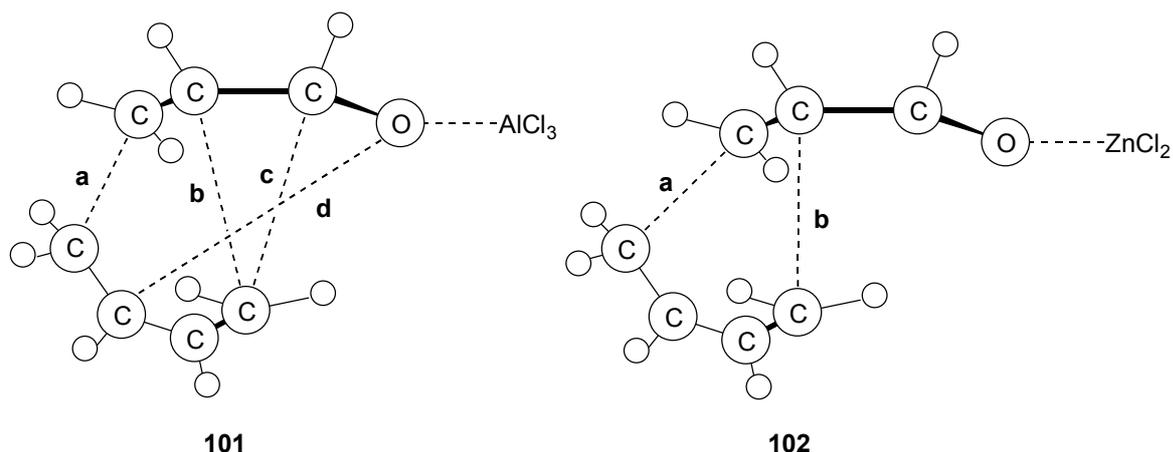


Abbildung 4-28: Darstellung der Übergangsstrukturen der Diels-Alder Reaktion des Lewisäure-komplexierten Acroleins mit Butadien.

Die *endo*-Übergangsstruktur der Reaktion des 1,1,3-Trimethylallylkations mit Butadien entspricht der Übergangsstruktur der Reaktion des Acrolein- AlCl_3 -Komplexes mit Butadien. Wählt man als Maß der Unsymmetrie der Reaktion die Differenz zwischen b und a , ergibt sich, dass die Cycloaddition des 1,1,3-Trimethylallylkations mit Butadien ($b - a = 1.001 \text{ \AA}$, B3LYP/6-311G(d,p)) mit größerer Asynchronizität verläuft, als die Cycloaddition des Lewis-Säure-Acrolein-Komplexes mit Butadien ($b - a = 0.853 \text{ \AA}$, B3LYP/6-31G(d)) (Tabelle 4-5). Bei der Lewis-Säure-katalysierten Reaktion von Acrolein mit Butadien können im Gegensatz zu Reaktionen von Allylkationen mit Butadien weitere Wechselwirkungen zwischen den Orbitalen des Sauerstoffatoms im Acrolein-Molekül und den π -Orbitalen am Butadien auftreten (Abbildung 4-28), da die Entfernung d im Komplex **101** 3.0 bis 3.6 Å je nach Rechenmethode beträgt.

Tabelle 4-5: Berechnete Bindungslängen a,b,c,d der Übergangsstrukturen **101** und **102**^[120] (Abbildung 4-28) der Reaktionen des Lewis-Säure-komplexierten Acroleins mit Butadien, sowie entsprechende Werte der Übergangsstruktur **TS-endo** der Reaktion des 1,1,3-Trimethylallylkations mit Butadien (Abbildung 4-22).

TS	Methode	Lewis Säure	a	b	c	d	b-a
101	RHF/LANL2DZ(*)	AlCl ₃	2.017	3.237	3.250	3.242	1.220
101	B3LYP/6-31G(d)	AlCl ₃	2.116	2.969	2.968	3.244	0.853
101	B3LYP/6-31G(d) SCRF	AlCl ₃	2.234	3.032	3.004	3.616	0.798
102	RHF/LANL2DZ(*)	ZnCl ₂	1.914	3.023			1.109
TS-endo	B3LYP/6-311G(d,p)	-	2.182	3.183	3.112	-	1.001

Kinetische und präparative Untersuchungen der Reaktionen von 1,3-Diaryl- und 1,1,3-Triaryl-allylkationen^[49] mit Dienen lieferten keinen Hinweis darauf, dass die Übergangszustände durch die gleichzeitige Ausbildung zweier neuer Bindungen zusätzlich stabilisiert werden. Die gemessenen Reaktionsgeschwindigkeiten der Cycloadditionen entsprechen denen, die mit Gl. 5 für den stufenweisen Prozess berechnet werden.

Lewisäure-Katalyse führt bei Reaktionen von α,β -ungesättigten Carbonylverbindungen (z.B. Acrylaten) mit Dienen zu einer deutlichen Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit^[121-123] und zu größerer *endo*-Selektivität.^[124, 125] Ersteres kann durch Absenkung des LUMOs erklärt werden; hingegen könnte die größere *endo*-Selektivität ein Anzeichen für einen größeren Konzertiertheitsgrad der katalysierten Reaktion sein, wenn man sterische Einflüsse als unbedeutend betrachtet.

Die von Yamabe und Minato^[120] berechneten Aktivierungsenergien E_a der Reaktion von *s-cis*-1,3-Butadien mit dem Lewis-Säure-Acrolein-Komplex auf (B3LYP/6-311+G(2d,p) SCRF=dipole//B3LYP/6-31G(d) SCRF=dipole) Niveau sprechen für diese Vermutung (Tabelle 4-6). Die Übergangsstruktur der [4+2]-Cycloaddition ist um 8.3 kcal mol⁻¹ gegenüber der Übergangsstruktur der

Einzentrenaddition bevorzugt. Als geschwindigkeitsbestimmender Schritt der hypothetischen stufenweisen Reaktion wurde der Ringschluss zum Cyclohexen-Derivat berechnet.

Tabelle 4-6: Aktivierungsenergien E_a der Reaktion von *s-cis*-1,3-Butadien mit Acrolein auf (B3LYP/6-311+G(2d,p) SCRF=dipole//B3LYP/6-31G(d) SCRF=dipole) Niveau

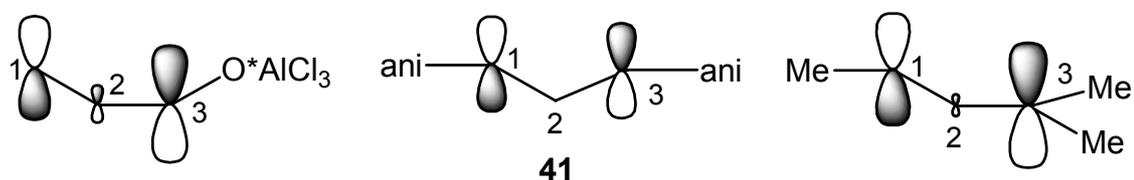
	$\Delta E_a / \text{kcal mol}^{-1}$
TS [4+2]-Cycloaddition	0.8
TS lineare Addition	9.1
TS Ringschluss	12.9

Trotz der großen Unsymmetrie der Übergangsstrukturen der Reaktion von AlCl_3 -komplexierten Acrolein mit Butadien findet man einen deutlichen energetischen Vorzug der Mehrzentren- gegenüber der Einzentren-Reaktion und nachfolgender Cyclisierung.

4.6 Vergleich der LUMO Energien akzeptorsubstituierter Alkene

Der Vergleich der berechneten LUMO Energien (Tabelle 4-7) des Acrolein- AlCl_3 -Komplexes mit den entsprechenden Werten des 1,1,3-Trimethylallylkations und des 1,3-Dianisylallylkations zeigt die ähnlichen elektronischen Verhältnisse der Allylkationen und des Lewis-Säure-Addukts des Acroleins. Die Energien des LUMOs in den Allylkationen sind niedriger als beim AlCl_3 -Komplex.

Tabelle 4-7: Energie und Koeffizienten des LUMOs von AlCl_3 -koordiniertem Acrolein^[120], 1,3-Bis(4-methoxyphenyl)allylkation (**41**) und 1,1,3-Trimethylallylkation. Energien berechnet auf RHF/STO-3G//RHF/LANL2DZ(*)^a bzw. RHF/STO-3G//B3LYP/6-31G(d,p)^b, RHF/STO-3G//B3LYP/6-311G(d,p)^c in a.u..



System	$E_{\text{LUMO}}/$ a.u.	C_1	C_2	C_3	O
Acrolein* AlCl_3 ^a	+0.079	0.598	-0.215	-0.679	0.537
1,3-Bis(4-methoxyphenyl)allyl- kation ^b (41)	-0.062	0.540	0.000	-0.540	
1,1,3-Trimethylallylkation ^c	-0.106	0.663	-0.023	-0.726	

Die Tatsache, dass **41** im Gegensatz zum Acrolein- AlCl_3 -Komplex nicht mit Butadien reagiert, zeigt, dass die relativen Reaktivitäten der in Tabelle 4-7 aufgeführten Dienophile nicht allein durch die LUMO-Energien beschrieben werden können. Möglicherweise ist der kleine Orbitalkoeffizient am C_2 im Acrolein- AlCl_3 -Komplex für den konzertierten Reaktionsverlauf dieses Dienophils verantwortlich.

5 Das *N*-Methyl-4-vinylpyridinium-Ion als Dienophil und Dipolarophil

5.1 Einleitung

Für die experimentelle Bestimmung der „free enthalpy of concert“ eignen sich nach der in 3.5 beschriebenen Methode neben gewöhnlichen Carbeniumionen auch andere geladene Elektrophilie, die mit verschiedenen Nucleophilen unter Ausbildung einer neuen Bindung definierte Addukte bzw. Cycloaddukte ergeben.

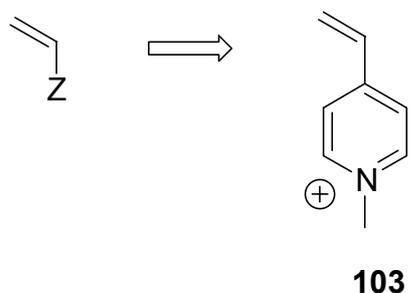
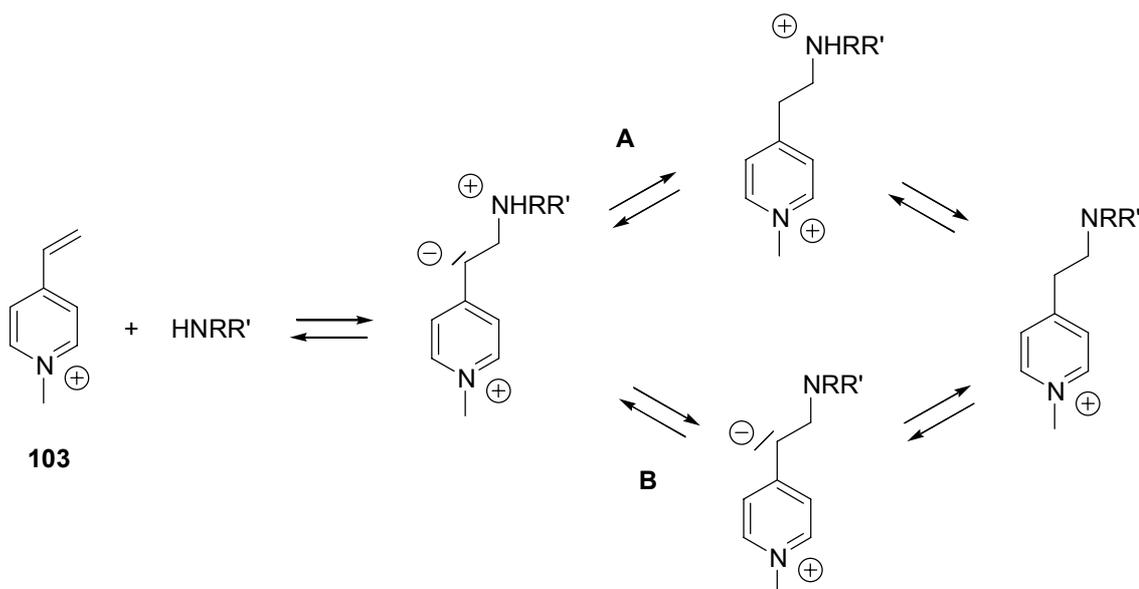


Abbildung 5-1: Das *N*-Methyl-4-vinylpyridinium-Ion **103** - ein Michael-System.

Nach Heo und Bunting reagiert das *N*-Methyl-4-vinylpyridinium-Ion **103** als Michael-System an der terminalen Doppelbindung mit Aminen in Wasser unter Bildung von 1:1 Additionsprodukten.^[126]

Sie entwickelten folgende mechanistische Vorstellung (Schema 5-1): Der erste Schritt der Addition des Amins an die terminale Doppelbindung des *N*-Methyl-4-vinylpyridinium-Ions führt zur Ausbildung eines Zwitterions. Dieses kann einerseits vom Lösungsmittel Wasser protoniert (Weg A) oder deprotoniert (Weg B) werden. Anschließend ist nochmals eine Deprotonierung (Weg A) bzw. Protonierung (Weg B) notwendig, um zum Produkt zu gelangen.



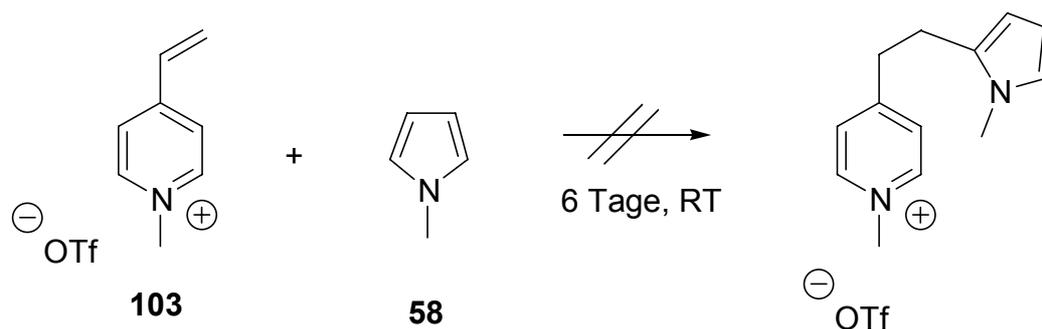
Schema 5-1: Reaktion von **103** mit Aminen.

Heo und Bunting beobachteten bei der UV-Vis kinetischen Untersuchung der Reaktion von **103** mit primären und sekundären Aminen Reaktionsordnungen von eins sowohl bezüglich des Nucleophils als auch des Elektrophils. Üblicherweise wurden in der Arbeitsgruppe Mayr kinetische Untersuchungen zur Bestimmung eines Elektrophilieparameters E in Lösungsmitteln wie Dichlormethan oder Acetonitril durchgeführt. Da in diesen Solventien hierbei eine Protonierung/Deprotonierung durch das Lösungsmittel wie in Schema 5-1 dargestellt nicht möglich ist, könnte die Bestimmung der Elektrophilie von **103** in diesen Probleme verursachen. Ein anderer Zugang ergibt sich durch die Arbeiten von Minegishi^[127]: Kinetische Untersuchungen von Aminen mit stabilen Benzhydrylkationen in Wasser liefern s - und N -Parameter für Amine (bezogen auf das Lösungsmittel Wasser), die nun mit Gleichung 5 die Bestimmung von E -Parametern aus kinetischen Messungen in wässriger Lösung ermöglichen.

5.2 Präparative Untersuchungen der Reaktionen des *N*-Methyl-4-vinylpyridinium-Ions

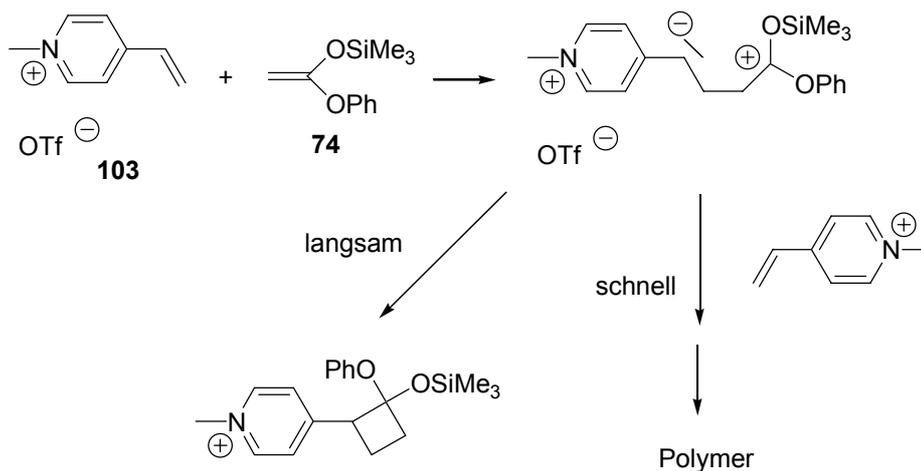
Das *N*-Methyl-4-vinylpyridinium-Ion (**103**) wurde durch Umsetzung von 4-Vinylpyridin mit Methyltriflat dargestellt.^[128]

N-Methyl-4-vinylpyridinium-triflat reagiert unter präparativen Bedingungen (6 d, Raumtemperatur, $c \approx 0.1 \text{ mol L}^{-1}$) nicht mit *N*-Methylpyrrol (**58**) (Schema 5-2). Man kann daher annehmen, dass die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion von *N*-Methyl-4-vinylpyridinium-triflat mit *N*-Methylpyrrol kleiner als $10^{-5} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ist. Mit Gleichung 5 lässt sich durch diesen Befund die Elektrophilie des *N*-Methyl-4-vinylpyridinium-Ions eingrenzen: der Elektrophilie-parameter von **103** sollte kleiner -10.7 sein.



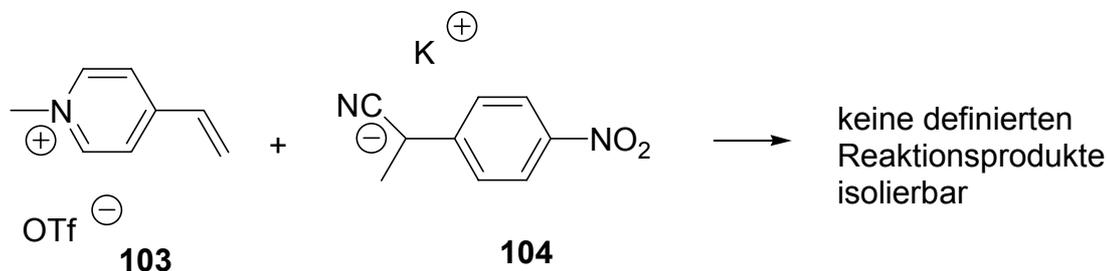
Schema 5-2

Setzt man *N*-Methyl-4-vinylpyridinium-triflat mit 1-Phenoxy-1-trimethylsiloxyethen (**74**) um, beobachtet man NMR-spektroskopisch eine Polymerisation von **103** (vgl. hierzu^[126, 129]), während der Signalsatz von **74** nahezu unverändert bleibt. Durch nucleophilen Angriff des Silylketenacetals an der terminalen Doppelbindung von **103** wird zunächst ein Zwitterion gebildet. Die Cyclisierung scheint gegenüber dem nucleophilen Angriff eines weiteren Moleküls *N*-Methyl-4-vinylpyridiniumtriflat **103** benachteiligt.



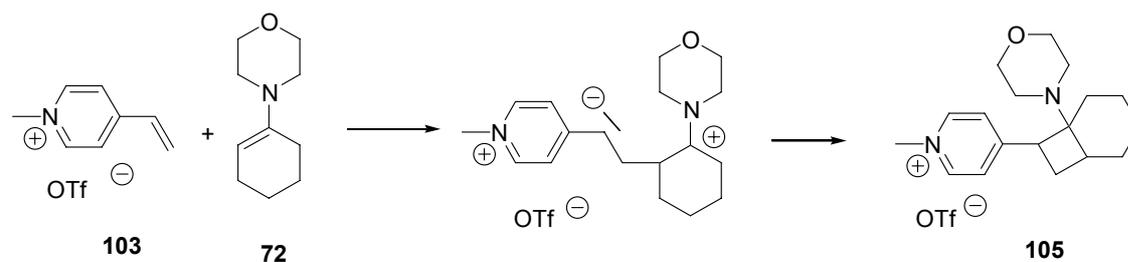
Schema 5-3: Möglicher Reaktionsverlauf der Polymerisation von *N*-Methyl-4-vinylpyridiniumtriflat mit 1-Phenoxy-1-(trimethylsiloxy)ethen.

Bei der Umsetzung von *N*-Methyl-4-vinylpyridinium-triflat **103** mit Kalium-*p*-nitrophenylpropionitril (**104**) in DMSO konnte kein Produkt isoliert werden. Dies gelang auch nicht bei der Vereinigung von **103** mit *p*-Nitrophenylpropionitril in Gegenwart katalytischer Mengen Triethylamin.



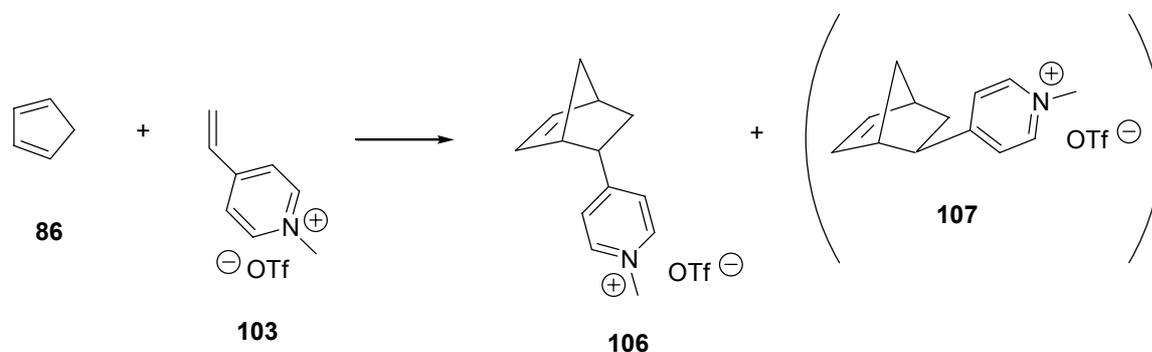
Schema 5-4: Umsetzung von *N*-Methyl-4-vinylpyridinium-triflat mit Kalium-*p*-nitrophenylpropionitril.

N-Methyl-4-vinylpyridinium-triflat reagiert dagegen mit Morpholinocyclohexen (**72**) unter Ausbildung eines viergliedrigen Ringes. Entsprechende Reaktionen von 4-Vinylpyridin mit Enaminen in Anwesenheit von katalytischen Mengen *p*-Toluolsulfonsäure wurden von Gray berichtet.^[130]



Schema 5-5: Reaktion des *N*-Methyl-4-vinylpyridiniumtriflats mit Morphinocyclohexen.

Cyclopentadien reagiert mit *N*-Methyl-4-vinylpyridinium-triflat zum *endo*-Diels-Alder Produkt **106**. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Reaktionsprodukts finden sich zusätzlich zu den Signalen des *endo*-Produkts **106** noch weitere weniger intensive Signale, die wahrscheinlich vom *exo*-Produkt **107** stammen.



Schema 5-6: Diels-Alder-Reaktion von **103** mit Cyclopentadien.

Bei der Kristallisation aus Isopropanol wurden Kristalle erhalten, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. Die Diederwinkel $\text{C}_5\text{C}_4\text{C}_8\text{C}_9$ (156.5 Grad), $\text{C}_3\text{C}_4\text{C}_8\text{C}_9$ (-26.6 Grad) zusammen mit den Winkeln $\text{C}_4\text{C}_8\text{C}_{13}$ (110.9 Grad) und $\text{C}_9\text{C}_8\text{C}_4$ (120.3 Grad) zeigen an, dass der *N*-Methylpyridinium-Ring *endo*-ständig ist, und Kohlenstoff C_3 unterhalb der $\text{C}_8\text{C}_9\text{C}_{10}$ -Ebene zu liegen kommt.

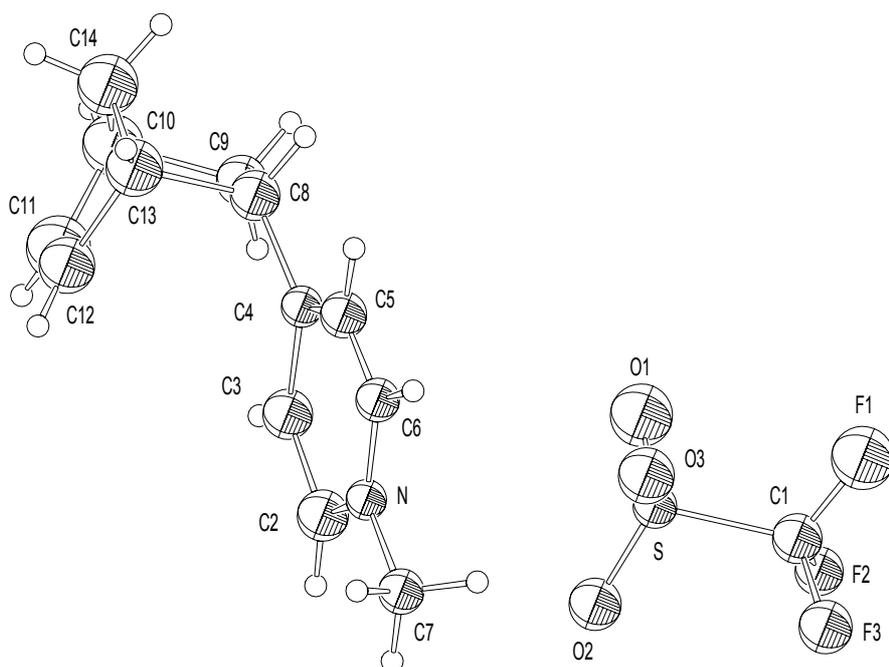


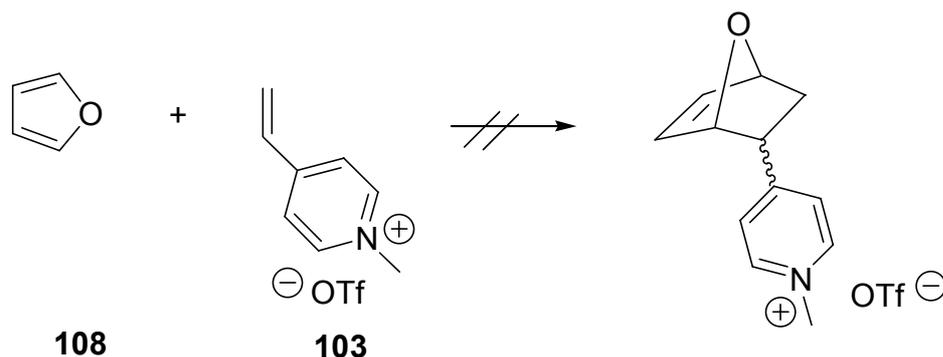
Abbildung 5-2: ORTEP-plot von Verbindung **106**. Ausgewählte Bindungslängen, Winkel und Diederwinkel in Tabelle 5-1.

Tabelle 5-1: Ausgewählte Bindungslängen, Winkel und Diederwinkel von **106**.

Bindungslängen	Winkel	Diederwinkel
N C6	1.294(15)	C4 C8 C13 110.9(8)
N C2	1.363(18)	C5 C4 C8 C9 156.5(13)
N C7	1.485(8)	C10 C14 C13 105.7(12)
C2 C3	1.47(2)	C3 C4 C8 C9 -26.6(15)
C3 C4	1.52(2)	C5 C4 C8 C13 -80.1(16)
C4 C5	1.15(2)	C3 C4 C8 C13 96.8(12)
C4 C8	1.563(15)	C8 C4 C5 C6 175.0(12)
C5 C6	1.255(17)	C7 N C2 C3 176.8(8)
C8 C9	1.505(11)	
C8 C13	1.629(14)	
C11 C12	1.268(16)	

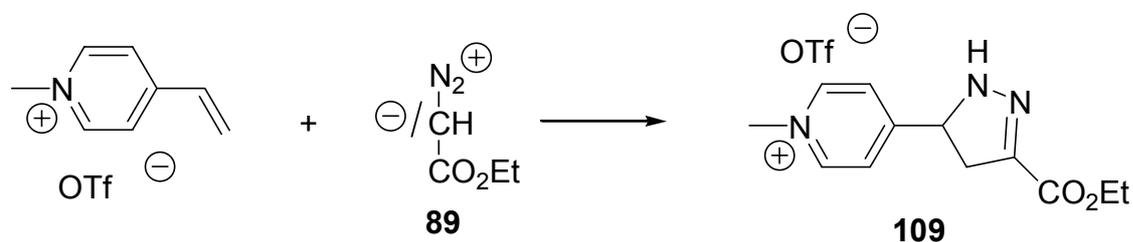
Während die Diels-Alder Reaktion mit Cyclopentadien und *N*-Methyl-4-vinylpyridinium-triflat bei Raumtemperatur abläuft, beschreibt Petrow^[131] die Bildung von Diels-Alder Produkten aus 4-Vinylpyridin und verschiedenen Dienen bei 170°C in Xylol.

Furan (**108**) geht mit *N*-Methyl-4-vinylpyridinium-triflat bei Raumtemperatur keine Reaktion ein (Schema 5-7).



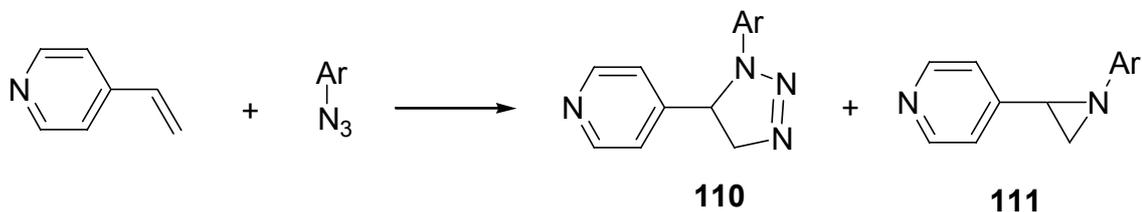
Schema 5-7: Umsetzung von **103** mit Furan

Die Reaktion von *N*-Methyl-4-vinylpyridinium-triflat mit Diazoessigester (**89**) liefert das Produkt der 1,3-dipolaren Cycloaddition^[97-99] (vgl auch^[132]) (Schema 5-8). Im ¹H-NMR-Spektrum von **109** findet man ein charakteristisches breites Singulett bei $\delta = 7.83$ ppm (N-H), welches bei der Zugabe von D₂O verschwindet.



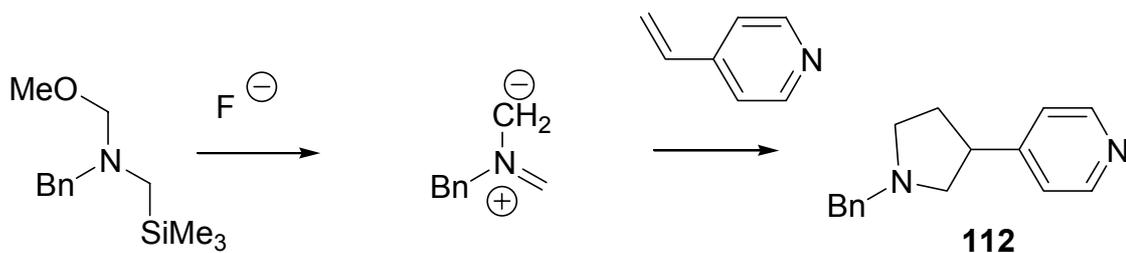
Schema 5-8: Umsetzung von **103** mit **89**.

Literaturbekannt ist die Umsetzung von 4-Vinylpyridin mit Arylaziden, die Gemische bestehend aus Triazolinen **110** und Aziridinen **111** ergibt (Schema 5-9).^[133]



Schema 5-9

Laborde erhielt hingegen aus 4-Vinylpyridin und einem in situ generierten Azomethinylid mit *N*-Benzyl-*N*-Methoxymethyl-*N*-trimethylsilylmethylamin ausschließlich das entsprechenden Pyrrolidin **112** (Schema 5-10).^[134]



Schema 5-10

5.3 Kinetische Untersuchungen

Zunächst wurde die Reaktion von *N*-Methyl-4-vinylpyridinium-triflat mit *n*-Propylamin (**113**) in CH₂Cl₂ untersucht. Die beobachteten Geschwindigkeitskonstanten (Tabelle 5-2) streuen stark und sind auch nur bedingt reproduzierbar.

Tabelle 5-2: Kinetische Experimente mit Elektrophil **103** und Nucleophil *n*-Propylamin (**113**) in Dichlormethan (20°C).

c (E ⁺) / mol L ⁻¹	c(Nu) / mol L ⁻¹	c(Nu)/c(E ⁺)	Umsatz / %	k / L mol ⁻¹ s ⁻¹
5.23 × 10 ⁻⁵	5.74 × 10 ⁻⁴	11.0	79	0.53
4.00 × 10 ⁻⁵	1.09 × 10 ⁻³	27.5	80	0.77
4.33 × 10 ⁻⁵	1.42 × 10 ⁻³	32.9	75	0.70
4.88 × 10 ⁻⁵	2.14 × 10 ⁻³	43.9	81	0.61
4.09 × 10 ⁻⁵	4.47 × 10 ⁻³	110	80	0.74
4.86 × 10 ⁻⁵	2.67 × 10 ⁻³	54.9	79	0.55
4.60 × 10 ⁻⁵	2.52 × 10 ⁻³	54.7	80	0.47

In Acetonitril werden in Anwesenheit eines Äquivalentes des korrespondierenden Ammonium-Ions die in Tabelle 5-3 und Abbildung 5-3 dargestellten Daten erhalten. Aus der Auftragung von $\ln k_{\text{V}}$ gegen $\ln [\text{Amin}]$ erhält man als Steigung der Ausgleichsgeraden die Reaktionsordnung 1.7 bezüglich desamins. Da dies auf einen komplexen Reaktionsmechanismus hinweist, ist eine Bestimmung der Elektrophilie aus diesen Messungen nicht möglich.

Tabelle 5-3: Kinetische Untersuchungen von Elektrophil **103** und Nucleophil *n*-Propylamin (**113**) in Acetonitril in Anwesenheit eines Äquivalentes *n*-Propylammoniumion (20 °C).

$c(E^+)$ / mol L ⁻¹	$c(\text{Nu})$ / mol L ⁻¹	Äquivalente $c(\text{Nu})/ c(E^+)$	k_{ψ} / s ⁻¹
5.63×10^{-5}	8.42×10^{-5}	14.9	7.69×10^{-5}
5.23×10^{-5}	1.67×10^{-3}	31.9	1.84×10^{-4}
5.29×10^{-5}	2.57×10^{-3}	48.5	4.33×10^{-4}
5.00×10^{-5}	4.47×10^{-3}	89.3	1.10×10^{-3}
5.77×10^{-5}	6.96×10^{-3}	121	3.06×10^{-3}

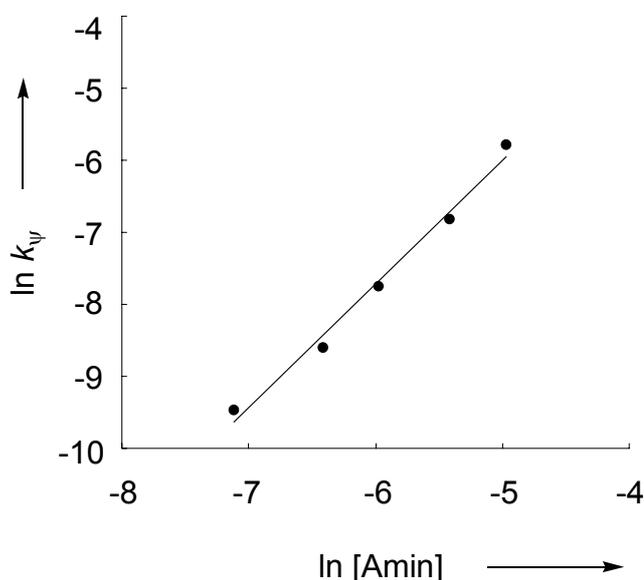
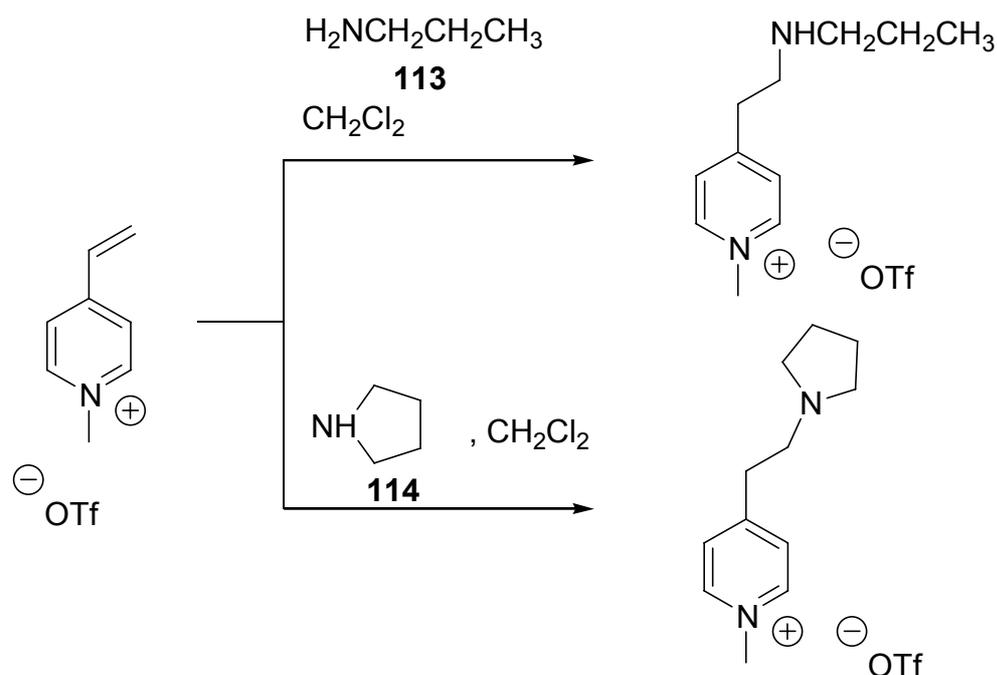


Abbildung 5-3: Bestimmung der Reaktionsordnung der Reaktion von Elektrophil **103** und Nucleophil *n*-Propylamin (**113**) in Acetonitril in Anwesenheit eines Äquivalentes *n*-Propylammoniumion: $\ln k_{\psi} = 1.72 \ln[Amin] + 2.59$, $r=0.994$.

Kinetische Untersuchungen mit Pyrrolidin (**114**) waren aus apparativen Gründen nur bei tiefen Temperaturen möglich. Die Geschwindigkeitskonstanten sind innerhalb des untersuchten Konzentrationsbereichs unabhängig vom Nucleophilüberschuss (Tabelle 5-4). Mit einer geschätzten Aktivierungsentropie von $-501.6 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ergibt sich $k(20^{\circ}\text{C}) \approx 1.1 \times 10^6 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$.



Schema 5-11: Kinetische Untersuchung der Reaktion von **103** mit **113** und **114**.

Tabelle 5-4: Geschwindigkeitskonstanten k der Reaktion von **103** mit Pyrrolidin **114** bei -67°C in Dichlormethan.

$c(\text{E}^+)$ / mol L^{-1}	$c(\text{Nu})$ / mol L^{-1}	Äquivalente $c(\text{Nu})/c(\text{E}^+)$	Umsatz / %	k / $\text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1}$
2.47×10^{-5}	1.48×10^{-3}	59.9	53	50.5
2.63×10^{-5}	7.93×10^{-3}	30.1	80	48.2
2.75×10^{-5}	3.31×10^{-3}	12.0	74	47.4

$$\langle k \rangle = 48.7 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Die UV-kinetische Untersuchung der Reaktion von **103** mit rotem Kalium-*p*-Nitrophenylpropionitril **104** in DMSO ergab eine Geschwindigkeitskonstante von $3.97 \times 10^3 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

Da der Absorptionsbereich des *N*-Methyl-4-vinylpyridinium-Ions **103** mit den meisten Nucleophilen bzw. Dienen zusammenfällt, wurden NMR-spektroskopische Untersuchungen durchgeführt. Da die Integralwerte im ^1H -NMR-Spektrum proportional zu den Konzentrationen der Verbindungen im

Reaktionsgemisch sind, kann direkt die Konzentrationsänderung in Abhängigkeit der Zeit beobachtet werden. Falls sich die Spektren von Edukten und Produkten nicht überlagern, und die Auflösung hoch genug ist, kann sowohl die Abnahme der Konzentration der Reaktanten als auch die Zunahme der Konzentration der Produkte beobachtet werden.

Die Reaktion eines Elektrophils E^+ mit einem Nucleophil Nu folgt gewöhnlich einem Geschwindigkeitsgesetz zweiter Ordnung.



$$d[P]/dt = -d[E^+]/dt = k[E^+][Nu] \quad (26)$$

Nach Integration von Gl.26 erhält man Gl. 27

$$kt = 1 / ([Nu]_0 [E^+]_0 \ln \left(\frac{[E^+]_0 [Nu]_t}{[Nu]_0 [E^+]_t} \right)) \quad (27)$$

Üblicherweise sind nur die Ausgangskonzentrationen (bekannt aus der Einwaage) und der zeitliche Verlauf einer Komponente z.B. des Elektrophils bekannt.

Da stets ein Überschuss des Nucleophils eingesetzt wird, ergibt sich aus der Differenz der Konzentration des Nucleophils und der Konzentration des Elektrophils die positive Differenzkonzentration Δ .

$$\Delta = [Nu]_0 - [E^+]_0 \quad (28)$$

Die Konzentrationen von Nucleophil und Elektrophil zum Zeitpunkt t lassen sich jeweils durch die Differenzen der Anfangskonzentration und der aktuellen Produktkonzentration ausdrücken.

$$[Nu]_t = [Nu]_0 - [P]_t \quad (29)$$

$$[E^+]_t = [E^+]_0 - [P]_t \quad (30)$$

Nach Einsetzen in Gleichung 27 und Umformung erhält man Gleichung 31.

$$kt = Y = 1 / \Delta \ln \left[\frac{[E^+]_0 ([E^+]_t + \Delta)}{([E^+]_0 + \Delta) [E^+]_t} \right] \quad (31)$$

Trägt man den Term Y gegen die Zeit t auf, erhält man eine Gerade, sofern die beobachtete Reaktion einem Geschwindigkeitsgesetz zweiter Ordnung folgt.

Die Verfolgung der Reaktion von *N*-Methyl-4-vinylpyridiniumtriflat und Cyclopentadien erfolgte auf diese Weise. Die zur Auswertung herangezogenen Integrale sind in Abbildung 5-4 dargestellt.

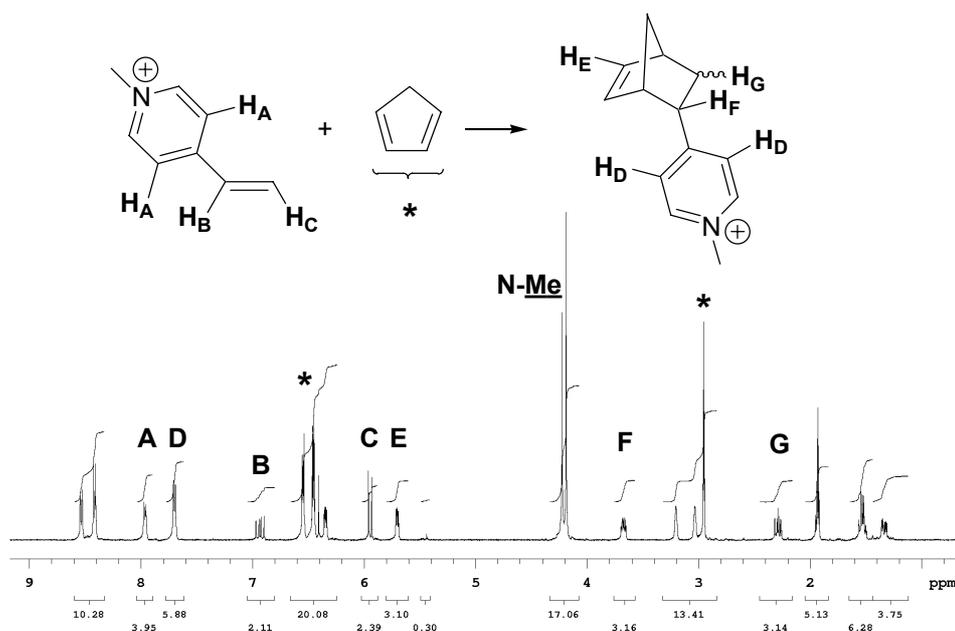


Abbildung 5-4: Signale die zur Ermittlung des Konzentrations-Zeit-Verlauf der Reaktion des *N*-Methyl-4-vinylpyridiniumtriflats mit Cyclopentadien verwendet wurden.

Die in vorher festgelegten Zeitintervallen aufgenommenen ^1H -NMR-Spektren wurden mit Hilfe eines Scripts identisch bearbeitet und die Integralwerte der

Signale des Edukts bzw. des Produkts in eine Datei geschrieben und dann aufsummiert. Für die Reaktion von *N*-Methyl-4-vinylpyridiniumtriflat und Cyclopentadien wurden die Signale A, B und C des *N*-Methyl-4-vinylpyridinium-Ions und die Signale D, E, F und G für das Produkt der Reaktion verwendet (Abbildung 5-4, Abbildung 5-5). Der daraus erhaltene Konzentrations-Zeit-Verlauf ist in Abbildung 5-6 dargestellt.

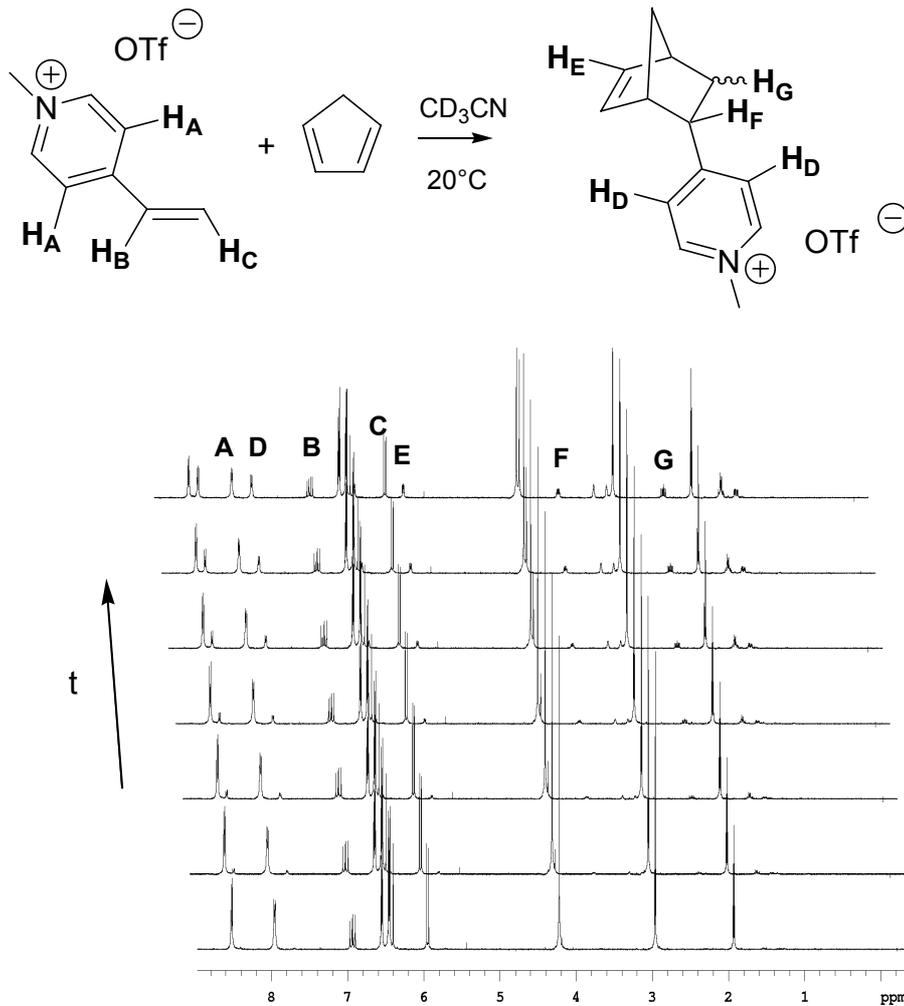


Abbildung 5-5: NMR-spektroskopische Verfolgung der Reaktion des *N*-Methyl-4-vinylpyridiniumtriflats mit Cyclopentadien.

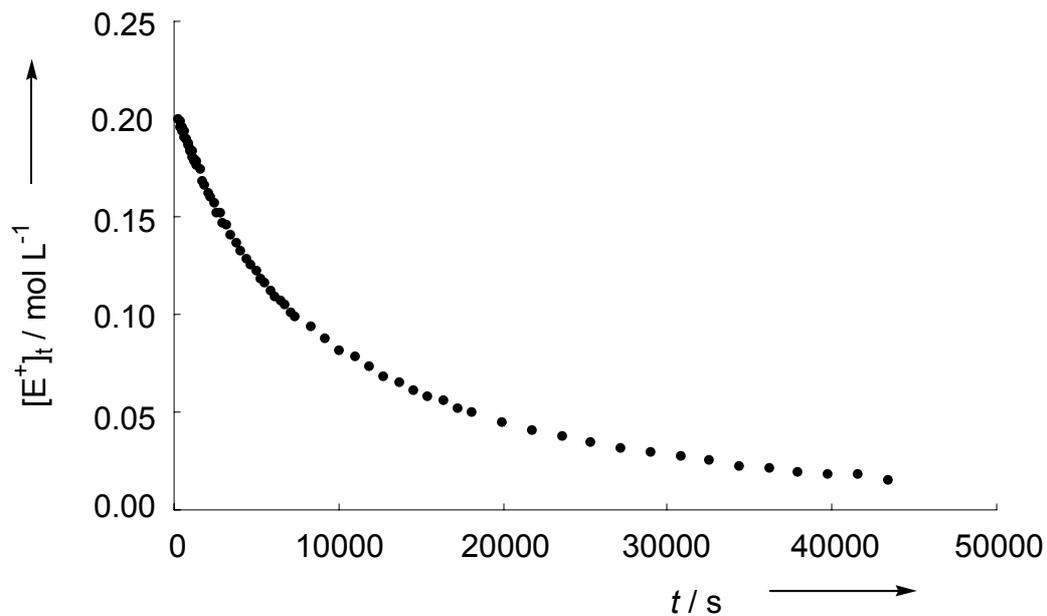


Abbildung 5-6: Änderung der *N*-Methyl-4-vinylpyridinium-Ion-Konzentration während der Reaktion mit Cyclopentadien.

Aufgrund der Linearität der Auftragung des Terms Y gegen die Zeit t (Abbildung 5-7) bis zu hohen Umsätzen kann man annehmen, dass ein Geschwindigkeitsgesetz zweiter Ordnung erfüllt wird. In Tabelle 5-5 sind die berechneten Geschwindigkeitskonstanten, sowie die jeweiligen Anfangskonzentrationen von Dien und Dienophil aufgeführt.

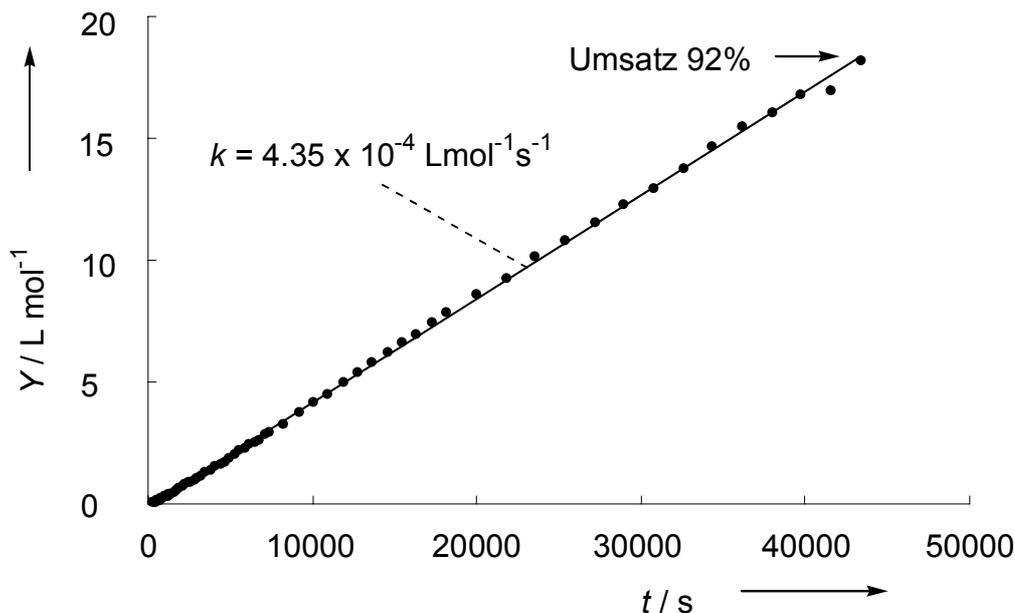


Abbildung 5-7: Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten k der Reaktion des *N*-Methyl-4-vinylpyridiniumtriflats mit Cyclopentadien. Auftragung des Terms Y (gl. 31) gegen die Zeit t . ($T = 20.0\text{ °C}$, CD_3CN , $c_0(\text{E}^+) = 0.202\text{ mol L}^{-1}$, $c_0(\text{Nu}) = 0.296\text{ mol L}^{-1}$).

Tabelle 5-5: Beobachtete Geschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung der Reaktion von *N*-Methyl-4-vinylpyridiniumtriflat mit Cyclopentadien **86** (20.0 °C , CD_3CN).

Ansatz	$c(\text{E}^+)$ / mol L^{-1}	$c(\text{Nu})$ / mol L^{-1}	$c(\text{Nu})/c(\text{E}^+)$	Umsatz / %	k / $\text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1}$
csc224I	2.02×10^{-1}	2.96×10^{-1}	1.46	81.5	4.35×10^{-4}
csc224II	2.03×10^{-1}	2.57×10^{-1}	1.27	83.2	1.38×10^{-3}
csc224III	8.26×10^{-2}	2.71×10^{-1}	3.28	80.4	9.52×10^{-4}
csc224IV	8.23×10^{-2}	1.87×10^{-1}	2.27	80.1	9.82×10^{-4}

$\langle k \rangle \approx 1.1 \times 10^{-3} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (csc224I vernachlässigt)

Die Geschwindigkeitskonstanten streuen mehr, als dies für NMR-kinetische Untersuchungen mit langen Messzeiten üblich ist. Es ist anzunehmen, dass bei der Messung csc224I ein Einwägefehler vorlag.

Die Reaktion von Morpholinocyclohexen **72** mit *N*-Methyl-4-vinylpyridiniumtriflat **103** unter Bildung des [2+2]-Cycloadditionsproduktes **105** (Schema 5-5) wurde ebenfalls NMR-kinetisch untersucht, da die UV-Vis-Absorptionen von Morpholinocyclohexen ($\lambda_{\text{max}} = 228 \text{ nm}$) und des *N*-Methyl-4-vinylpyridinium-Ions (ca. 200 - 250 nm) keine getrennte Beobachtung von Produkt- bzw. Eduktabsorption zulassen. Wegen der hohen Reaktionsgeschwindigkeit wurde die Untersuchung mit Rapid-Injektion NMR-Technik durchgeführt.^[51]

Es erwies sich als zweckmäßig, den Konzentrations-Zeit-Verlauf anhand der Integrale der vinylischen Gruppe des *N*-Methyl-4-vinylpyridinium-Ions gegenüber einer kleinen Menge Dichlormethan als Standard zu bestimmen. Da nur jeweils ein Puls pro Spektrum ausgeführt wurde, sind die Signale im Spektrum stark verbreitert.

Man beobachtet unter den Reaktionsbedingungen innerhalb von 15 Sekunden nahezu vollständigen Umsatz bei der Reaktion von *N*-Methyl-4-vinylpyridiniumtriflat mit Morpholinocyclohexen. Tabelle 5-6 zeigt die Geschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung der Reaktion von *N*-Methyl-4-vinylpyridiniumtriflat mit Morpholinocyclohexen.

Tabelle 5-6: Beobachtete Geschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung der Reaktion des *N*-Methyl-4-vinylpyridiniumtriflats mit Morpholinocyclohexen **72** (20.0 °C, CD₃CN)

c (E ⁺) / mol L ⁻¹	c (Nu) / mol L ⁻¹	<i>k</i> / L mol ⁻¹ s ⁻¹
0.116	0.2294	0.81
0.0874	0.2462	0.91
0.1311	0.2379	0.79

Mischungseffekte können im hier vorliegenden Geschwindigkeitsbereich nicht mehr ausgeschlossen werden. Die gemittelte Geschwindigkeitskonstante von 0.84 L mol⁻¹ s⁻¹ kann daher mit einem größeren Fehler behaftet sein als bei langsamen Messungen üblich.

5.4 Ergebnisse und Diskussion

Um die elektrophile Reaktivität des *N*-Methyl-4-vinylpyridinium-Ions zu quantifizieren, wurden neben den eigenen kinetischen Untersuchungen auch kinetische Untersuchungen mit Aminen in Wasser von Heo und Bunting berücksichtigt. Untersuchungen zur Reaktivität von *n*-Nucleophilen mit Benzhydrylkationen in Wasser^[127] ergaben für verschiedene Amine *N*- und *s*-Parameter bezüglich Wasser. Diese Daten sollen hier verwendet werden, um den Elektrophilieparameter *E* des *N*-Methyl-4-vinylpyridinium-Ions zu bestimmen. Es ist nicht geklärt, ob die von Heo und Bunting verwendete Ionenstärke von 0.1 (0.1 M KCl) die Geschwindigkeit der Reaktionen des *N*-Methyl-4-vinylpyridinium-Ions mit Aminen signifikant ändert und daher berücksichtigt werden müßte.^[135-137]

Tabelle 5-7: Verschiedene Amine mit *s*- und *N*-Parameter (in H₂O)^[127], gemessene Geschwindigkeitskonstanten in L mol⁻¹ s⁻¹, mit Hilfe von Gleichung 5 berechneter *E*-Parameter *E*_{calc}.

Nucleophil	<i>N</i>	<i>s</i>	<i>k</i> _{obs} ^[126]	<i>E</i> _{calc} (Gl. 5)
			/ Lmol ⁻¹ s ⁻¹	
<i>n</i> -Pr-NH ₂	13.57	0.53	0.0965	-15.49
H ₂ NCONHNH ₂	11.05	0.52	0.011	-14.82
CF ₃ CH ₂ NH ₂	8.69	0.68	0.00152	-12.83
NH ₃	9.26	0.66	0.00044	-14.35
CH ₃ ONH ₂	9.81	0.63	0.00067	-14.85
Gly-Gly	10.28	0.77	0.0337	-12.19
H ₂ NCH ₂ CH ₂ NH ₂	10.37	0.82	0.0465	-12.00
⁻ O ₂ CCH ₂ NH ₂	11.15	0.74	0.151	-12.26
CH ₃ OCH ₂ CH ₂ NH ₂	11.81	0.57	0.046	-14.16
<i>n</i> -Bu-NH ₂	11.69	0.65	0.101	-13.22
CH ₃ CH ₂ NH ₂	12.24	0.61	0.092	-13.94

$$\langle E \rangle = -13.64 \pm 1.15$$

Die berechneten *E*-Parameter zeigen deutliche Abweichungen voneinander. Zwischen dem niedrigsten Wert von -12.00 (H₂NCH₂CH₂NH₂) und dem größten

Wert von -15.49 (*n*-Pr-NH₂) liegen 3.5 Größenordnungen der Reaktivität. Diese Abweichungen sind teilweise durch den indirekt bestimmten Satz an *s*- und *N*-Parametern bedingt. Während beispielsweise Ethylamin und *n*-Butylamin *s*-Parameter von 0.61 bzw. 0.65 besitzen (indirekt bestimmte Werte), wurde von Minegishi für *n*-Propylamin ein *s*-Parameter von 0.53 aus kinetischen Untersuchungen der Reaktion von *n*-Propylamin mit Benzhydrylkationen bestimmt. Die Anwendung von Gleichung 5 zur Charakterisierung der elektrophilen Reaktivität des *N*-Methyl-4-vinylpyridinium-Ions aus dessen Reaktionen mit Aminen in Wasser ist somit wenig verlässlich.

Berechnet man allerdings aufgrund der kinetischen Untersuchung ($k = 3.97 \times 10^3 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$) von *N*-Methyl-4-vinylpyridiniumtriflat mit Kalium-*p*-Nitrophenylpropionitril ($s = 0.72$ und $N = 19$) in DMSO den *E*-Parameter des *N*-Methyl-4-vinylpyridinium-Ions erhält man ebenfalls einen Wert von $E = -14.00$.

N-Methyl-4-vinylpyridiniumtriflat geht mit Morpholinocyclohexen **72** eine [2+2]-Cycloaddition ein. Aufgrund der Woodward-Hoffmann-Regeln^[6] ist ein stufenweiser Prozessverlauf zu erwarten, so dass sich die gemessene Geschwindigkeitskonstante zusammen mit dem bekannten *s*- und *N*-Parameter von Morpholinocyclohexen ebenfalls verwenden lässt, um die Elektrophilie des *N*-Methyl-4-vinylpyridinium-Ions zu bestimmen. Der erhaltene *E*-Parameter von -11.49 ist etwas größer als aus den Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion mit Aminen in Wasser und einem Carbanion in DMSO ermittelt. Berücksichtigt man weiterhin, dass die kinetischen Untersuchungen von Heo und Bunting bei 25 °C bei einer Ionenstärke von 0.1 mol L⁻¹ durchgeführt wurden, liegt die Abweichung von 2.5 logarithmischen Einheiten durchaus im Toleranzbereich.

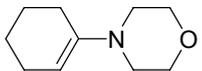
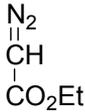
Für Berechnungen von Geschwindigkeitskonstanten mit Gl. 5 wird ein mittlerer *E*-Parameter von -13 angenommen.

Die berechneten Geschwindigkeitskonstanten für den stufenweisen Prozess ($k_{\text{calc}} = 4.5 \times 10^{-12} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$) der Reaktion von *N*-Methyl-4-vinylpyridiniumtriflat mit Cyclopentadien **86** (Tabelle 5-8) weichen vom gemessenen Wert k_{obs} um

ca. 9 Größenordnungen ab. Aufgrund der vorhergesagten Geschwindigkeitskonstanten sollte man unter üblichen präparativen Bedingungen überhaupt keine Reaktion erwarten. Diese Abweichung kann damit erklärt werden, dass der Übergangszustand deutlich von der gleichzeitigen Ausbildung zweier neuen Bindungen profitiert.

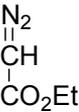
Auch die Reaktion von Methylvinylpyridiniumtriflat mit Diazoessigester **89** verläuft um mindestens 3 Größenordnungen schneller (Tabelle 5-8) als für den stufenweisen Reaktionsverlauf berechnet. Der Übergangszustand dieser 1,3-dipolaren Cycloaddition profitiert also ebenso wie derjenige, der Diels-Alder-Reaktion, von der gleichzeitigen Ausbildung mehrerer Bindungen.

Tabelle 5-8: Geschwindigkeitskonstanten k_{obs} ($\text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1}$) und mit Gleichung 5 berechnete Geschwindigkeitskonstanten k_{calc} ($\text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1}$). Die Werte beziehen sich auf $E = -13$ für **103**.

Nucleophil	<i>N</i>	<i>s</i>	k_{obs} / $\text{Lmol}^{-1}\text{s}^{-1}$	$k_{\text{calc}}(\text{Gl.5})$ / $\text{Lmol}^{-1}\text{s}^{-1}$
 72	11.40	0.83	8.40×10^{-1}	4.7×10^3
 86	2.30	1.06	1.10×10^{-3}	4.5×10^{-12}
 89	4.90	0.95	1.70×10^{-4}	4.1×10^{-7}

Durch Vergleich der beobachteten mit der für den stufenweisen Reaktionsverlauf berechneten Geschwindigkeitskonstanten kann mit Gleichung 6 der Konzertiertheitsgrad einer Reaktion bestimmt werden. Diese „free enthalpy of concert“ stellt damit ein Maß dar, inwieweit der konzertierte gegenüber dem (hypothetischen) stufenweisen Prozess bevorzugt ist. In Tabelle 5-9 sind die berechneten Werte der „free enthalpy of concert“ $\Delta\Delta G$ aufgeführt.

Tabelle 5-9: „free enthalpy of concert“ $\Delta\Delta G$ der Reaktionen des *N*-Methyl-4-vinylpyridiniumtriflats mit Cyclopentadien und mit Diazoessigester in kcal mol⁻¹. Werte beziehen sich auf einen Elektrophilieparameter des *N*-Methyl-4-vinylpyridinium-Ions (**103**) von $E = -13$.

		$\Delta\Delta G / \text{kcal mol}^{-1}$
Reaktionspartner		Untergrenze
	86	11
	89	4

Die Unsicherheit bei der Festlegung des Elektrophilie-Parameters des *N*-Methyl-4-vinylpyridinium-Ions führt dazu, dass der energetische Vorzug der konzertierten gegenüber der hypothetischen stufenweisen Reaktion nur näherungsweise angegeben werden kann. Trotzdem zeigen diese Messungen eindeutig einen hohen Grad der Konzertiertheit dieser beiden Cycloadditionen an, wobei der Konzertiertheitsgrad der Diels-Alder Reaktion mit Cyclopentadien größer zu sein scheint, als derjenige der 1,3-dipolaren Cycloaddition mit Diazoessigester. Vergleichbar große Werte an Konzertiertheit wurden bisher nur bei der Untersuchung der [2+2]-Cycloadditionen von Keteniminiumionen mit Alkenen beobachtet.^[51] Die hypothetische stufenweise Cycloaddition eines Alkens an ein Keteniminium-Ion führt zu einer Struktur bei der ein Enamin und ein carbokationisches Zentrum in Nachbarschaft stehen (Abbildung 5-8). Eine ähnliche Situation ist bei der Addition eines Diens an das *N*-Methyl-4-vinylpyridinium-Ion gegeben. Hier wird ein 4-Alkylidendihydropyridin-Derivat neben einem reaktiven Allylkation Zentrum erzeugt.

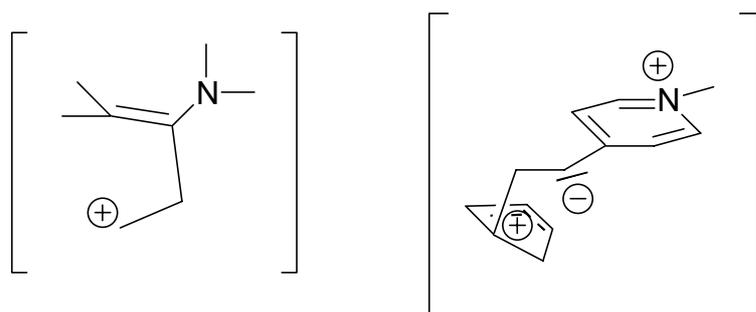


Abbildung 5-8: Strukturen formaler Einzentrenaddition.

In beiden Fällen stehen sich ein starkes Elektrophil und ein starkes Nucleophil im selben Molekül gegenüber, die aktivierungslos miteinander reagieren. Je größer der Gradient auf der Potentialhyperfläche für diesen Prozess ist, umso weiter wird diese zweite Bindung im Übergangszustand der konzertierten Reaktion bereits ausgebildet sein.

5.5 Quantenchemische Berechnungen zur Konzertiertheit der Reaktion von Cyclopentadien mit *N*-Methyl-4-vinylpyridinium-triflat

Die große „free enthalpy of concert“ der Reaktion des *N*-Methyl-4-vinylpyridinium-Ions mit Cyclopentadien sollte sich auch in der Geometrie berechneter Übergangsstrukturen widerspiegeln. Hierzu wurden quantenchemische Berechnungen auf B3LYP/6-311++G(3df,2pd)//B3LYP/6-31G(d,p)-Niveau durchgeführt.

Die untersuchten stationären Punkte sind in Abbildung 5-9 dargestellt. Möglicherweise vorhandene π -Komplexe wurden nicht untersucht. Aufgrund der berechneten Werte ist die Reaktion exotherm ($\Delta H^0 = -10.0 \text{ kcal mol}^{-1}$), aber endergonisch ($\Delta G^0 (25 \text{ °C}) = +5.5 \text{ kcal mol}^{-1}$). Selbst wenn eine gehinderte Rotation des *endo*-ständigen Arylrestes im *endo*-Produkt besondere Berücksichtigung finden müsste, erscheint dieses Ergebnis zweifelhaft. Von den drei Übergangsstrukturen ist die *endo*-Struktur die günstigste. Gegenüber der *exo*-Struktur ergibt sich ein Vorzug von $\Delta\Delta G = 0.9 \text{ kcal mol}^{-1}$ während gegenüber der Struktur des linearen Übergangszustandes ein Vorzug von $\Delta\Delta G = 2.9 \text{ kcal mol}^{-1}$ erhalten wird. Während erstere Differenz mit dem experimentellen Befund übereinstimmt, dass vor allem *endo*-Produkt erhalten wird (angenähert 12/1 aufgrund von $^1\text{H-NMR}$ -Daten), ist die berechnete free enthalpy of concert von $2.9 \text{ kcal mol}^{-1}$ erheblich kleiner als aus den kinetischen Daten abgeleitet.

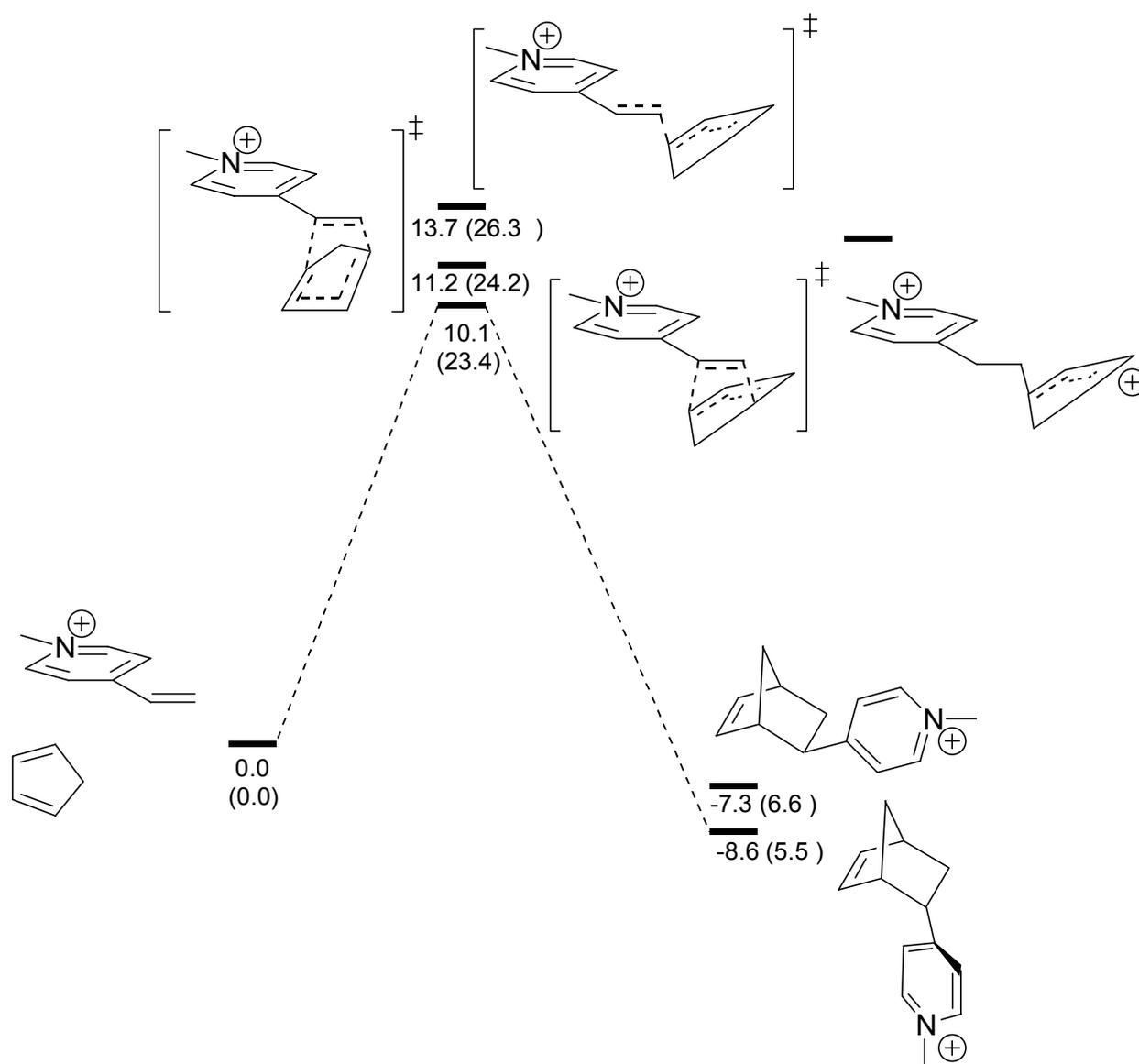


Abbildung 5-9: Gefundene stationäre Punkte der Reaktion von *N*-Methyl-4-vinylpyridinium-Ion und Cyclopentadien. B3LYP/6-311++G(3df,2pd)//B3LYP/6-31G(d,p). E_0 in kcal mol⁻¹; in Klammern G in kcal mol⁻¹.

Sowohl *endo*- als auch *exo*-Übergangsstrukturen zeigen eine hohe Unsymmetrie (Abbildung 5-10). Trotzdem ergibt sich aber noch ein zwar kleiner aber signifikanter Vorzug der Mehrzentrenreaktion gegenüber dem stufenweisen Prozess.

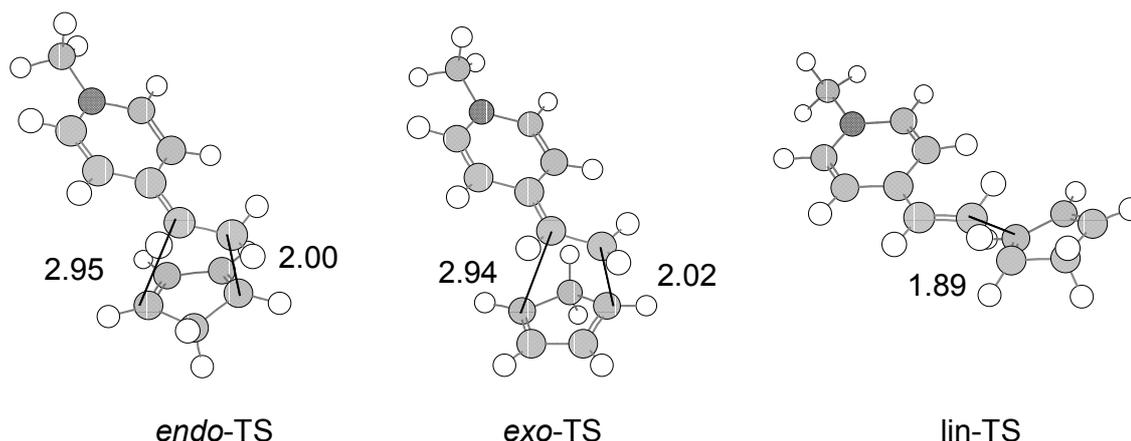


Abbildung 5-10: Übergangsstrukturen für den *endo*-, den *exo* und den linearen Fall.

Mit dem PCM-Modell wurden die Solvatationsenergien der Reaktanten und Übergangsstrukturen [B3LYP/6-31G(d,p)] in Acetonitril berechnet (nur Energie, keine erneute Geometrieoptimierung). Dabei vergrößert sich der Vorzug der *endo*-Übergangsstruktur gegenüber der Übergangsstruktur des linearen Angriffs um $1.0 \text{ kcal mol}^{-1}$.

Es ist anzunehmen, dass Differenzen von 0.9 \AA der sich ausbildenden Bindungen im Übergangszustand den Grenzbereich von Mehrzentren zur Einzentrenreaktion darstellen. Insofern können auch kleine Abweichungen von der realen Struktur relativ große Abweichungen bei berechneten Werten für den Grad der Konzertiertheit verursachen.

6 Schlussfolgerungen und Ausblick

Berechnete Affinitäten der Anionen CH_3^- , H^- und OH^- zu Benzhydrylkationen auf B3LYP/6-31G(d,p)-Niveau zeigen eine ausgezeichnete Linearität mit experimentellen Elektrophilieparametern E aus der Serie der Benzhydrylkationen.

Die Elektrophilieparameter anderer Typen von Carbenium-Ionen unterscheiden sich jedoch teilweise deutlich von denen von Benzhydrylkationen mit derselben Methylanion-Affinitäten. Daher kann man annehmen, dass sich die unterschiedliche Reaktionsgeschwindigkeit verschiedener Carbokationen mit Nucleophilen nicht allein durch Unterschiede der Thermodynamik beschreiben lässt.

Aus der Marcus-Gleichung ergab sich, dass die intrinsische Barriere konstant bleibt, wenn ein Nucleophil mit dem Steigungsparameter $s = 0.67$ mit einer Serie von Benzhydrylkationen umgesetzt wird. Größere bzw. kleinere Werte von s als 0.67 zeigen ein Absinken bzw. Ansteigen der intrinsischen Barriere mit zunehmender thermodynamischen Triebkraft der Reaktion an.

Die Untersuchung der Reaktionen der 1,3-Diarylallylkationen **41** und **42** mit Nucleophilen ermöglichte die Bestimmung der elektrophilen Reaktivität dieser Carbenium-Ionen und damit die Vorhersage der Reaktionsgeschwindigkeit von **41** und **42** mit one-bond-Nucleophilen. Die experimentell beobachteten Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion von **41** und **42** mit 1,3-Dienen entsprechen denen, wie nach Gleichung 5 für eine stufenweise Reaktion berechnet. Daher kann ausgeschlossen werden, dass die Übergangszustände dieser Cycloadditionen von der gleichzeitigen Ausbildung zweier σ -Bindungen profitieren. Im Einklang damit zeigten quantenchemische Berechnungen der Reaktionen des 1,1-Dimethylallylkations, des 1,1,3-Trimethylallylkations und

des 1,3-Bis-(4-methoxyphenyl)allylkations mit 1,3-Dienen, dass die Bindungsbildung stark asynchron erfolgt.

Die Elektrophilie von **103** wurde aufgrund eigener kinetischer Untersuchungen und literaturbekannter Geschwindigkeitskonstanten ermittelt. Die mit Hilfe der Gleichung $\lg k = s(N + E)$ berechnete Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktionen von **103** mit Cyclopentadien und Diazoessigester unterscheiden sich signifikant von den experimentellen Werten. Dies ermöglichte die Berechnung der „free enthalpy of concert“, den Energiebetrag um den die konzertierte (und real ablaufende) Reaktion gegenüber der (hypothetischen) stufenweisen Reaktion bevorzugt ist. Während man für die Diels-Alder-Reaktion des *N*-Methyl-4-vinylpyridinium-Ions **103** mit Cyclopentadien eine free enthalpy of concert von ca. 11 kcal mol⁻¹ ermittelt, ergibt sich für die 1,3-dipolare Cycloaddition von **103** mit Diazoessigester ein Konzertiertheitsgrad von ca. 4 kcal mol⁻¹. Berechnungen der Reaktion von **103** mit Cyclopentadien auf B3LYP/6-311++G(3df,2pd)//B3LYP/6-31G(d,p) ergaben, dass die *endo*-Übergangsstruktur um 2.9 kcal mol⁻¹ (ΔG) gegenüber der Übergangsstruktur des linearen Angriffs von Cyclopentadien bevorzugt ist.

Insbesondere die Untersuchungen zur Linearen-Freien-Enthalpie-Beziehung $\lg k = s(N + E)$ haben gezeigt, dass mit Hilfe von quantenchemischen Rechnungen die Ursache mancher experimenteller Beobachtungen sehr gut verstanden werden können: es würde sich nun anbieten, die Übergangsstrukturen einer Serie von Benzhydrylkationen mit 2-Methylpropen ($s = 0.98$), 2-Methyl-2-buten ($s = 1.17$), und 2,3-Dimethyl-2-buten ($s = 1.54$) zu berechnen, um den Zusammenhang zwischen dem Steigungsparameter und der Geometrie der Übergangsstrukturen aufzuklären.

Neben dieser „klassischen“ Suche von Übergangsstrukturen sollte auch der an der Reaktion des 1,1-Dimethylallylkations mit 1,3-Butadien gewählte Weg der Untersuchung von Reaktionen ohne enthalpische Barriere (mit einer Serie verschieden reaktiver Elektrophile) weiterverfolgt werden.

7 Experimentalteil

7.1 Allgemeines

Instrumentelle Analytik

Die ^1H -NMR-Spektren wurden mit den Geräten Varian Mercury 200 (200MHz), Bruker ARX 300 (300 MHz), Bruker ARX 600 (600 MHz), Varian VXR 400 (400 MHz) und Varian Inova 400 (400 MHz) aufgenommen. Die Standardisierung erfolgte gegen internes Tetramethylsilan ($\delta = 0.00$), D-Chloroform ($\delta = 7.25$), D_2 -Dichlormethan ($\delta = 5.32$) oder D_3 -Acetonitril ($\delta = 1.93$).

Die ^{13}C -NMR-Spektroskopie wurde mit den Spektrometern Bruker ARX (75.5 MHz), Bruker ARX 600 (150 MHz), Varian VXR 400 (100.6 MHz) und Varian Inova 400 durchgeführt, wobei als interner Standard Tetramethylsilan ($\delta = 0.00$), D-Chloroform ($\delta = 77.00$), D_2 -Dichlormethan ($\delta = 53.50$) oder D_3 -Acetonitril ($\delta = 1.30$) verwendet wurden.

Die Ermittlung der Multiplizitäten erfolgte nach dem DEPT135-Verfahren.

Zur Aufnahme der Massenspektren wurden die Geräte Varian MAT 311 A und MAT 95Q Sektorfeld-Quadrupol Hybridgerät (Fa. Finnigan) verwendet.

Die Elementaranalysen wurden im Mikroanalytischen Labor des Department Chemie der Ludwig-Maximilians-Universität München durchgeführt. GC-MS Analysen wurden im Arbeitskreis von Prof. Knochel mit einem HP 6890 Plus (GC-Bauteil) und HP MS 5973 (MS-Bauteil) angefertigt.

Kinetische Apparaturen

Konzentrations-Zeit-Beziehungen wurden mit einem Spektrometer TIDAS DAD 2062 der Firma J&M, einer Stopped-Flow Apparatur der Firma Hitech Scientific beziehungsweise dem NMR-Spektrometer Varian VXR 400 aufgenommen.

Lösungsmittel

Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach Standardvorschrift getrocknet. Dichlormethan für kinetische Messungen wurde 3 Tage über konzentrierter Schwefelsäure gerührt, mit dest. Wasser, gesättigter NaHCO_3 -Lösung und dest. Wasser gewaschen, über Calciumchlorid vorgetrocknet und vor Gebrauch über Calciumhydrid destilliert.

Chemikalien

Folgende Chemikalien wurden käuflich erworben:

LiAlH_4 , HBF_4 (etherisch, 54 proz., Merck), Natriummethanolat in Methanol, Lithium (Merck), Magnesium (Fluka), 4-Brom-N,N-dimethylanilin (Fluka), NaBF_4 (Acros, 98 %), Allyltrimethylsilan (Fluka, 99 %), Allyltriphenylstannan (Aldrich, 97 %), Dimethylphenylsilan (Merck, 98 %) Trimethylsilan (Merck, 99 %), Trimethylsilyl-trifluormethansulfonat (Fluka), N-Methylpyrrol (Acros, 99 %), ZnCl_2 (Merck), 2,3-Dimethyl-1,3-butadien (Aldrich, 98 %), Isopren (Fluka, 98 %), 2-Methyl-1,3-pentadien (Fluka, 98 %), Dicyclopentadien (Merck), 2-Methylallyltributylstannan (Aldrich, 97 %), 2-Trimethylsiloxifyuran (Fluka, 97 %), 2-Methyl-1-methoxy-1-trimethylsiloxypropen (Fluka, 96 %), trans-1-Methoxy-3-trimethylsiloxy-1,3-butadien Danishefsky-Dien (Fluka, 95 %), 1-Trimethylsiloxy-1,3-butadien (Fluka, 97 %), Diazoessigester (Fluka, ≈ 90 %), 4-Vinylpyridin (Acros), Methyltriflat (Merck), *n*-Propylamin (Aldrich, 99 %), Pyrolidin (Aldrich, 98 %).

nach Arbeitskreisvorschriften synthetisiert:

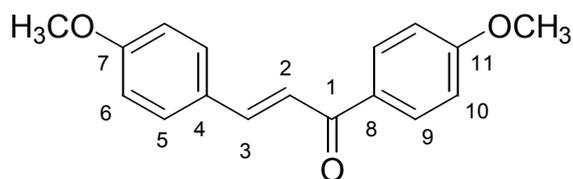
Morpholinocyclohexen, 1-Phenoxy-1-trimethylsiloxyethen

Folgende Chemikalien wurden aus Arbeitskreisbeständen entnommen: Anisaldehyd, 4-Methoxyacetophenon, Kalium-*p*-nitrophenylpropionitril, *p*-Nitrophenyl-propionitril, HBF_4 (wässrig)

7.2 Synthesen und Umsetzungen

1,3-Bis-(4-methoxyphenyl)-prop-2-en-1-on (**47**)

45.0 g (0.300 mol) Acetylanisol (**46**) und 41.0 g (0.3101 mol) Anisaldehyd (**45**) werden in 250 mL Ethanol vorgelegt und 100 mL Natriummethanolatlösung (7.0 g Natrium (30mmol in 100 mL) zugegeben. Die Reaktionsmischung wird für 15 min. bis zum Sieden erhitzt, anschließend mit Hilfe eines Eisbades abgekühlt bis ein gelber Niederschlag ausfällt. Dieser wird über eine Fritte abgetrennt und aus 300 mL siedendem Ethanol umkristallisiert. Man erhält 42.0 g (0.153 mol, 75 %) 1,3-Bis-(4-methoxyphenyl)-prop-2-en-1-on (**47**) in gelben Kristallen.^[138]



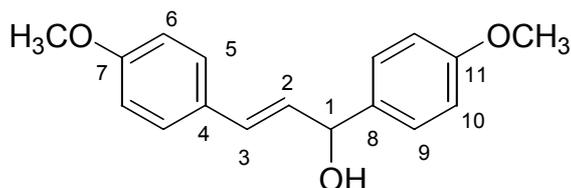
$^1\text{H-NMR}$: (400 MHz, CDCl_3) δ = 3.84, 3.87 (2 s, 6 H, 2 OCH_3), 6.93 – 7.05 (m, 4 H, 6-H und 10-H), 7.42 (d, J = 16 Hz, 1 H, 2-H), 7.59 (AA'BB', J = 9.0 Hz, 2 H, 5-H oder 9-H), 7.77 (d, J = 16.0 Hz, 1 H, 3-H), 8.03 (AA'BB', J = 9.0 Hz, 4 H, 5-H oder 9-H).

$^{13}\text{C-NMR}$: (100.6 MHz, CDCl_3) δ = 55.30, 55.38 (2 q, 2 OCH_3), 113.70, 114.30 (2 d, C6 und C10), 119.49 (d, C2), 127.74, 131.29 (2 s, C4 und C8), 130.00, 130.60 (2 d, C5 und C9), 143.68 (d, C3), 161.43, 163.18 (2 s, C7 und C11), 188.62 (s, C1).

1,3-Bis-(4-methoxyphenyl)-prop-2-en-1-ol (**48**)

25.0 g (93.3 mmol) 1,3-Bis-(4-methoxyphenyl)-prop-1-en-3-on (**47**) werden in 60 mL Diethylether vorgelegt und mit Eiswasser gekühlt. Unter Rühren werden 0.985 g (26.0 mmol) Lithiumaluminiumhydrid in 80 mL Diethylether langsam

zugegeben, wobei eine leichte Schaumbildung zu beobachten ist und ein gelbgrüner Feststoff ausfällt. Nach 16 h werden weitere 0.497 g (13.1 mmol) LiAlH_4 zugegeben. Nach weiteren 45 min Rühren wird mit 150 mL Eiswasser hydrolysiert und mit 5×30 ml Diethylether extrahiert. Die vereinten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Man erhält 24.3 g (89.9 mmol, 96 %) 1,3-Bis-(4-methoxyphenyl)-prop-2-en-1-ol (**48**) als hellgelbes Öl.



$^1\text{H-NMR}$: (400 MHz, CDCl_3) δ = 3.79, 3.80 (2 s, 2×3 H, 2 OCH_3), 4.22 (d, J = 3.6 Hz, 1 H, OH), 5.30 (dd, 3J = 6.5 Hz, 4J = 3.6 Hz, 1 H, 1-H), 6.25 (dd, 3J = 15.9 Hz, 3J = 6.5 Hz, 1 H, 2-H), 6.59 (d, 3J = 15.9 Hz, 1 H, 3-H), 6.85, 6.90 (2 AA'BB', J = 8.9 Hz, 4 H, 6-H und 10-H), 7.32, 7.35 (2 AA'BB', J = 8.9 Hz, 4 H, 5-H und 9-H).

$^{13}\text{C-NMR}$: (100.6 MHz, CDCl_3) δ = 55.29, 55.32 (2 q, OCH_3), 74.76 (d, C1), 113.97, 114.01 (2 d, C6 und C10), 127.67, 127.81 (2 d, C5 und C9), 129.75, 129.79 (2 d, C2 und C3), 130.37, 135.40 (2 s, C4 und C8), 159.15, 159.31 (2 s, C7 und C11).

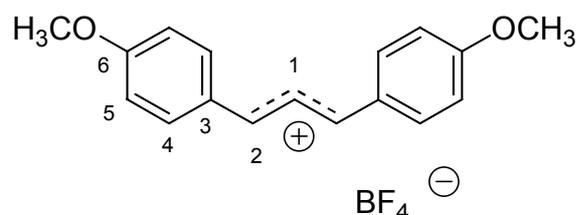
Im Spektrum sind weitere Signale vorhanden, die dem Edukt (Enon) bzw. Diethylether zugeordnet werden können.

1,3-Bis-(4-methoxyphenyl)-allyl-tetrafluoroborat (**41**)

In einem Dreihalskolben mit Tropftrichter werden 100 ml (1.33 mol) 54 %ige HBF_4 in Diethylether vorgelegt. Unter Rühren und Eiskühlung tropft man eine Lösung von 12.6 g (46.7 mmol) 1,3-Bis-(4-methoxyphenyl)-prop-2-en-1-ol (**32**) gelöst in 100 ml Diethylether zu. Nach erfolgter Zugabe wird die intensiv violett gefärbte Suspension noch 1 h gerührt. Der Feststoff wird über eine Fritte

abgetrennt, zweimal mit absolutem Diethylether gewaschen und i. Vak getrocknet. Man erhält 12.9 g (38.0 mmol, 81 %) 1,3-Bis-(4-methoxyphenyl)-allyl-tetrafluoroborat (**28**) als violettes Pulver. Die Lagerung erfolgt bei -30 °C unter Glove-Box Bedingungen.

Lit: [84]



¹H-NMR: (400 MHz, CD₃CN) δ = 4.06 (2 s, 6 H, 2 OCH₃), 7.23 (2 d, J = 9.0 Hz, 4 H, 5-H), 8.10 – 8.35 (m, 5 H, 1-H, 4-H), 8.53 (d, J = 13.3 Hz, 2 H, 2-H).

¹³C-NMR: (100.6 MHz, CD₃N) δ = 58.21 (q, OCH₃), 114.77 (d, C5), 126.90 (d, C1), 130.59 (s, C3), 141.11 (d, C4), 172.75 (s, C6), 176.23 (d, C2).

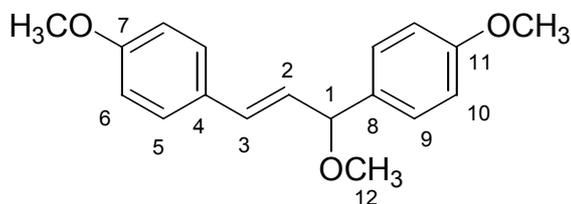
Qualität des DEPT und ¹³C-NMR Spektrums sind schlecht.

3-Methoxy-1,3-bis-(4-methoxyphenyl)propen (**49**)

24.1 g (71.0 mmol) 1,3-Bis-(4-methoxyphenyl)-allyl-tetrafluoroborat (**41**) werden in 250 mL CH₂Cl₂ gelöst und mit Hilfe einer Trockeneis-Aceton-Kältemischung auf -70 °C abgekühlt. Nun werden unter Rühren 100 mL Methanol und 20 mL Natriummethanolatlösung zugegeben. Um die eingefrorene Lösung aufzutauen, wird die Kältemischung durch ein Eisbad ersetzt. Während des Auftauens entfärbt sich die Lösung und wird schwach gelb. Unter weiterer Eiskühlung wird über Nacht gerührt. Ausgefallenes Natriumtetrafluoroborat wird zunächst abfiltriert und die Lösung anschließend mit 2N Ammoniak hydrolysiert. Die organische Phase wird abgetrennt und die wässrige mit 5 × 50 ml Diethylether extrahiert. Nach dem Trocknen der vereinigten organischen Phasen über Magnesiumsulfat wird das Lösungsmittel i.

Vak. entfernt und das Rohprodukt im Vakuum getrocknet. 11.8 g (41.6 mmol, 59 %)

Nach Kugelrohrdestillation (250 °C, 5×10^{-5} mbar) erhält man 6.0 g 3-Methoxy-1,3-bis-(4-methoxyphenyl)-propen (**49**) (21.1 mmol, 30 %).



$^1\text{H-NMR}$: (400 MHz, CDCl_3) δ = 3.35 (s, 3 H, OCH_3 , 12-H) 3.79, 3.81 (2 s, 6 H, OCH_3), 4.67 (d, J = 7.0 Hz, 1 H, 1-H), 6.23 (dd, 3J = 15.9 Hz, 3J = 7.0 Hz, 1 H, 2-H), 6.54 (d, J = 15.9 Hz, 1 H, 3-H), 6.83, 6.89 (2 AA'BB', J = 8.8 Hz, 4 H, 6-H und 10-H), 7.29 – 7.33 (m, 4 H, 5-H und 9-H).

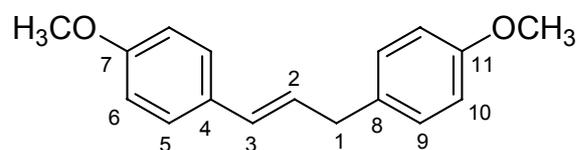
$^{13}\text{C-NMR}$: (100.6 MHz, CDCl_3) δ = 55.24, 55.25, 56.18 (3 q, 3 OCH_3), 83.96 (d, C1), 113.87, 113.92 (2 d, C6 und C10), 127.72, 128.07 (2 d, C5 und C9), 128.15, 133.40 (2s, C4 und C8), 128.15, 130.77 (d, C2 und C3), 159.27, 159.13 (2s, C7 und C11).

MS EI (70 eV), m/z (%): 285.1 (13.9), 284.1 (76.7) [M^+], 283.1 (21.0) [$\text{M}^+ - \text{H}$], 254.1 (32.2) [$\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{O}_2^+$], 253.1 (100.0) [$\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{O}_2^+$], 252.1 (14.0) [$\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_2^+$].

$\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{O}_3$	Ber. C 76.03	H 7.09
	Gef. C 76.29	H 7.03

1,3-Bis-(4-methoxyphenyl)propen (**57**)

csc152



In einem 50 ml Rundkolben werden 1.06 g (3.11 mmol) 1,3-Bis-(4-methoxyphenyl)-allyl-tetrafluoroborat (**41**) in Dichlormethan vorgelegt. Hierzu gibt man bei Raumtemperatur 1.40 mL (1.25 g, 9.15 mmol) Dimethylphenylsilan (**56**). Nachdem sich die Lösung nach wenigen Minuten vollständig entfärbt hat, wird mit 50 ml Wasser hydrolysiert und die organische Phase abgetrennt. Man extrahiert die wässrige Phase mit 2 × 30 ml Dichlormethan, trocknet die vereinten organischen Phasen über Magnesiumsulfat und entfernt das Lösungsmittel i. Vak. Das Rohprodukt wird durch Kugelrohrdestillation (240-250 °C, 1.1×10^{-2} mbar) gereinigt. Man erhält 0.648 g (2.55 mmol; 82 %) 1,3-Bis-(4-methoxyphenyl)propen (**57**) als Öl.

$^1\text{H-NMR}$: (400 MHz, CDCl_3) δ = 3.44 (d, J = 6.8 Hz, 2 H, 1-H), 3.74, 3.75 (2 s, 6 H, OCH_3), 6.17 (dt, 3J = 6.8 Hz, 3J = 15.7 Hz, 1 H, 2-H), 6.35 (d, J = 15.7 Hz, 1 H, 3-H), 6.79 - 6.84 (m, 4 H, H-6 und H-10), 7.13 (AA'BB', J = 8.3 Hz, 2 H, H-5 oder H-9), 7.26 (AA'BB', J = 8.8 Hz, 2 H, H-5 oder H-9).

$^{13}\text{C-NMR}$: (100.6 MHz, CDCl_3) δ = 38.41 (t, C1), 55.16 (2 Signale) (2 q, 2 OCH_3), 113.87, 113.90 (2 d, C6 und C10), 127.46 (d, C2), 127.17, 129.52 (2d, C5 und C10), 130.12 (d, C3), 130.38, 132.44 (C4 und C8), 158.04, 158.83 (2s, C7 und C11).

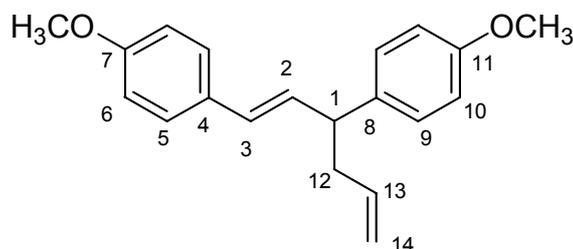
(^{13}C , ^1H)-HETCOR: (100.6 MHz, CDCl_3) $\delta_{\text{C}} = 38.41 \leftrightarrow \delta_{\text{H}} = 3.44$ (C^1H), $\delta_{\text{C}} = 55.16 \leftrightarrow \delta_{\text{H}} = 3.74, 3.75$ (2 OCH_3), $\delta_{\text{C}} = 113.87, 113.90 \leftrightarrow \delta_{\text{H}} = 6.80, 6.83$ (C^6H , C^{10}H), $\delta_{\text{C}} = 127.17 \leftrightarrow \delta_{\text{H}} = 7.26$ ($\text{C}^{5/9}\text{H}$), $\delta_{\text{C}} = 129.52 \leftrightarrow \delta_{\text{H}} = 7.13$ ($\text{C}^{5/9}\text{H}$), $\delta_{\text{C}} = 127.46 \leftrightarrow \delta_{\text{H}} = 6.17$ (C^2H), $\delta_{\text{C}} = 130.12 \leftrightarrow \delta_{\text{H}} = 6.35$ (C^3H).

MS EI (70 eV), m/z (%): 254.4 (100.0) [M^+], 239.3 (11.1) [$M^+ - CH_3$], 223.3 (35.5) [$M^+ - OCH_3$], 145.3 (10.5) [$C_{10}H_9O^+$].

$C_{17}H_{18}O_2$	Ber. C 80.28	H 7.13
	Gef. C 80.61	H 7.07

1,3-Bis-(4-methoxyphenyl)hexa-1,5-dien (**55**)

csc153



In einem 100 mL Rundkolben werden 1.36 g (4.01 mmol) 1,3-Bis-(4-methoxyphenyl)-allyl-tetrafluoroborat (**41**) in 20 mL Dichlormethan vorgelegt. Bei Raumtemperatur gibt man hierzu 1.28 mL (0.913 g, 7.99 mmol) Trimethylallylsilan (**53**). Nach Rühren der Mischung bei Raumtemperatur (16 h) wird mit 2N Ammoniak hydrolisiert und mit 2 × 30 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinten organischen Phasen werden mit Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. erhält man 0.92 g (3.10 mmol, 78 %) 1,3-Bis-(4-methoxyphenyl)hexa-1,5-dien (**55**) als Öl.

1H -NMR: (400 MHz, $CDCl_3$) δ = 2.53 (m, 2 H, 12-H), 3.45 (td, $^3J = 7.4$ Hz, $^3J = 7.3$ Hz, 1 H, 1-H), 3.77, 3.78 (2 s, 6 H, 2 OCH_3), 4.97 (d, $J = 10.3$ Hz, 1 H, 14-H), 5.03 (d, $J = 17.0$ Hz, 1 H, 14-H), 5.67 – 5.82 (m, 1 H, 13-H), 6.19 (dd, $^3J =$

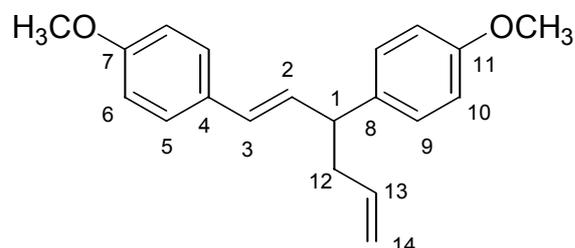
15.7 Hz, $^3J = 7.3$ Hz, 1 H, 2-H), 6.30 (d, $^3J = 15.7$ Hz, 1 H, 3-H), 6.80 - 6.86 (m, 4 H, 6-H und 10-H), 7.15, 7.26 (2 AA'BB', $J = 8.6$ Hz, 4 H, 5-H und 9-H).

^{13}C -NMR: (100.6 MHz, CDCl_3) $\delta = 40.38$ (t, C12), 48.00 (d, C1), 55.22, 55.26 (2 q, OCH_3), 116.10 (t, C14), 113.86, 113.89 (2 d, C6 und C10), 127.24, 128.62, 128.83, 131.73, 136.75 (5 d, C2, C3, C13, C5, C9), 130.37, 136.14 (2 s, C4 und C8), 158.04, 158.85 (2 s, C7 und C11).

MS EI (70 eV), m/z (%): 295.5 (0.7), 294.5 (1.0) $[\text{M}^+]$, 293.5 (1.2) $[\text{M}^+-\text{H}]$, 254.1 (18.0) $[\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{O}_2^+]$, 253.1 (100.0) $[\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{O}_2^+]$.

$\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{O}_2$	Ber. C 81.60	H 7.53
	Gef. C 81.77	H 7.55

1,3-Bis-(4-methoxyphenyl)hexa-1,5-diene (**55**)



Umsetzung ausgehend von Stannan

csc154

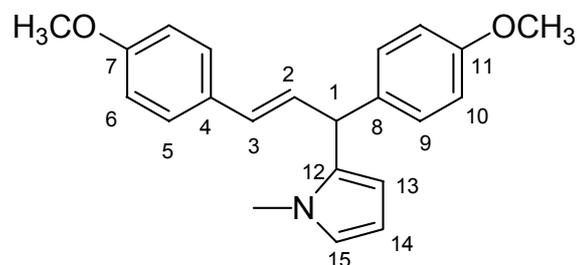
In einem 50 mL Rundkolben werden 311 mg (1.09 mmol) 3-Methoxy-1,3-bis-(4-methoxyphenyl)propen (**49**) in 15 mL Dichlormethan vorgelegt und mit 200 μL (246 mg, 1.10 mmol) Trimethylsilyltriflat versetzt. Bei Raumtemperatur gibt man hierzu 640 mg, (1.64 mmol) Triphenylallylstannan (**54**). Nach 30-minütigem Rühren der Mischung bei Raumtemperatur (Farbumschlag nach Rot) wird mit 1 N Ammoniak hydrolisiert und mit 2×30 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinten organischen Phasen werden mit Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels i.

Vak., wird das Rohprodukt über eine Säule (Kieselgel, Diethylether/Pentan 1/5) gereinigt. Zur weiteren Reinigung wird nochmals über eine Säule (Kieselgel, Diethylether/Pentan 1/3) getrennt und 30.1 mg 1,3-Bis-(4-methoxyphenyl)hexa-1,5-dien (0.102 mmol, 9.4 %) isoliert. Das Produkt entspricht der Umsetzung mit Allyltrimethylsilan.

2-(1,3-Bis(4-methoxyphenyl)allyl)-*N*-methylpyrrol (**59**)

csc260, s46

In einem 100 mL Rundkolben werden 162 mg (0.57 mmol) 3-Methoxy-1,3-bis-(4-methoxyphenyl)propen (**49**) in 10 mL Diethylether vorgelegt. Bei Raumtemperatur gibt man hierzu 115 mg ZnCl_2 (0.86 mmol) und 46.2 mg (0.57 mmol) *N*-Methylpyrrol (**58**). Nach 5 minütigem Rühren der Mischung bei Raumtemperatur wird mit Wasser hydrolisiert und mit 2×15 mL Diethylether extrahiert. Die vereinten organischen Phasen werden mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak., wird das Rohprodukt über eine Säule (Kieselgel, Diethylether/Pentan 1/3) gereinigt. Die dritte Fraktion liefert 2-(1,3-Bis(4-methoxyphenyl)allyl)-*N*-methylpyrrol (**59**) als Öl (20 mg; 10 % Ausbeute).



$^1\text{H-NMR}$: (400 MHz, CDCl_3) δ = 3.39 (s, 3 H, N- CH_3), 3.79, 3.79 (2s, 6 H, 2 OCH_3), 4.77 (d, 3J = 6.7 Hz, 1 H, 1-H), 5.90 – 5.93 (m, 1 H, 13-H), 6.06 – 6.10 (m, 1 H, 14-H), 6.16 (d, 3J = 15.9 Hz, 1 H, 3-H), 6.44 (dd, 3J = 15.9 Hz, 3J = 6.8 Hz, 1 H, 2-H), 6.57 – 6.60 (m, 1 H, 15-H), 6.79 – 6.90 (m, 4 H, 6-H, 10-H), 7.09 (AA'BB', J = 8.5 Hz, 2 H, 5-H oder 9-H), 7.26 (AA'BB', J = 8.6 Hz, 2 H, 5-H oder 9-H).

^{13}C -NMR: (100.6 MHz, CDCl_3) δ = 33.74 (q, N-Me), 45.57 (d, C1), 55.05, 55.09 (2 q, OCH_3), 106.21 (d, C14), 107.43 (d, C13), 113.68, 113.70 (2 d, C6 und C10), 121.85 (d, C15), 127.22, 129.21 (2 d, C5 und C9), 129.45 (d, C2), 129.83 (d, C3), 129.95, 133.98, 134.04 (3 s, C4, C8, C12), 158.05, 158.77 (2 s, C7 und C11).

(^{13}C , ^1H)-HETCOR: (100.6 MHz, CDCl_3) δ_{C} = 45.57 \leftrightarrow δ_{H} = 4.77 (C^1H), δ_{C} = 55.05, 55.09 \leftrightarrow δ_{H} = 3.79 (2 OCH_3), δ_{C} = 106.21 \leftrightarrow δ_{H} = 6.06 – 6.10 (C^{14}H), δ_{C} = 107.43 \leftrightarrow δ_{H} = 5.90 – 5.93 (C^{13}H), δ_{C} = 113.68, 113.70 \leftrightarrow δ_{H} = 6.79 – 6.90 (C^6H , C^{10}H), δ_{C} = 121.85 \leftrightarrow δ_{H} = 6.57 – 6.60 (C^{15}H), δ_{C} = 127.22, 129.21 \leftrightarrow δ_{H} = 7.26, 7.09 (C^5H , C^9H), δ_{C} = 129.83 \leftrightarrow δ_{H} = 6.16 (C^3H), δ_{C} = 129.45 \leftrightarrow δ_{H} = 6.44 (C^2H).

MS EI (70 eV), m/z (%): 334.1 (39) [$\text{M}^+ + \text{H}$], 333.1 (100) [M^+], 332.1 (36.5) [$\text{M}^+ - \text{H}$], 318.1 [$\text{M}^+ - 15$] (8.1), 302.1 [$\text{M}^+ - 31$] (10.7), 585.2 (5.8) entspricht 2-fach Substitution von N-Methylpyrrol (Abbildung 7-1).

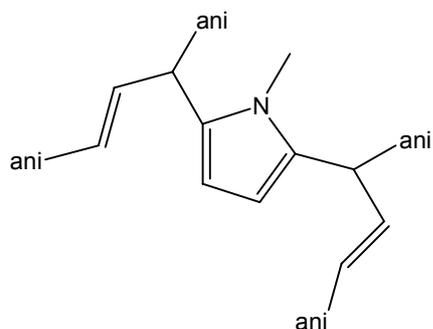


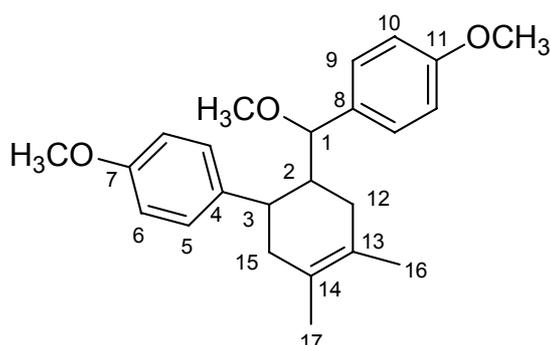
Abbildung 7-1: Strukturvorschlag für 2-fach Substitution.

1-[(3,4-Dimethyl-6-(4-methoxyphenyl)-cyclohex-3-enyl)-methoxy-methyl]-4-methoxy-benzol (**64**)

Rührt man eine Lösung von 3-Methoxy-1,3-bis-(4-methoxyphenyl)propen (**49**) mit 2,3-Dimethyl-1,3-butadien (**61**) ohne Lewissäure 18 h in Dichlormethan, wird kein Diels-Alder-Addukte beobachtet. 3-Methoxy-1,3-bis-(4-methoxyphenyl)propen (**49**) wird zurückgewonnen 290 mg (1.0 mmol, 85 %) (csc169).

csc235

In einem 25 mL Kolben werden 362 mg (1.27 mmol) 3-Methoxy-1,3-bis-(4-methoxyphenyl)propen (**49**) in 5 mL CH₂Cl₂ gelöst, mit 215 µl (157 mg, 1.91 mmol) 2,3-Dimethyl-1,3-butadien (**61**) versetzt und bei Raumtemperatur 4.0 mg ZnCl₂ (0.0029 mmol) zugegeben. Nach 17 stündigem Rühren wird mit 2N Ammoniak hydrolisiert, die organische Phase abgetrennt und mit 3 × 10 ml CH₂Cl₂ extrahiert. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. und Rotfärbung des Rückstandes wird nochmals mit konz. Ammoniak aufgearbeitet. Man erhält 430 mg (1.17 mmol; 92 %) des Rohprodukts als Diastereomerengemisch. Nach Kristallisation aus Acetonitril wurden 225 mg (0.61 mmol; 48%) eines Diastereomers isoliert.



¹H-NMR (400 MHz): δ = 1.48 – 1.62 (m, 7 H; dabei 6 H von 16-H, 17-H, und 1 H von 12-H), 1.80 – 1.93 (m, 1 H, H-2), 2.09 – 2.30 (m, 3 H, H-12 und H-15), 2.82 – 2.97 (m, 1 H, 3-H), 3.00 (s, 3 H, OCH₃), 3.79, 3.82 (2s, 7 H, 2 OCH₃ und 1-H, überlagert), 6.84, 6.89 (2 AA'BB', J = 8.5 Hz, 4 H, 6-H und 10-H), 7.04

(AA'BB', $J = 9.0$ Hz, 2 H, 5-H oder 9-H), 7.20 (AA'BB', $J = 8.6$ Hz, 2 H, 5-H oder 9-H).

Ähnliche $^1\text{H-NMR}$ Spektren vom Produkt des Ansatzes csc171 zeigen, dass bei der Reaktionsführung mit 1.2 Äquivalenten Lewissäure (bezogen auf die Carbeniumionvorläufersubstanz) in Dichlormethan (mit zusätzlich eingesetztem TEBA) ebenfalls 1-[(3,4-Dimethyl-6-(4-methoxyphenyl)-cyclohex-3-enyl)-methoxy-methyl]-4-methoxy-benzol entsteht (**64**).

$^{13}\text{C-NMR}$: (100.6 MHz, CDCl_3) $\delta = 18.62, 18.91$ (2 q, C16, C17), 30.44 (t, C12), 40.91 (t, C15), 42.52 (d, C3), 47.51(d, C2), 55.21, 55.23 (2 q, 2 aryl OCH_3), 56.98(q, OCH_3), 81.71(d, C1), 113.43, 113.82 (2 d, C6 und C10), 124.57, 125.26 (2 s, C13 und C14), 127.39, 128.76 (2 d, C5 und C9), 133.51, 137.81 (2 s, C4 und C8), 157.88, 158.41 (2 s, C7 und C11).

Signal 1 (3.8 ppm) zeigt Cosy und Noe Cross-Peak zu 2 (1.9 ppm): Im Cosy ist dies für dieses Signal der einzige Cross-Peak.

Signal 2 (1.9 ppm) zeigt kein Noe aber Cosy Cross-Peak zu 3 (2.9ppm).

Signal 2 (1.9 ppm) zeigt in Cosy 4 Nachbarn.

(^{13}C , ^1H)-HETCOR: (100.6 MHz, CDCl_3) $\delta_{\text{C}} = 18.91 \leftrightarrow \delta_{\text{H}} = 1.54$ (C^{16}H oder C^{17}H), $\delta_{\text{C}} = 18.62 \leftrightarrow \delta_{\text{H}} = 1.60$ (C^{16}H oder C^{17}H), $\delta_{\text{C}} = 30.44 \leftrightarrow \delta_{\text{H}} = 1.48 - 1.62$ und $\delta_{\text{H}} = 2.09 - 2.30$ (C^{12}H oder C^{15}H), $\delta_{\text{C}} = 40.91 \leftrightarrow \delta_{\text{H}} = 2.09 - 2.30$ (C^{12}H oder C^{15}H), $\delta_{\text{C}} = 42.52 \leftrightarrow \delta_{\text{H}} = 2.82 - 2.97$ (C^3H), $\delta_{\text{C}} = 47.51 \leftrightarrow \delta_{\text{H}} = 1.80 - 1.93$ (C^2H), $\delta_{\text{C}} = 55.21 \leftrightarrow \delta_{\text{H}} = 3.79$, $\delta_{\text{C}} = 55.23 \leftrightarrow \delta_{\text{H}} = 3.82$ (aryl OCH_3), $\delta_{\text{C}} = 56.98 \leftrightarrow \delta_{\text{H}} = 3.00$ (OCH_3), $\delta_{\text{C}} = 81.71 \leftrightarrow \delta_{\text{H}} = 3.80$ (C^1H), $\delta_{\text{C}} = 113.43 \leftrightarrow \delta_{\text{H}} = 6.84$ (C^6H oder C^{10}H), $\delta_{\text{C}} = 113.82 \leftrightarrow \delta_{\text{H}} = 6.89$ (C^6H oder C^{10}H), $\delta_{\text{C}} = 127.39 \leftrightarrow \delta_{\text{H}} = 7.04$ (C^5H oder C^9H), $\delta_{\text{C}} = 128.76 \leftrightarrow \delta_{\text{H}} = 7.20$ (C^5H oder C^9H).

MS EI (70 eV), m/z (%):367.2 (0.24), 366.2 (0.86) [M^+], 334.2 (13.2) [$\text{M}^+ - \text{HOCH}_3$], 240.1 (31.0), 151.1 (100.0).

HRMS 366.2187 (theo: 366.2195)

C ₂₄ H ₃₀ O ₃	Ber. C 78.65	H 8.25
	Gef. C 78.61	H 8.11

Signale des anderen Diastereomers:

Nicht isoliert – überlagertes Spektrum,

¹H-NMR (300 MHz): δ = 1.4 – 1.7 (m, insgesamt 7 H; dabei 6 H von 16-H, 17-H, und 1 H von 12-H), 1.80 – 1.95 (m, 1 H, H-2), 2.00 – 2.35 (m, 3 H, H-12 und H-15), 2.75 – 2.97 (m, 1 H, 3-H), 3.10 (s, 3 H, OCH₃), 3.79, 3.81 (2s, 6 H), 4.05 – 4.15 (m, 1-H, 1-H), 6.8 – 7.25 (m überlagert durch anderes Diastereomer, 8 H, 6-H und 10-H, 5-H oder 9-H).

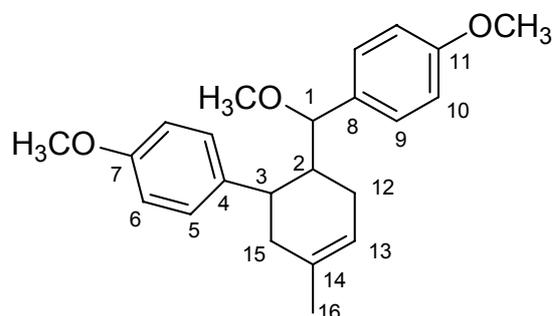
¹³C-NMR: (100.6 MHz, CDCl₃) δ = 18.88, 19.00 (2 q, C-16, C17), 30.49 (t, C12), 39.05 (t, C15), 40.29 (d, C3), 44.66 (d, C2), 55.15, 55.17 (2 q, 2 aryl OCH₃), 56.71(q, OCH₃), 83.84 (d, C1), 113.13, 113.71 (2 d, C6 und C10), 124.14, 124.68 (2 s, C13 und C14), 128.61, 128.89 (2 d, C5 und C9), 131.80, 138.35 (2 s, C4 und C8), 157.68, 158.81 (2 s, C7 und C11).

1-[(4-Methyl-6-(4-methoxyphenyl)-cyclohex-3-enyl)-methoxy-methyl]-4-methoxy-benzol (**65**)

csc239, s43II

In einem 25 mL Kolben werden 250 mg (0.88 mmol) 3-Methoxy-1,3-bis-(4-methoxyphenyl)propen (**49**) in 10 mL Diethylether gelöst, mit 330 μ l (300 mg, 4.4 mmol) 2-Methyl-1,3-butadien (**62**) versetzt und bei Raumtemperatur 136 mg ZnCl₂ (1.0 mmol) zugegeben. Nach 17-stündigem Rühren wird mit 2N Ammoniak hydrolisiert, die organische Phase abgetrennt und die wässrige Phase mit 3 \times 10 ml Diethylether extrahiert. Nach Entfernen des Lösungsmittels und überschüssigen 2-Methyl-1,3-butadien i. Vak. erhält man 260 mg (0.74

mmol; 84 %) des Rohprodukts als Diastereomerengemisch. Laut GC-MS Analyse liegt eine Diastereomerenmischung von 6:1 vor.



$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz): $\delta = 1.5 - 1.75$ (m, 4 H, 16-H, und überlagert 12-H, nur 1 H), 1.76 – 1.93 (m, 1 H, H-2), 2.09 – 2.30 (m, 2 H von 15-H und 1 H von 12-H, Zuordnung wegen gHSQC crosspeaks), 2.92 – 2.96 (m, 1 H, 3-H), 2.99 (s, 3 H, OCH_3), 3.78, 3.82 (2s, 7 H, (überlagert durch Signal m, 1-H), 2 OCH_3), 5.34 (s, br, 1 H, 13-H), 6.83 (AA'BB', $J = 8.7$ Hz, 2 H, 6-H oder 10-H), 6.90 (AA'BB', $J = 8.5$ Hz, 2 H, 6-H oder 10-H), 7.05 (AA'BB', $J = 8.7$ Hz, 2 H, 9-H, Zuordnung wegen gHMBC crosspeak zu 81.67), 7.20 (AA'BB', $J = 8.6$ Hz, 2 H, 5-H, Zuordnung wegen gHMBC crosspeak zu 42.03).

$^{13}\text{C-NMR}$: (100.6 MHz, CDCl_3) $\delta = 23.16$ (q, CH_3), 24.19 (t, C12, Zuordnung aufgrund von gHMBC), 39.00 (t, C15), 42.03 (d, C3), 46.63 (d, C2), 55.20, 55.22, 56.91 (3 q, 3 OCH_3), 81.67 (d, C1), 113.41, 113.82 (2 d, C6 und C10), 120.73 (d, C13), 132.90, 133.40, 137.86 (3 s, C4, C8, C14), 158.45, 157.89 (2 q, C7 und C11).

Minderprodukt; anderes Diastereomer

$^{13}\text{C-NMR}$: (100.6 MHz, CDCl_3) $\delta = 23.25$ (q, CH_3), 24.19 (t, C12), 36.62 (t, C15), 39.64 (d, C3), 44.03 (d, C2), 55.17, 55.27, 56.63 (3 q, 3 OCH_3), 83.86 (d, C1), 113.41, 113.82 (2 d, C6 und C10), 120.73 (d, C13), 132.04, 132.77, 138.40 (3 s, C4, C8, C14), 158.45, 157.89 (2 q, C7 und C11).

gHSQC-Spektrum des Hauptprodukts

(^{13}C , ^1H)-gHSQC: (100.6 MHz, CDCl_3) ausgewählte Signale; $\delta_{\text{C}} = 23.16 \leftrightarrow \delta_{\text{H}} = 1.5 - 1.75$ (C^{16}H), $\delta_{\text{C}} = 24.19 \leftrightarrow \delta_{\text{H}} = 1.5 - 1.75$ und $2.09 - 2.30$ (C^{12}H), $\delta_{\text{C}} = 39.00 \leftrightarrow \delta_{\text{H}} = 2.09 - 2.30$ (C^{12}H), $\delta_{\text{C}} = 42.03 \leftrightarrow \delta_{\text{H}} = 2.09 - 2.30$ (C^{12}H oder C^{15}H), $\delta_{\text{C}} = 46.63 \leftrightarrow \delta_{\text{H}} = 1.76 - 1.93$ (C^2H), $\delta_{\text{C}} = 55.20 \leftrightarrow \delta_{\text{H}} = 3.78$, $\delta_{\text{C}} = 55.22 \leftrightarrow \delta_{\text{H}} = 3.82$ (aryl OCH_3), $\delta_{\text{C}} = 56.91 \leftrightarrow \delta_{\text{H}} = 2.99$ (OCH_3), $\delta_{\text{C}} = 81.67 \leftrightarrow \delta_{\text{H}} = 3.80$ (C^1H), $\delta_{\text{C}} = 120.73 \leftrightarrow \delta_{\text{H}} = 5.34$ (C^{13}H).

(^{13}C , ^1H)-gHMBC: (100.6 MHz, CDCl_3) ausgewählte Signale; $\delta_{\text{C}} = 24.19 \leftrightarrow \delta_{\text{H}} = 3.8$ (C^{12}H), $\delta_{\text{C}} = 42.03 \leftrightarrow \delta_{\text{H}} = 3.8$ (C^3H), $\delta_{\text{C}} = 46.63 \leftrightarrow \delta_{\text{H}} = 3.8$ (C^2H), $\delta_{\text{C}} = 56.63 \leftrightarrow \delta_{\text{H}} = 3.8$ (OCH_3), $\delta_{\text{C}} = 133.40 \leftrightarrow \delta_{\text{H}} = 3.8$ (C^8H), zu $\delta_{\text{C}} = 120.73$ sind keine Crosspeaks sichtbar; $\delta_{\text{C}} = 42.03 \leftrightarrow \delta_{\text{H}} = 7.20$ (C^5H).

Tabelle 7-1: GC-MS-Analyse

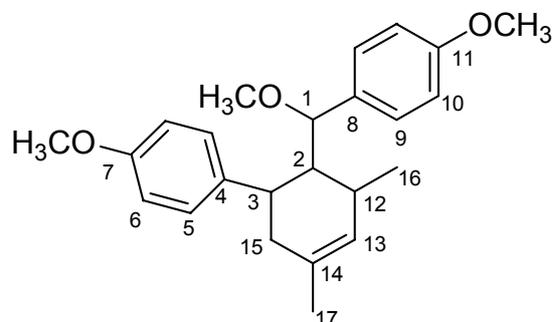
% Integration	Masse
13.6	352
81.8	352

Ausbeute 84%

$\text{C}_{23}\text{H}_{28}\text{O}_3$	Ber. C 78.37	H 8.01
	Gef. C 78.51	H 8.24

1-[(2,4-Dimethyl-6-(4-methoxyphenyl)-cyclohex-3-enyl)-methoxy-methyl]-4-methoxy-benzol (**66**)

csc238, s44II



Die Synthese erfolgt analog der Darstellung von 1-[(4-Methyl-6-(4-methoxyphenyl)-cyclohex-3-enyl)-methoxy-methyl]-4-methoxy-benzol (**65**):

319 mg (1.12 mmol) 3-Methoxy-1,3-bis-(4-methoxyphenyl)propen (**49**) in 15 mL Diethylether; 110 μ L (1.23 mmol) 2-Methyl-1,3-Pentadien; 152 mg ZnCl_2 . Man erhält ein öliges Produktgemisch (ca. 90 % Rohausbeute bezogen auf 1-[(2,4-Dimethyl-6-(4-methoxyphenyl)-cyclohex-3-enyl)-methoxy-methyl]-4-methoxy-benzol (**66**)). Aufgrund der GC-MS Analyse kann angenommen werden, dass 4 Produkte entstanden sind. Die Produktverteilung (ohne Kalibrierungsfaktor) ist in Tabelle 7-2 dargestellt.

Tabelle 7-2: GC-MS-Analyse

% Integration	Masse
10.7	366
81.1	366
2.4	366
2.4	334

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz): δ = 1.5 – 1.75 (m, 4 H, 16-H, und überlagert 12-H oder 15-H davon nur 1 H), 1.76 – 1.93 (m, 1 H, H-2), 2.09 – 2.30 (m, 3 H, 12-H und 15-H), 2.92 – 2.96 (m, 1 H, 3-H), 2.99 (s, 3 H, OCH_3), 3.78, 3.82 (2s, 7 H, (überlagert durch Signal m, 1-H), 2 OCH_3), 5.34 (s, br, 1 H, 13-H), 6.83

(AA'BB', $J = 8.7$ Hz, 2 H, 6-H oder 10-H), 6.90 (AA'BB', $J = 8.5$ Hz, 2 H, 6-H oder 10-H), 7.05 (AA'BB', $J = 8.7$ Hz, 2 H, 5-H oder 9-H), 7.20 (AA'BB', $J = 8.6$ Hz, 2 H, 5-H oder 9-H).

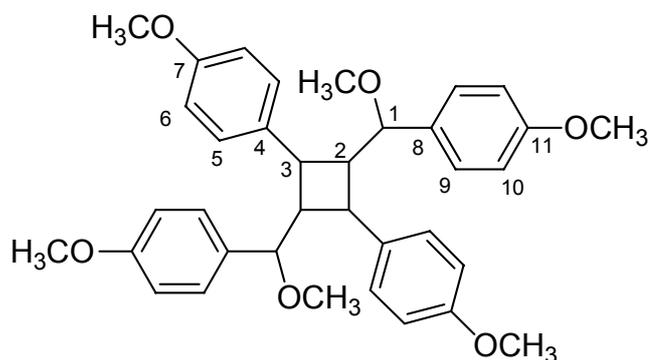
^{13}C -NMR: (150.957 MHz, CDCl_3) $\delta = 18.22$ (q, C16), 23.07 (q, C17), 30.23 (d, C12), 37.85 (d, C3), 49.77 (d, C2), 55.20, 55.23, 57.03 (3 q, 3 OCH_3), 83.24 (d, C1), 113.41, 113.55 (2 d, C6 und C10), 128.59 (d, C13), 127.52, 129.06 (2 d, C5 und C9), 131.48, 133.54, 137.66 (3 s, C4, C8, C14), 157.73, 158.24 (2 s, C7 und C11).

$\text{C}_{24}\text{H}_{30}\text{O}_3$	Ber. C 78.65	H 8.25
	Gef. C 78.15	H 8.21

Bis-2,4-(4-methoxyphenyl)-bis-1,3-methyl-methoxy-(4-methoxyphenyl)-cyclobutan (**67**)

s43I [Ansatzgröße 548 mg **49** (1.93 mmol)]

Werden die Umsetzungen von **49** mit den Dienen Isopren **62** und 2-Methyl-1,3-pentadien **63** mit katalytischen Mengen ZnCl_2 durchgeführt, isoliert man nach fraktionierter Kristallisation aus Diethylether bei 0°C 40 mg Bis-2,4-(4-methoxyphenyl)-bis-1,3-methyl-methoxy-(4-methoxyphenyl)-cyclobutan (**67**).



^1H -NMR (400 MHz): $\delta = 2.55 - 2.64$, $2.96 - 3.05$ (2 m, je 2 H, 2-H, 3-H), 3.15 (s, 6 H, OCH_3), 3.73, 3.74 (2s, 12 H, 4 OCH_3), 4.10 (d, $^3J = 6.1$ Hz, 2 H, 1-H),

6.65 – 6.75 (m, 8 H, 6-H und 10-H), 6.93 (AA'BB', $J = 8.7$ Hz, 4 H, 5-H oder 9-H), 7.03 (AA'BB', $J = 8.5$ Hz, 4 H, 5-H oder 9-H).

^{13}C -NMR: (100.6 MHz, CDCl_3) $\delta = 40.91, 53.20$ (2 d, C2 und C3), 55.19, 55.15 (2q, 2 aryl OCH_3), 56.57 (q, OCH_3), 85.99 (d, C1), 113.25, 113.38 (d, C6 und C10), 128.21, 128.47 (d, C5 und C9), 131.87, 136.10 (2 s, C4 und C8), 157.45, 158.94 (2 s, C7 und C11).

(^{13}C , ^1H)-HETCOR: (100.6 MHz, CDCl_3) ausgewählte Signale $\delta_{\text{C}} = 40.91 \leftrightarrow \delta_{\text{H}} = 2.96 - 3.05$ ($\text{C}^{\text{x}}\text{H}$), $\delta_{\text{C}} = 53.20 \leftrightarrow \delta_{\text{H}} = 2.55 - 2.64$ ($\text{C}^{\text{x}}\text{H}$), $\delta_{\text{C}} = 55.15, 55.19 \leftrightarrow \delta_{\text{H}} = 3.73, 3.74$ (2 OCH_3), $\delta_{\text{C}} = 56.57 \leftrightarrow \delta_{\text{H}} = 3.15$ (OCH_3), $\delta_{\text{C}} = 85.99 \leftrightarrow \delta_{\text{H}} = 4.10$ (C^1H).

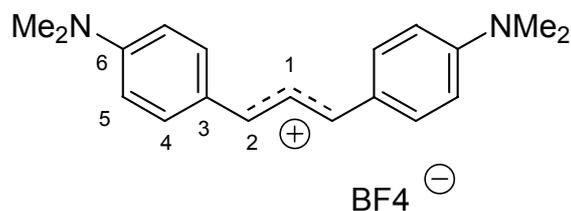
MS EI (70 eV), m/z (%): 568.3 (1.99) [M^+], 504.2 (3.89) , 385.2 (6.43), 284.1 (32.7), 283.1 (11.6), 254.1, 253.1 (11.6), 151.1 (100.0).

HRMS 568.2815 (theo: 568.2825)

$\text{C}_{36}\text{H}_{40}\text{O}_6$	Ber. C 76.03	H 7.09
	Gef. C 76.29	H 6.99

1,3-Bis(*p*-*N,N*-dimethylaminophenyl)allyltetrafluoroborat (**42**)

csc179



In einem Dreihalskolben mit Rückflusskühler, Tropftrichter und Fritte (P4) werden 2.00 g (288 mmol) granuliertes Lithium im Stickstoffgegenstrom vorgelegt und mit 150 mL Diethylether überschichtet. Eine Lösung von 14.2 g (75.8 mmol) 4-Brom-*N,N*-dimethylanilin in 40 mL trockenem Diethylether wird bei Raumtemperatur langsam unter Rühren zugetropft und 18 h weitergerührt. Anschließend befreit man die Mischung mittels Filtration über eine Schlenkfritte von überschüssigen Lithium. Die farblose Lösung wird portionsweise mit 10.0 g (57.0 mmol) (*E*)-3-(*p*-*N,N*-Dimethylaminophenyl)-propenal versetzt und 3 h unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Nach Erkalten der Mischung wird in 1 l Essigsäure unter Blaufärbung gelöst. Nach Abtrennen eines Feststoffes über eine Fritte wird die Lösung in eine 20 %ige wässrige Natriumtetrafluoroboratlösung gegeben. Es bildet sich eine grüne Suspension. Der Feststoff wird über eine Nutsche abgetrennt, mit wenig Wasser und anschließend mit Diethylether gewaschen und im Vakuum getrocknet. Zur Reinigung wird das Rohprodukt in wasserfreiem Dichlormethan aufgenommen und vorsichtig mit 150 mL *n*-Hexan überschichtet. Nach und nach scheiden sich blaugrüne, feine Nadeln und Blättchen ab. Man erhält nach Trocknung im Hochvakuum 8.92 g (24.3 mmol, 43 %) 1,3-Bis(*p*-*N,N*-dimethylaminophenyl)allyltetrafluoroborat. Zur Röntgenstrukturanalyse wurde das Tetrafluoroboratsalzes aus Acetonitril umkristallisiert.

$^1\text{H-NMR}$: (400 MHz, CD_3CN , 25 °C) δ = 3.24 (s, 12 H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 6.86 (AA'BB', J = 8.5 Hz, 4 H, 5-H), 7.56 – 7.85 (m, 7 H, 4-H und Allyl H).

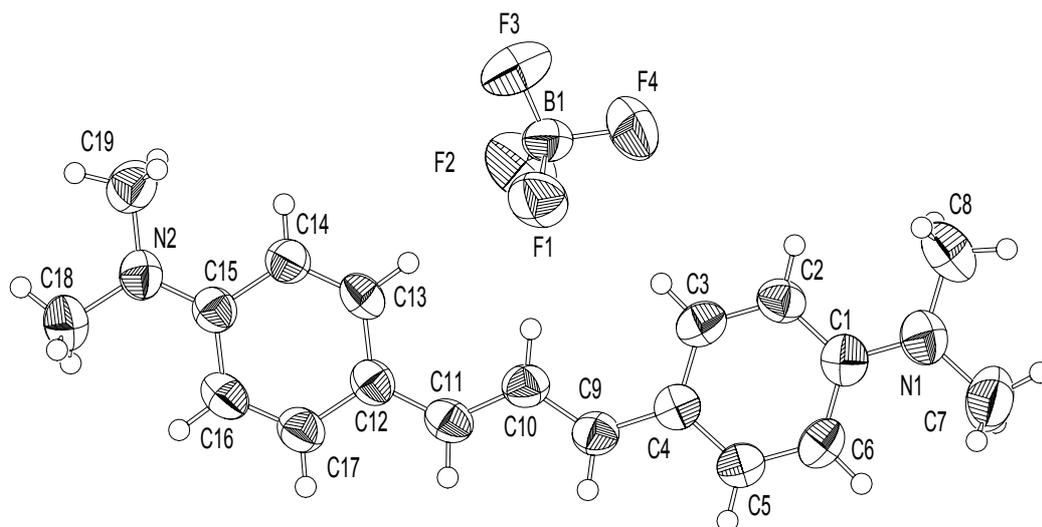
^{13}C -NMR: (100.6 MHz, CD_3CN , 25°C) δ = 41.32 (q, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 114.97 (d, C5), 121.08 (d, C1), 126.14 (s, C3), 137.54 (C4, nur sichtbar im Hetcor, nicht im Dept!), 157.69 (s, C6), 161.47 (d, C2).

Tabelle 7-3: NMR-Untersuchung zur Temperaturabhängigkeit der Verschiebungen.

Temperatur / °C	δ (o- $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ und allyl-H)	δ (m- $\text{N}(\text{CH}_3)_2$)
50	6.86 (AA'BB', $J = 8.5$ Hz, 4 H, o- $\text{N}(\text{CH}_3)_2$)	7.65 - 7.72 (m, 3 H, allyl-H), 7.82 (AA'BB', $J = 8.5$ Hz, 4 H, m- $\text{N}(\text{CH}_3)_2$)
25	6.85 (AA'BB', $J = 8.5$ Hz, 4 H, o- $\text{N}(\text{CH}_3)_2$)	7.56 - 7.85 (m, 7 H, m- $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ und allyl-H, dabei teilweise Auflösung der Signale)
0.00	6.81 (AA'BB', $J = 8.5$ Hz, 4 H, o- $\text{N}(\text{CH}_3)_2$)	7.50 - 7.90 (m, 7 H, m- $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ und allyl-H, ein pseudo s)
-10.0	6.79 (AA'BB', $J = 8.5$ Hz, 4 H, o- $\text{N}(\text{CH}_3)_2$)	7.40 - 8.00 (m, 7 H, m- $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ und allyl-H, ein pseudo s)
-20.0	6.60 - 6.90 (br. , 4 H, o- $\text{N}(\text{CH}_3)_2$)	7.20 - 8.00 (m, 7 H, m- $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ und allyl H)
-30.0	6.55 - 6.85 (breit, pseudo d, 4 H, o- $\text{N}(\text{CH}_3)_2$)	7.20 - 7.52 (m, 5 H, m- $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ und allyl-H, 7.70 - 7.95, br, 2 H)
-40.0	6.62 (breit, d, 2 H) 6.73 (breit, d, 2 H)	7.28 (br, d, 2 H) 7.36 - 7.46 (m, 3 H) 7.83 (breit, d, 2 H)

$\text{C}_{19}\text{H}_{23}\text{BF}_4\text{N}_2$ Ber. C 62.32 H 6.33 N 7.65

Gef. C 62.12 H 6.34 N 7.58

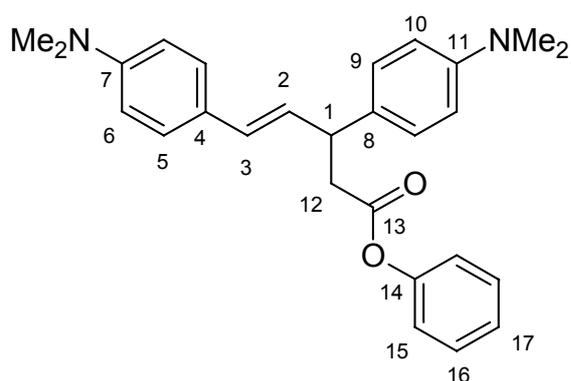
Abbildung 7-2: Ortep Darstellung der Struktur **42**-BF₄.Tabelle 7-4: Bindungslängen, Winkel und Diederwinkel von **42**-BF₄.

Distanzen	Winkel		Diederwinkel		
F(1)-B(1)	1.361(4)	C(1)-N(1)-C(8)	122.1(3)	C8 N1 C1 C6	-177.0(4)
F(2)-B(1)	1.332(5)	C(1)-N(1)-C(7)	121.3(4)	C7 N1 C1 C6	1.2(6)
F(4)-B(1)	1.405(5)	C(8)-N(1)-C(7)	116.6(3)	C8 N1 C1 C2	1.8(5)
F(3)-B(1)	1.337(5)	C(15)-N(2)-C(19)	121.6(3)	C7 N1 C1 C2	180.0(4)
F(2A)-B(1)	1.423(9)	C(15)-N(2)-C(18)	121.9(3)	N1 C1 C2 C3	-178.8(3)
F(3A)-B(1)	1.297(8)	C(19)-N(2)-C(18)	116.5(3)	C6 C1 C2 C3	0.1(5)
F(4A)-B(1)	1.351(9)	N(1)-C(1)-C(6)	121.7(3)	C1 C2 C3 C4	0.3(5)
N(1)-C(1)	1.353(5)	N(1)-C(1)-C(2)	121.3(3)	C2 C3 C4 C5	0.2(5)
N(1)-C(8)	1.459(5)	C(6)-C(1)-C(2)	117.0(3)	C2 C3 C4 C9	-179.0(3)
N(1)-C(7)	1.466(6)	C(3)-C(2)-C(1)	121.3(3)	C3 C4 C5 C6	-1.1(6)
N(2)-C(15)	1.339(4)	C(2)-C(3)-C(4)	121.8(3)	C9 C4 C5 C6	178.2(4)
N(2)-C(19)	1.450(5)	C(5)-C(4)-C(3)	116.6(3)	C4 C5 C6 C1	1.5(6)
N(2)-C(18)	1.462(5)	C(5)-C(4)-C(9)	119.9(3)	N1 C1 C6 C5	177.9(4)
C(1)-C(6)	1.406(5)	C(3)-C(4)-C(9)	123.6(3)	C2 C1 C6 C5	-1.0(5)
C(1)-C(2)	1.418(5)	C(6)-C(5)-C(4)	122.3(3)	C5 C4 C9 C10	178.9(4)
C(2)-C(3)	1.362(5)	C(5)-C(6)-C(1)	121.0(3)	C3 C4 C9 C10	-1.8(6)
C(3)-C(4)	1.408(5)	C(10)-C(9)-C(4)	128.1(3)	C4 C9 C10 C11	-177.9(4)
C(4)-C(5)	1.404(5)	C(9)-C(10)-C(11)	121.7(3)	C9 C10 C11 C12	174.4(4)
C(4)-C(9)	1.413(5)	C(10)-C(11)-C(12)	129.1(3)	C10 C11 C12 C17	-176.0(4)
C(5)-C(6)	1.365(5)	C(11)-C(12)-C(17)	120.3(3)	C10 C11 C12 C13	2.6(6)

Distanzen		Winkel		Diederwinkel	
C(9)-C(10)	1.374(5)	C(11)-C(12)-C(13)	123.4(3)	C11 C12 C13 C14	-179.3(3)
C(10)-C(11)	1.386(5)	C(17)-C(12)-C(13)	116.3(3)	C17 C12 C13 C14	-0.6(5)
C(11)-C(12)	1.391(5)	C(14)-C(13)-C(12)	122.2(3)	C12 C13 C14 C15	1.0(5)
C(12)-C(17)	1.406(5)	C(13)-C(14)-C(15)	121.2(3)	C19 N2 C15 C16	177.3(3)
C(12)-C(13)	1.418(5)	N(2)-C(15)-C(16)	121.7(3)	C18 N2 C15 C16	-3.1(5)
C(13)-C(14)	1.350(5)	N(2)-C(15)-C(14)	121.3(3)	C19 N2 C15 C14	-3.1(5)
C(14)-C(15)	1.433(5)	C(16)-C(15)-C(14)	117.0(3)	C18 N2 C15 C14	176.5(4)
C(15)-C(16)	1.413(5)	C(17)-C(16)-C(15)	120.6(3)	C13 C14 C15 N2	180.0(3)
C(16)-C(17)	1.370(5)	C(16)-C(17)-C(12)	122.7(3)	C13 C14 C15 C16	-0.4(5)
		F(2)-B(1)-F(3)	114.1(4)	N2 C15 C16 C17	179.1(3)
		F(3A)-B(1)-F(4A)	114.0(8)	C14 C15 C16 C17	-0.5(5)
		F(3A)-B(1)-F(1)	117.4(7)	C15 C16 C17 C12	0.8(6)
		F(2)-B(1)-F(1)	110.7(4)	C11 C12 C17 C16	178.4(4)
		F(3)-B(1)-F(1)	111.4(4)	C13 C12 C17 C16	-0.3(5)
		F(4A)-B(1)-F(1)	110.0(8)		
		F(2)-B(1)-F(4)	107.6(4)		
		F(3)-B(1)-F(4)	107.0(4)		
		F(1)-B(1)-F(4)	105.5(3)		
		F(3A)-B(1)-F(2A)	108.5(8)		
		F(4A)-B(1)-F(2A)	103.0(7)		
		F(1)-B(1)-F(2A)	102.3(6)		

3,5-Bis-(4-dimethylaminophenyl)-pent-4-en-säurephenylester (**80**)

csc200



In einem 25 mL Schlenkkolben werden 462 mg (1.22 mmol) 1,3-Bis(*p*-*N,N*-dimethylaminophenyl)allyltetrafluoroborat (**42**) in 5 mL Dichlormethan suspendiert und dazu 340 μ L (1.64 mmol) 1-Phenoxy-1-trimethylsiloxyethen (**74**) zugegeben. Nach 2 tägigem Rühren wird mit verd. Ammoniak

aufgearbeitet, die organische Phase abgetrennt, 2 × mit 15 mL Dichlormethan extrahiert, die vereinten organischen Phasen mit Wasser gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Das Rohprodukt wird über eine Säule (Kieselgel, *n*-Hexan/Diethylether 3:1) gereinigt. Man erhält 247.6 mg (59.7 mmol, 47 %) 1,3-Bis-(4-dimethylaminophenyl)-pent-4-en-säurephenylester (**80**) als öligen Feststoff.

¹H-NMR: (400 MHz, CDCl₃) δ = 2.98 – 3.02 (m, 2 H, 12-H), 2.94 (s, 12 H, 2 N(CH₃)₂), 4.05 – 4.1 (m, 1 H, 1-H), 6.22 (dd, *J* = 15.6 Hz, *J* = 6.6 Hz, 1 H, 2-H), 6.42 (dd, *J* = 15.6 Hz, 1 H, 3-H), 6.64 (AA'BB', *J* = 8.9 Hz, 2 H, H-6 oder H-10), 6.67 (AA'BB', *J* = 8.9 Hz, 2 H, H-6 oder H-10), 6.90 (aryl-H, 2 H), 7.10 – 7.40 (m, aryl H, 7 H).

¹³C-NMR: (100.6 MHz, CDCl₃) δ = 40.60, 40.83 (q, N(CH₃)₃), 41.32 (t, C12), 44.54 (d, C1), 112.55, 113.09 (d, C6 und C10), 121.64 (d, C15), 125.63, 127.19, 128.22, 129.28 (5 d, Ar-C), 128.13 (d, C2), 129.63 (d, C3), 149.84 (s), 150.72 (s, C14), 170.73 (s, CO) nicht alle s vorhanden.

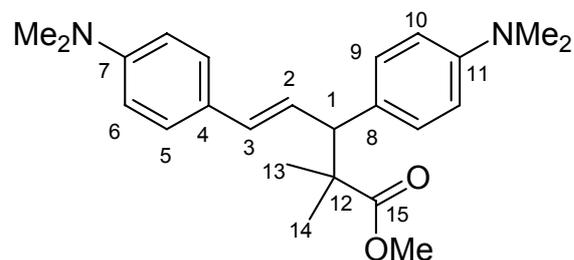
(¹³C, ¹H)-HETCOR: (100.6 MHz, CDCl₃) (ausgewählte Signale) δ_C = 40.60 ↔ δ_H = 2.9 (N(CH₃)₃H), δ_C = 40.83 ↔ δ_H = 2.9 (N(CH₃)₃H), δ_C = 41.32 ↔ δ_H = 2.98 – 3.02 (C¹²H), δ_C = 44.54 ↔ δ_H = 4.05 – 4.10 (C¹H), δ_C = 112.55 ↔ δ_H = 6.64 (C⁶H oder C¹⁰H), δ_C = 113.09 ↔ δ_H = 6.67 (C⁶H oder C¹⁰H), δ_C = 121.64 ↔ δ_H = 6.90 (C¹⁵H), δ_C = 128.13 ↔ δ_H = 6.22 (C²H), δ_C = 129.63 ↔ δ_H = 6.42 (C³H), δ_C = 125.63, 127.19, 128.22, 129.28 ↔ δ_H = 7.10 – 7.40.

MS EI (70 eV), *m/z* (%): 415.3, 414.3 (15.3) [M⁺], 280.2 (23.5) [M⁺+H - CH₂CO₂Ph], 279.2 (100) [M⁺ - CH₂CO₂Ph].

HRMS: 414.2308 (theo: 414.2307)

3,5-Bis-(4-dimethylaminophenyl)-2,2-dimethyl-pent-4-en-säuremethylester (**81**)
csc180

Eine Suspension von 350 mg (0.956 mmol) 1,3-Bis(*p*-*N,N*-dimethylaminophenyl)allyltetrafluoroborat (**42**) in 10 ml Dichlormethan wird mit 175 mg (1.00 mmol) 1-Methoxy-2-methyl-1-trimethylsiloxy-propen (**75**) versetzt. Nach 5 min. wird die Reaktionsmischung dreimal mit jeweils 25 mL gesättigter wässriger Natriumhydrogencarbonat-Lösung ausgeschüttelt. Die vereinten wässrigen Phasen werden mit 3 × 30 mL Dichlormethan extrahiert und die vereinten organischen Phasen über MgSO₄ getrocknet. Man erhält das Rohprodukt als Feststoff nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak.. Dieser wird zur weiteren Reinigung aus siedendem Acetonitril und anschließendem Abkühlen auf -20 °C umkristallisiert. Man erhält 192 mg (0.505 mmol; 53 %) von leicht zersetzlichem 3,5-Bis-(4-dimethylaminophenyl)-2,2-dimethyl-pent-4-en-säuremethylester (**81**).



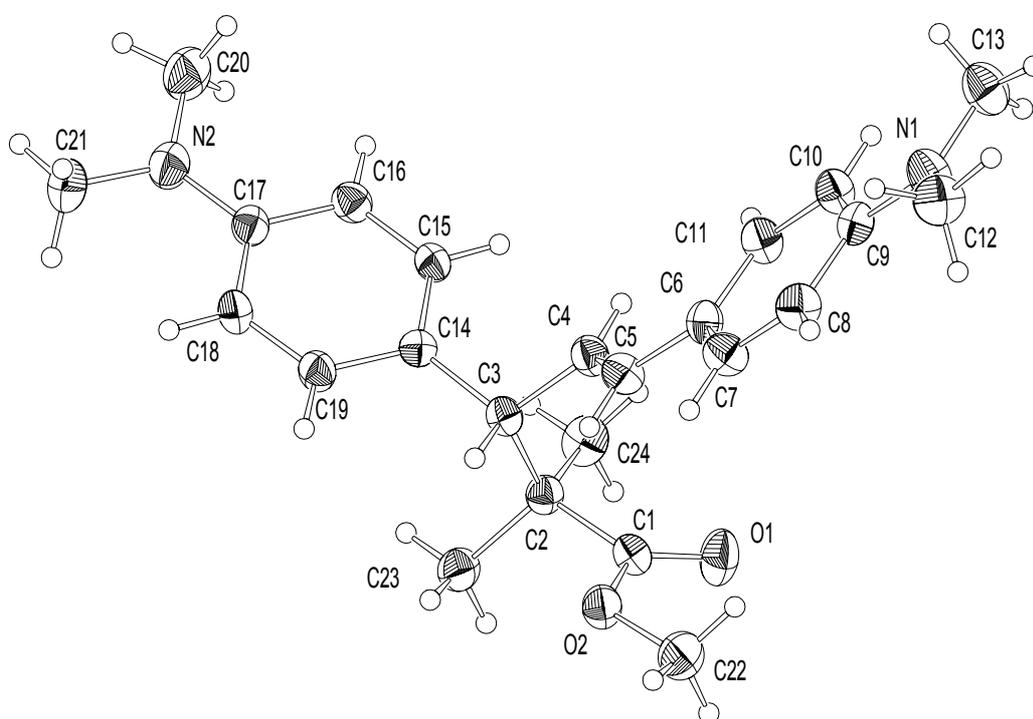
¹H-NMR: (400 MHz, CDCl₃) δ = 1.14, 1.19 (2s, je 3 H, 13-H und 14-H), 2.91, 2.93 (2s, je 6 H, N(CH₃)₂), 3.59 (s, COOCH₃), 3.64 (m, 1 H, H-1), 6.30 – 6.40 (m, 2 H, H-2 und H-3), 6.65 – 6.75 (m, 4 H, H-6 und H-10), 7.10 (AA'BB', *J* = 8.9 Hz, 2 H, H-5 oder H-9), 7.24 (AA'BB', *J* = 8.8 Hz, 2 H, H-5 oder H-9).

¹³C-NMR: (100.6 MHz, CDCl₃) δ = 22.39, 23.20 (2q, C13, C14), 40.60, 40.77 (2q, N(CH₃)₂), 47.53 (s, C12), 51.52 (q, OCH₃), 56.03 (d, C1), 112.40, 112.55 (2d, C6 und C10), 124.98, 131.77 (2d, C2 und C3), 126.45 129.03 (2s, C4 und C8), 127.18, 129.79 (2d, C5 und C9), 149.20, 149.85 (2s, C7 und C11), 179.03 (s, C15).

MS EI (70 eV), m/z (%): 381.3 (0.31), 380.3 (1.20) [M^+], 280.2 (21.6), 279.2 (100) [$M^+ - C(CH_3)_2CO_2Me$].

$C_{24}H_{32}N_2O_2$	Ber. C 75.75	H 8.48	N 7.36
	Gef. C 75.53	H 8.55	N 7.38

Einkristallröntgenstrukturanalyse von 3,5-Bis-(4-dimethylaminophenyl)-2,2-dimethyl-pent-4-en-säuremethylester (**81**)



Distanzen	Winkel		Diederwinkel		
O(1)-C(1)	1.199(5)	C(1)-O(2)-C(22)	116.6(3)	C22 O2 C1 O1	7.5(6)
O(2)-C(1)	1.344(5)	C(9)-N(1)-C(13)	121.0(4)	C22 O2 C1 C2	-172.2(3)
O(2)-C(22)	1.434(5)	C(9)-N(1)-C(12)	120.2(4)	O1 C1 C2 C24	2.0(6)
N(1)-C(9)	1.387(5)	C(13)-N(1)-C(12)	118.1(3)	O2 C1 C2 C24	-178.2(4)
N(1)-C(13)	1.424(6)	C(17)-N(2)-C(20)	120.6(4)	O1 C1 C2 C23	121.1(5)
N(1)-C(12)	1.442(6)	C(17)-N(2)-C(21)	120.6(4)	O2 C1 C2 C23	-59.2(5)
N(2)-C(17)	1.380(5)	C(20)-N(2)-C(21)	118.3(4)	O1 C1 C2 C3	-119.5(4)
N(2)-C(20)	1.432(7)	O(1)-C(1)-O(2)	122.1(4)	O2 C1 C2 C3	60.2(4)

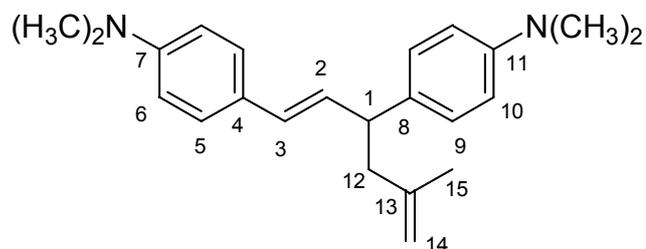
7 Experimentalteil

Distanzen		Winkel		Diederwinkel	
N(2)-C(21)	1.427(6)	O(1)-C(1)-C(2)	126.2(4)	C1 C2 C3 C4	48.5(4)
C(1)-C(2)	1.512(6)	O(2)-C(1)-C(2)	111.7(3)	C24 C2 C3 C4	-70.4(4)
C(2)-C(24)	1.531(6)	C(1)-C(2)-C(24)	108.0(4)	C23 C2 C3 C4	167.5(4)
C(2)-C(23)	1.529(5)	C(1)-C(2)-C(23)	109.3(3)	C1 C2 C3 C14	178.4(3)
C(2)-C(3)	1.565(5)	C(24)-C(2)-C(23)	109.4(4)	C24 C2 C3 C14	59.5(5)
C(3)-C(4)	1.505(5)	C(1)-C(2)-C(3)	107.7(3)	C23 C2 C3 C14	-62.5(4)
C(3)-C(14)	1.512(5)	C(24)-C(2)-C(3)	112.3(4)	C14 C3 C4 C5	124.5(4)
C(4)-C(5)	1.329(5)	C(23)-C(2)-C(3)	109.9(3)	C2 C3 C4 C5	-105.3(5)
C(5)-C(6)	1.465(5)	C(4)-C(3)-C(14)	113.0(3)	C3 C4 C5 C6	179.9(4)
C(6)-C(11)	1.382(6)	C(4)-C(3)-C(2)	112.4(3)	C4 C5 C6 C11	1.4(7)
C(6)-C(7)	1.385(6)	C(14)-C(3)-C(2)	113.6(3)	C4 C5 C6 C7	179.7(4)
C(7)-C(8)	1.375(6)	C(5)-C(4)-C(3)	122.9(4)	C11 C6 C7 C8	1.1(7)
C(8)-C(9)	1.400(6)	C(4)-C(5)-C(6)	129.3(4)	C5 C6 C7 C8	-177.4(4)
C(9)-C(10)	1.391(6)	C(11)-C(6)-C(7)	116.6(4)	C6 C7 C8 C9	-0.7(7)
C(10)-C(11)	1.375(5)	C(11)-C(6)-C(5)	124.2(4)	C7 C8 C9 C10	0.6(6)
C(14)-C(15)	1.381(5)	C(7)-C(6)-C(5)	119.2(4)	C7 C8 C9 N1	-179.9(4)
C(14)-C(19)	1.386(5)	C(8)-C(7)-C(6)	122.2(4)	C13 N1 C9 C10	1.1(6)
C(15)-C(16)	1.382(5)	C(7)-C(8)-C(9)	120.8(4)	C12 N1 C9 C10	171.1(4)
C(16)-C(17)	1.397(5)	C(10)-C(9)-C(8)	117.1(3)	C13 N1 C9 C8	-178.4(4)
C(17)-C(18)	1.391(6)	C(10)-C(9)-N(1)	121.6(4)	C12 N1 C9 C8	-8.4(6)
C(18)-C(19)	1.380(5)	C(8)-C(9)-N(1)	121.3(4)	C8 C9 C10 C11	-0.9(6)
		C(11)-C(10)-C(9)	121.0(4)	N1 C9 C10 C11	179.6(4)
		C(10)-C(11)-C(6)	122.3(4)	C9 C10 C11 C6	1.3(7)
		C(15)-C(14)-C(19)	116.0(3)	C7 C6 C11 C10	-1.3(6)
		C(15)-C(14)-C(3)	123.7(3)	C5 C6 C11 C10	177.0(4)
		C(19)-C(14)-C(3)	120.3(3)	C4 C3 C14 C15	50.1(5)
		C(16)-C(15)-C(14)	122.4(4)	C2 C3 C14 C15	-79.6(4)
		C(15)-C(16)-C(17)	121.2(4)	C4 C3 C14 C19	-130.3(4)
		N(2)-C(17)-C(18)	121.5(4)	C2 C3 C14 C19	100.1(4)
		N(2)-C(17)-C(16)	121.8(4)	C19 C14 C15 C16	-0.2(6)
		C(18)-C(17)-C(16)	116.7(3)	C3 C14 C15 C16	179.4(3)
		C(19)-C(18)-C(17)	121.0(4)	C14 C15 C16 C17	0.6(6)
		C(18)-C(19)-C(14)	122.7(4)	C20 N2 C17 C18	176.4(4)
				C21 N2 C17 C18	4.6(6)
				C20 N2 C17 C16	-2.6(6)
				C21 N2 C17 C16	-174.5(4)
				C15 C16 C17 N2	178.9(4)
				C15 C16 C17 C18	-0.2(6)
				N2 C17 C18 C19	-179.5(4)
				C16 C17 C18 C19	-0.4(6)
				C17 C18 C19 C14	0.8(6)
				C15 C14 C19 C18	-0.5(6)
				C3 C14 C19 C18	179.9(4)

1,3-Bis-(4-dimethylaminophenyl)-5-methyl-hexa-1,5-dien (**76**)

csc186

1.10 g (3.00 mmol) 1,3-Bis(*p*-*N,N*-dimethylaminophenyl)-allyltetrafluoroborat (**42**) in 20 mL Dichlormethan werden mit 1.09 g (3.14 mmol) Tributyl-(2-methyl-2-propenyl)-stannan (**70**) versetzt. Nach 24 h wird die Lösung mit verdünntem Ammoniak hydrolysiert und die organische Phase abgetrennt. Nach Extraktion der wässrigen Phase mit 4 × 50 mL Dichlormethan werden die vereinigten organischen Phasen über MgSO₄ getrocknet und anschließend das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Kieselgel, *n*-Hexan/Diethylether 5/1) erhält man 498 mg (1.49 mmol, 50 %) 1,3-Bis-(4-dimethylaminophenyl)-5-methyl-hexa-1,5-dien (**76**) als gelbes Öl.



¹H-NMR: (400 MHz, CDCl₃) δ = 1.70 (s, 3 H, 15-H), 2.47 (d, ³J = 7.6 Hz, 2 H, 12-H), 2.89 (2s, 12 H, N(CH₃)₂), 3.54 (dt, ³J = 7.2 Hz, ³J = 7.6 Hz, 1 H, 1-H), 4.68, 4.71 (2s, 2 × 1 H, 14-H), 6.11 (dd, ³J = 7.4 Hz, ³J = 15.8 Hz, 1 H, 2-H), 6.24 (d, ³J = 15.9 Hz, 1 H, 3-H), 6.64 (AA'BB', J = 8.9 Hz, 2 H, H-6 oder H-10), 6.70 (AA'BB', J = 8.8 Hz, 2 H, H-6 oder H-10), 7.12 (AA'BB', J = 8.7 Hz, 2 H, H-5 oder H-9), 7.21 (AA'BB', J = 8.8 Hz, 2 H, H-5 oder H-9).

¹³C-NMR: (100.6 MHz, CDCl₃) δ = 22.59 (q, C15), 40.61 (q, N(CH₃)₃), 40.80 (q, N(CH₃)₃), 44.59 (t, C12), 46.02 (d, C1), 112.11 (t, C14), 112.60, 112.87 (d, C6 und C10), 126.95, 128.26 (d, C5 und C9), 128.59 (d, C3), 130.50 (d, C2), 143.90 (s, C13), 127.24, 132.81 (s, C4 und C8), 149.10, 149.71 (s, C7 und C11).

(^{13}C , ^1H)-HETCOR: (100.6 MHz, CDCl_3) (ausgewählte Signale) $\delta_{\text{C}} = 22.59 \leftrightarrow \delta_{\text{H}} = 1.70$ (C^{15}H), $40.61 \leftrightarrow \delta_{\text{H}} = 2.89$ ($\text{N}(\text{CH}_3)_3$), $\delta_{\text{C}} = 40.80 \leftrightarrow \delta_{\text{H}} = 2.89$ ($\text{N}(\text{CH}_3)_3$), $\delta_{\text{C}} = 44.59 \leftrightarrow \delta_{\text{H}} = 2.47$ (C^{12}H), $\delta_{\text{C}} = 46.02 \leftrightarrow \delta_{\text{H}} = 3.54$ (C^1H), $\delta_{\text{C}} = 128.59 \leftrightarrow \delta_{\text{H}} = 6.24$ (C^3H), $\delta_{\text{C}} = 130.50 \leftrightarrow \delta_{\text{H}} = 6.11$ (C^2H).

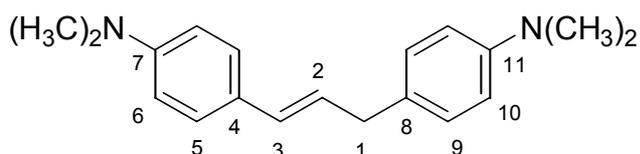
MS EI (70 eV), m/z (%): 335.2 (2.22), 334.3 (8.70) [M^+], 280.2 (59.5), 279.2 (100) [$\text{M}^+ - \text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2$].

HRMS 334.2423 (theo: 334.2409)

1,3-Bis(*p*-*N,N*-dimethylaminophenyl)-propen (**79**)

csc187

Zu einer Lösung von 208 mg (0.598 mmol) 1,3-Bis(*p*-*N,N*-dimethylaminophenyl)-allyltetrafluoroborat (**42**) in 30 mL Dichlormethan gibt man 48.6 mg (0.666 mmol) Boran-Trimethylamin-Komplex (**73**). Nach 30 min und Farbumschlag nach lila wird mit 2N NaOH hydrolysiert und mit 3×30 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Man erhält 130 mg (0.464 mmol; 82 %) 1,3-Bis(*p*-*N,N*-dimethylaminophenyl)-propen (**79**) als Öl.

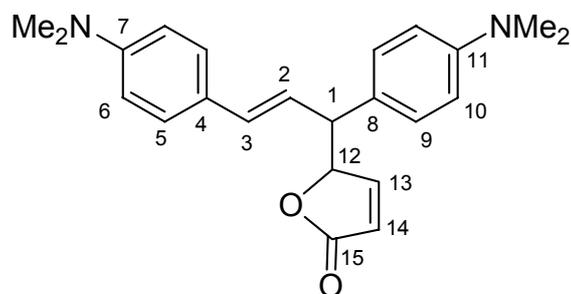


^1H -NMR: (400 MHz, CDCl_3) $\delta = 2.89, 2.90$ (2s, 12 H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 3.41 (d, $^3J = 6.9$ Hz, 2 H, 1-H), 6.13 (dt, $^3J = 6.9$ Hz, $^3J = 15.6$ Hz, 1 H, 2-H), 6.32 (d, $J = 15.6$ Hz, 1 H, 3-H), 6.64 (AA'BB', $J = 8.9$ Hz, 2 H, H-6 oder H-10), 6.67 (AA'BB', $J = 8.9$ Hz, 2 H, H-6 oder H-10), 7.08 (AA'BB', $J = 8.9$ Hz, 2 H, H-5 oder H-9), 7.09 (AA'BB', $J = 8.9$ Hz, 2 H, H-5 oder H-9).

5-[1,3-Bis(*p*-*N,N*-dimethylaminophenyl)-allyl]-5*H*-furan-2-on (**77**)

csc191, s50

Zu einer Lösung von 405 mg (1.11 mmol) 1,3-Bis(*p*-*N,N*-dimethylaminophenyl)-allyltetrafluoroborat (**42**) in 20 mL Dichlormethan gibt man bei -70 °C 200 µL (190 mg, 1.21 mmol) 1-Trimethylsiloxyfuran (**71**). Nach Auftauen und Rühren über Nacht bei Raumtemperatur wird mit 2 N NaOH hydrolysiert und anschließend mit 2 × 30 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Rohprodukt 328.2 mg (0.464 mmol; 82 %). Weitere säulenchromatographische Behandlung (Kieselgel, Diethylether/Pentan 1/1) führt zu keiner Verbesserung der Reinheit.



¹H-NMR: (400 MHz, CDCl₃) δ = 3.59 (dd, ³J = 6.1 Hz, ³J = 8.6 Hz, 1 H, 1-H) Überschuss-Diastereomer, 3.76 (dd, ³J = 7.0 Hz, ³J = 7.1 Hz, 1 H, 1-H) Unterschuss-Diastereomer, 5.24 – 5.32 (m, beide Diastereomere überlagert, 2 × 1 H, 12-H), 6.02 – 6.08 (m, beide Diastereomere überlagert, 2 × 1 H, 14 H), 6.15 (Unterschuss-Diastereomer, dd, ³J = 8.5 Hz, ³J = 15.7 Hz, 1 H, 2-H), 6.22 (Überschuss-Diastereomer, dd, ³J = 7.0 Hz, ³J = 15.9 Hz, 1 H, 2-H), 6.37 (Überschussdiastereomer, ³J = 15.9 Hz, 1H, 3-H), 6.45 (Unterschussdiastereomer, ³J = 15.7 Hz, 1H, 3-H), 6.60 – 6.76 (m, 2 × 4 H, aryl H), 7.20 – 7.25 (m, 2 × 4 H, aryl H), 7.27 (Überschuss-Diastereomer, dd, ³J = 5.8 Hz, ³J = 1.5 Hz, 1 H, 13-H), 7.47 (Unterschuss-Diastereomer, dd, ³J = 5.8 Hz, ³J = 1.5 Hz, 1 H, 13-H).

$^{13}\text{C-NMR}$: (100.6 MHz, CDCl_3) δ = 40.47, 40.54 (q, NMe_2), 51.73 (d, C1), 86.42 (d, C12), 112.34, 112.71 (2 d, C6 und C10), 121.99 (d, C14), 123.40 (d, C2), 132.30 (d, C3), 125.38, 126.57 (2 s, C4 und C8), 127.28, 129.00 (2d, C5 und C9), 149.82, 150.04 (2 s, C7 und C11), 155.74 (d, C13), 173.11 (s, C15).

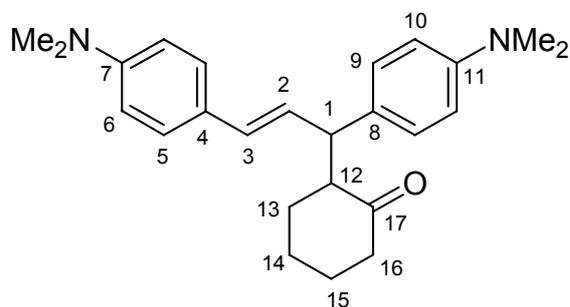
zusätzliche Signale des Unterschussdiastereomer:

$^{13}\text{C-NMR}$: (100.6 MHz, CDCl_3) δ = 51.41 (d, C1), 86.18 (d, C12), 122.45 oder 122.47 (d, C2), 128.83 (d, C5 oder C10), 132.81 (d, C3), 155.07 (d, C13).

2-[1,3-Bis(4-*N,N*-dimethylaminophenyl)-prop-2-en]-cyclohexanon (**78**)

csc192/193

Zu einer Lösung von 180 mg (0.492 mmol) 1,3-Bis(*p-N,N*-dimethylaminophenyl)-allyltetrafluoroborat in 10 mL Dichlormethan werden 86 mg (0.514 mmol) Morpholinocyclohexen **72** gegeben. Man rührt 10 min und hydrolysiert zuerst mit 2M Ammoniak und anschließend mit 2N Salzsäure. Die wässrigen Phasen werden mit jeweils 3×15 mL Diethylether extrahiert und über MgSO_4 getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittel i. Vak. erhält man 130 mg (≈ 0.345 mmol, 70 %) des Rohprodukts. Weitere säulenchromatographische Behandlung (Kieselgel, Diethylether/Pentan 1/1) liefert 39 mg (0.169 mmol, 21 %) von 1,3-Bis(*p-N,N*-dimethylaminophenyl)-3-[2-cyclohexanon]-propen (**78**) als öligen Feststoff.



$^1\text{H-NMR}$: (600 MHz, CDCl_3) (Spektrum des Diastereomerengemisches) δ = 1.40 – 2.00 (m, 6 H), 2.10 - 2.52 (m, 2 H) (diese 2 m setzen sich aus den Signalen von 13-H, 14-H, 15-H und 16 H zusammen), 2.81 – 3.12 (m, 13 H) (12-H und 2

NMe₂), 3.73 – 3.78, 3.84 – 3.90 (m, zusammen 1 H, 1-H), 6.1 (dd, ³J = 6.9 Hz, ³J = 15.6 Hz, 0.5 H bezogen auf das Diastereomerengemisch, 2-H), 6.15 – 6.25 (m, 1 H bezogen auf das Diastereomerengemisch, 2-H und 3-H), 6.37 (d, ³J = 15.6 Hz, 0.5 H bezogen auf das Diastereomerengemisch, 3-H), 6.60 – 6.80 (m, aryl H, 6-H und 10-H), 7.1 – 7.3 (m, aryl H, 5-H und 9-H).

¹³C-NMR: (100.6 MHz, CDCl₃) δ = 23.35, 23.85 (t, C14), 28.32, 28.42 (t, C15), 31.48, 31.68 (t, C13), 40.54, 40.56, 40.66, 40.67 (q, NMe₂), 41.82, 42.01 (t, C16), 47.35, 47.47 (d, C1), 55.99, 56.28 (d, C12), 112.45, 112.78, 112.82, 112.91 (d, C6 und C10), 126.19, 126.29, 131.45 (s, C4 und C8), 127.44, 128.40, 129.49, 130.67 (d, C2 und C3), 126.98 (d, C5 oder C9), 127.05 (d, C5 oder C9), 128.99 (d, C5 oder C9), 149.06, 149.17, 149.72, 149.75 (s, C7 und C11), 212.37, 213.05 (s, C17).

Diastereomerenverhältnis ca. 1 : 1

(¹³C, ¹H)-HETCOR: (100.6 MHz, CDCl₃) ausgewählte crosspeaks δ_C = 47.35, 47.47 ↔ δ_H = 3.8, 3.9 (C¹H), δ_C = 55.99, 56.28 ↔ δ_H = 2.9 (C¹²H).

MS EI (70 eV), *m/z* (%): 377.3 (2.38), 376.3 (9.03) [M⁺], 280.2 (0.24), 279.2 (100) [M⁺ – C₆H₉OH].

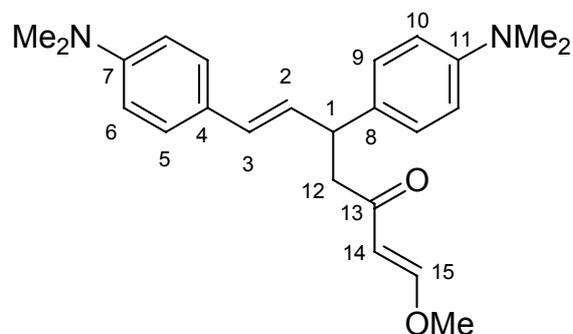
HRMS 366.2516 (theo: 366.2515)

1-Methoxy-5,7-bis-(*p*-*N,N*-dimethylaminophenyl)-hept-3-on-1,6-dien (**84**)

s52II

Zu einer Lösung von 160 mg (0.437 mmol) 1,3-Bis(*p*-*N,N*-dimethylaminophenyl)-allyltetrafluoroborat (**42**) in 10 mL Dichlormethan werden 75 mg (0.437 mmol) *trans*-1-Methoxy-3-trimethylsiloxy-1,3-butadien **82** gegeben. Man rührt 60 min und hydrolisiert dann mit 2N NaOH. Die wässrige Phase wird mit jeweils 3 × 15 mL Diethylether extrahiert und über Na₂SO₄

getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittel i. Vak. nimmt man in Diethylether auf und lässt langsam abdampfen. Man erhält 40 mg 1-Methoxy-5,7-bis-(*p*-*N,N*-dimethylaminophenyl)-hept-3-on-1,6-dien (0.106 mmol, 24%) als öligen Feststoff.



¹H-NMR: (400 MHz, CDCl₃) δ = 2.85 - 3.06 (m, 14 H, 12-H und N(CH₃)₂), 3.64 (s, 3 H, OMe), 3.95 - 4.05 (m, 1 H, 1-H), 5.55 (d, ³*J* = 12.6 Hz, 1 H, 14-H), 6.13 (dd, ³*J* = 7.0 Hz, ³*J* = 15.9 Hz, 1 H, 2-H), 6.26 (d, ³*J* = 15.9 Hz, 1 H, 3-H), 6.63, 6.69 (2 AA'BB', *J* = 8.9 Hz, 4 H, H-6 und H-10), 7.14 (AA'BB', *J* = 8.7 Hz, 2 H, H-5 oder H-9), 7.21 (AA'BB', *J* = 8.8 Hz, 2 H, H-5 oder H-9), 7.54 (d, ³*J* = 12.6 Hz, 1 H, 15-H).

¹³C-NMR: (100.6 MHz, CDCl₃) δ = 40.58, 40.76 (2 q, N(CH₃)₃), 43.49 (d, C1), 47.73 (t, C12), 106.03 (d, C14), 112.49, 112.92 (d, C6 und C10), 126.20, 131.78 (2 s, C4 und C8), 127.05, 128.29 (d, C5 und C9), 129.00, 129.20 (2 d, C2 und C3), 149.29, 149.78 (2 s, C7 und C11), 162.57 (d, C15), 198.06 (s, C13).

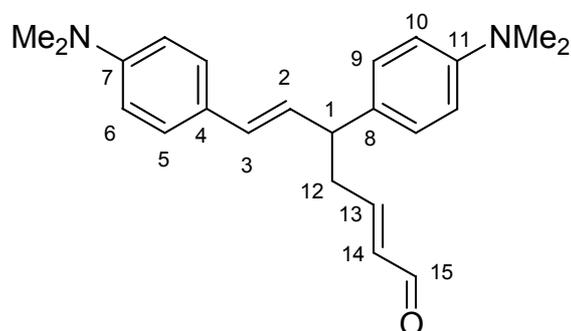
Elementaranalyse (zu große Abweichung)

C ₂₄ H ₃₀ N ₂ O ₂	Ber. C 76.16	H 7.99	N 7.40
	Gef. C 75.36	H 7.26	N 8.04

5,7-Bis-(*p*-*N,N*-dimethylaminophenyl)-hept-2,6- dien-1-al (**85**)

csc205

Zu 2 mL abs. Methanol werden 2 mL Dichlormethan und 204 mg (0.560 mmol) 1,3-Bis(*p*-*N,N*-dimethylaminophenyl)-allyltetrafluoroborat (**42**) sowie 150 μ L (120 mg, 0.840 mmol) 1-Trimethylsiloxy-1,3-butadien (**83**) zugegeben. Man rührt 3 Tage und entfernt die Lösemittel i. Vak.. Säulenchromatographische Trennung (Kieselgel, CH₂Cl₂/n-Hexan 1/1) liefert 11.7 mg 5,7-Bis-(*p*-*N,N*-dimethylaminophenyl)-hept-1-al-2,6-dien (0.0336 mmol, 6 %) als leicht zersetzliches Öl.



¹H-NMR: (600.283 MHz, CDCl₃) δ = 2.75 - 2.85 (m, 2 H, 12-H), 2.92, 2.93 (2 s, 12 H, N(CH₃)₂), 3.50 - 3.55 (m, 1 H, 1-H), 6.07 - 6.14 (m, 2 H, 14-H und 2-H), 6.31 (d, ³J = 15.7 Hz, 1 H, 3-H), 6.64 - 6.80 (überlagertes Signal aus 2 AA'BB', J = 8.5 Hz, insgesamt 5 H, H-6 und H-10 und m, 13-H), 7.11, 7.21 (2 AA'BB', J = 8.5 Hz, 4 H, H-5 und H-9), 9.41 (d, ³J = 8.0 Hz, 1 H, 15-H).

¹³C-NMR: (150.940 MHz, CDCl₃) δ = 39.23 (t, C12), 40.58, 40.74 (2 q, N(CH₃)₃), 47.10 (d, C1), 112.53, 112.98 (d, C6 und C10), 127.09, 128.14 (d, C5 und C9), 128.64, 129.66, 134.02 (3d, C14, C2, C3), 157.09 (d, C13), 194.07 (d, C15), Signale von C4, C8, C7 und C11 fehlen.

MS (70 eV), *m/z* (%): 348 (9.53), 330 (17.4) [M⁺ -H₂O], 279 (86.4) [M⁺ -H₂O - C₄H₃], 134.1 (100) [C₇H₇NMe₂⁺], zusätzliches Signal bei 364 (12.8).

Umsetzung mit Cyclopentadien **86**

csc203

188 mg (0.50 mmol) 1,3-Bis(*p-N,N*-dimethylaminophenyl)-allyltetrafluoroborat (**42**) werden in einer Mischung aus 2.5 mL Dichlormethan und 2.5 mL abs. MeOH suspendiert und mit 83 μ L (66mg, 1.0 mmol) Cyclopentadien versetzt. Man rührt 3 Tage, entfernt das Lösemittelgemisch und extrahiert den verbliebenen Feststoff mit Diethylether. Man erhält als Extrakt 8.1 mg öliges Produkt, welches massenspektroskopisch untersucht wurde. Beim Rückstand handelt es sich um leicht verunreinigtes 1,3-Bis(*p-N,N*-dimethylaminophenyl)-allyltetrafluoroborat (**42**) (169 mg, ca. 90 %).

MS EI (70 eV), *m/z* (%): (A = Addukt), 376.2 (5.93) [A], 344.2 (19.15) [A-MeOH], 279.2 [A-MeOH-Cp: Kation **42**]

Umsetzung mit Diazoessigester **89**

csc228

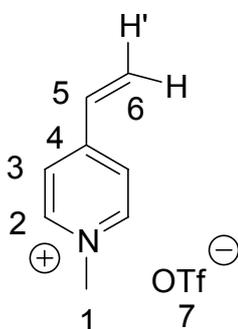
230 μ L (254 mg, 2.23 mmol) Diazoessigsäureethylester (**89**) werden in 2 mL Dichlormethan bei 0 °C vorgelegt. Über eine Spritzenpumpe werden während 4 h 10 ml einer Lösung aus 815 mg (2.23 mmol) 1,3-Bis(*p-N,N*-dimethylaminophenyl)-allyltetrafluoroborat (**42**) in CH₂Cl₂ zugegeben.

Nach Hydrolyse mit NaOH wird die organische Phase abgetrennt, und die wässrige mit 2 \times 10 mL Dichlormethan extrahiert. Nach Trocknung über MgSO₄ und Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. werden 0.304 g Rohprodukt erhalten. Eine säulenchromatographische Trennung (Kieselgel, Pentan/Diethylether 1/3) war nicht erfolgreich. Ebenfalls nicht erfolgreich waren Trennungsversuche auf einer HSCCC-Anlage (HSCCC = High-speed countercurrent chromatography^[139]) mit den Fliesmittelsystemen CHCl₃/MeOH/H₂O = 3/1/3. Das Produktgemisch konnte hingegen mit HPLC aufgetrennt werden. Mit Acetonitril/H₂O = 9/1 als Laufmittel werden UV-spektroskopisch 4 Verbindungen beobachtet.

Darstellung von 1-Methyl-4-vinylpyridiniumtriflat (**103**)

csc223

10 g (6.7 ml, 61 mmol) Methyltriflat werden in 60 mL Dichlormethan bei -70 °C vorgelegt. Dazu gibt man während 10 min. frisch destilliertes 4-Vinylpyridin (52 mmol) aus einem Tropftrichter zu. Nach 30 min Rühren wird auf 0 °C aufgetaut und der Feststoff über eine Fritte abgetrennt. Nach zweimaligem Waschen mit Diethylether wird i. Vak. getrocknet. Nach Umkristallisation aus Dichlormethan erhält man 10.6 g (39.4 mmol; 75 %) *N*-Methyl-4-vinylpyridiniumtriflat als farblosen Feststoff.



$^1\text{H-NMR}$: (400 MHz, CD_3CN) δ = 4.22 (s, 3H, NCH_3), 5.95 (dd, $^3J = 10.8$ Hz, $^2J = 1.0$ Hz, 1 H, 6-H'), 6.42 (dd, $^3J = 17.4$ Hz, $^2J = 1.0$ Hz, 1 H, 6-H), 6.93 (dd, $^3J = 17.4$ Hz, $^3J = 10.8$ Hz, 1 H, 5-H), 7.95, 7.97 (AA'BB', $J = 6.3$ Hz, 2 H, 3-H), 8.51, 8.55 (AA'BB', $J = 6.6$ Hz, 2 H, 2-H).

$^{13}\text{C-NMR}$: (100.6 MHz, CD_3CN) δ = 49.13 (q, NMe), 122.78 (OSOCF₃, $J^{\text{FC}} = 321$ Hz), 125.97 (d, C3), 128.58 (t, C6), 133.70 (d, C5), 146.81 (d, C2), 154.84 (s, C4).

Umsetzung von **103** mit *N*-Methylpyrrol (**58**)

csc230

In einem NMR-Röhrchen werden 20 mg (0.075 mmol) *N*-Methyl-4-vinylpyridiniumtriflat in 0.7 ml CD_3CN und ca. 9 μL (ca. 8 mg, 0.099 mmol) *N*-

Methylpyrrol vereinigt. Auch nach 6 Tagen bei Raumtemperatur beobachtet man keine Umsetzung.

Umsetzung von **103** mit 1-Phenoxy-1-trimethylsiloxyethen (**74**)

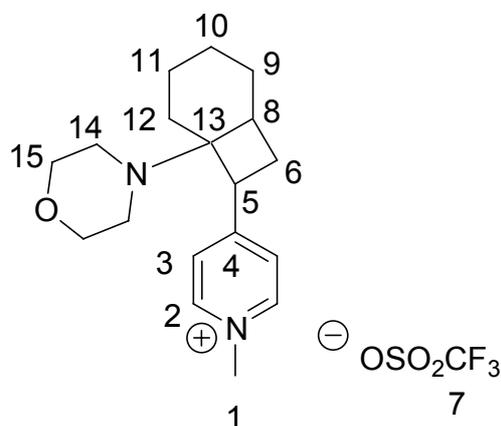
csc227

In einem NMR-Röhrchen werden 18 mg (0.067 mmol) *N*-Methyl-4-vinylpyridiniumtriflat in 0.7 ml CH₂Cl₂ und ca. 18 µL (ca. 16 mg, 0.078 mmol) 1-Phenoxy-1-trimethylsiloxyethen vereinigt. Nach 5 min Reaktionszeit scheidet sich ein unlöslicher Feststoff ab. Das ¹H-NMR-Spektrum der überstehenden Lösung zeigt eine verminderte Intensität der Signale des *N*-Methyl-4-vinylpyridiniumtriflats. Der Feststoff erweist sich in fast allen Lösemitteln als schwerlöslich. Stark verbreiterte Signale im ¹H-NMR-Spektrum zeigen eine Polymerbildung an.

¹H-NMR: (200 MHz, CDCl₃) δ = 4.2 - 4.6 (m, br), 7.4 - 9.0 (2m, br)

Umsetzung von **103** mit Morpholinocyclohexen (**72**)

csc225, s40



In einem Schlenkkolben werden 171 mg (0.635 mmol) *N*-Methyl-4-vinylpyridiniumtriflat in 10 mL CH₂Cl₂ vorgelegt. Dazu gibt man 120 µL (16.8 mg, 0.699 mmol) an frisch destilliertem Morpholinocyclohexen. Nach 30 min Rühren bei Raumtemperatur wird über Nacht bei -20 °C gekühlt. Man erhält 221 mg (0.507 mmol, 80 %) des Additionsprodukts. Eine höhere Reinheit lässt

sich erreichen, wenn man die Reaktion mit 5 mL CH₂Cl₂ durchführt und das sich abscheidende ölige Produkt abtrennt. Nach Lösen des öligen Produkts in i-Propanol und Versetzen mit Acetonitril scheidet sich ein Feststoff ab. Nach Extraktion mit Diethylether in der Siedehitze erhält man (als Rückstand) 90 mg (0.206 mmol, 32 %) des leicht zersetzlichen Additionsprodukts.

¹H-NMR: (600 MHz, CDCl₃) δ = 1.2 - 3.9 (m, 20 H), 4.26 - 4.31 (s, überlagert, 3.5 H, 1-H), 7.92 - 8.01 (m, 3-H), 8.46 - 8.59 (m, 2-H), Überlagerung wahrscheinlich durch Zersetzungsprodukt bedingt; Aufnahme des ¹H-NMR-Spektrums nach Aufnahme des ¹³C-NMR-Spektrums.

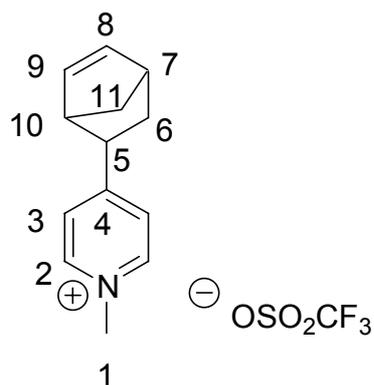
¹³C-NMR: (100.6 MHz, CD₃CN) δ = 20.50, 21.74, 22.82, 27.65, 35.21 (5 t, C6, C9, C10, C11, C12), 37.22, 68.55 (2 t, C14, C15), 38.79, 44.01, 50.76 (d, C5, C8), 48.47 (q, C1), 62.15 (s, C13), 122.05 (q, J^{FC} = 320.8 Hz), 127.40, 130.00 (d, C3), 145.27, 145.85 (d, C2), 165.28, 166.33 (2 s, C4).

MS EI (70 eV), *m/z* (%): 179.2 (49), 167.1 (100) [Morph.cycloh.], 120.1 (42) [M⁺-Morph.cycloh.]

Umsetzung von **103** mit Cyclopentadien (**86**)

csc224, s39

In einem Schlenk Kolben werden 0.27 g (1.0 mmol) *N*-Methyl-4-vinylpyridiniumtriflat in 10 mL CH₂Cl₂ vorgelegt. Dazu gibt man 79 mg (1.2 mmol) Cyclopentadien. Nach 18 h Rühren bei Raumtemperatur wird die Reaktionslösung mit Diethylether versetzt und das kristalline Rohprodukt (230 mg, 69%) abgetrennt. Zur weiteren Reinigung wurde aus i-Propanol umkristallisiert.



¹H-NMR: (600 MHz, CD₃CN) δ = 1.31 - 1.33 (1 H), 1.52 - 1.59 (2 H), 2.28 - 2.32 (1 H) (3 m, 6-H, 6-H' und 11-H), 3.07, 3.17 (2 s, je 1 H, 7-H, 10-H), 3.57 - 3.58 (m, 1 H, 5-H), 4.36 (s, 3 H, 1-H), 5.71 - 5.72 (m, 1 H, 9-H), 6.35 - 6.36 (m, 1 H, 8-H), 7.65 (AA'BB', J = 6.1 Hz, 2 H, 3-H), 8.67 (AA'BB', J = 6.3 Hz, 2 H, 2-H).

zusätzliche Signale des *exo*-Produktes

¹H-NMR: (600 MHz, CDCl₃) δ = 1.23 - 1.25, 1.40 - 1.43, 2.20 - 2.22, 2.62 - 2.64, 2.84 - 2.88, 3.00 - 3.02, 3.44 - 3.48. 6.26 - 6.27 (9 m), 7.81 (AA'BB', J = 6.3 Hz, 2 H, 3-H), 8.77 (AA'BB', J = 6.3 Hz, 2 H, 2-H).

¹³C-NMR: (100.574 MHz, CD₂Cl₂) δ = 32.50 (t, C6), 43.27, 44.22, 47.27, 49.01 (1 q, C1, 3 d, C5, C7, C10), 50.14 (t, C11), 120.77 (q, OSO₂CF₃ J^{CF} = 321 Hz), 127.16 (d, C3), 131.18, 138.91 (2 d, C8 und C9), 143.51 (d, C2), 166.01 (s, C4).

Elementaranalyse

C ₁₄ H ₁₆ F ₃ NO ₃ S	Ber. C 50.14	H 4.81	N 4.18
	Gef. C 49.93	H 4.41	N 4.14

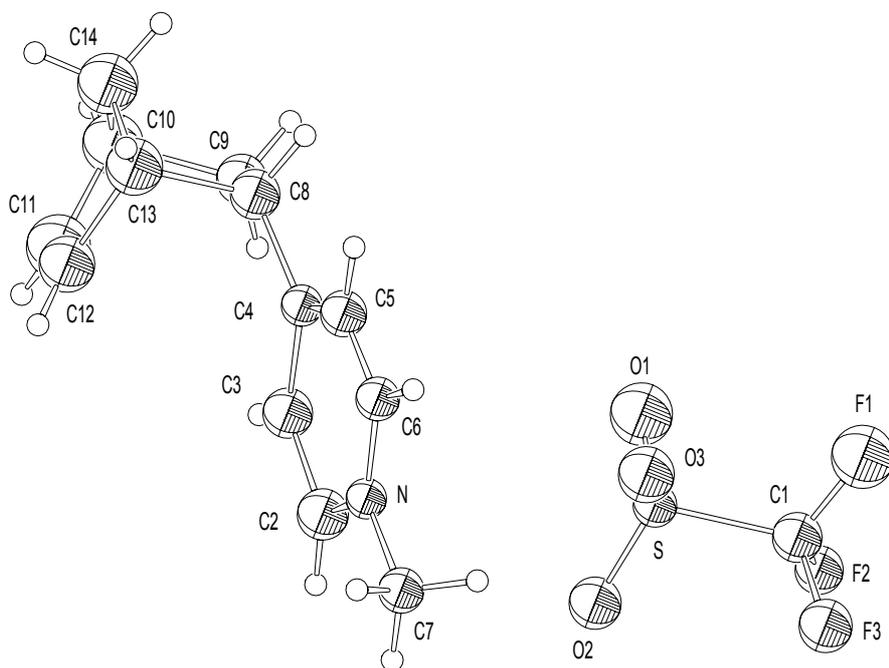
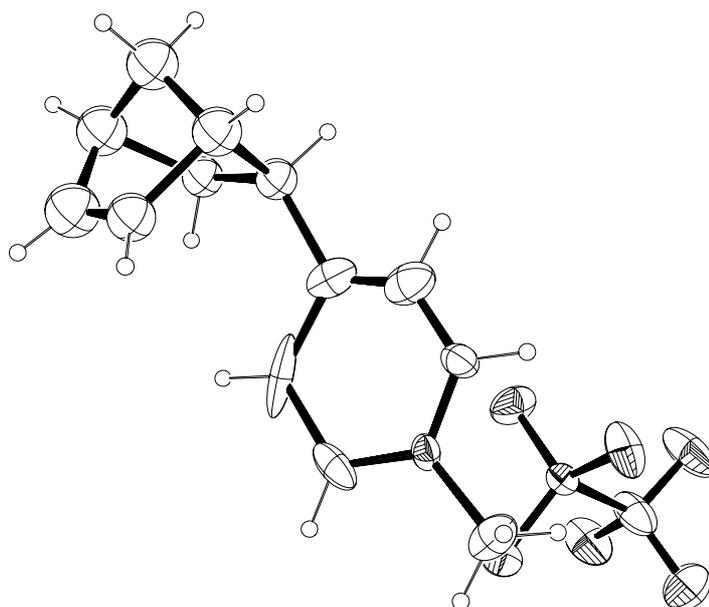


Abbildung 7-3: Ortep plots von Verbindung **106**

7 Experimentalteil

Distanzen		Winkel		Diederwinkel	
S O3	1.396(9)	O3 S O1	113.8(7)	O3 S C1 F1	-56.3(12)
S O1	1.443(4)	O3 S O2	117.9(3)	O1 S C1 F1	62.2(14)
S O2	1.454(10)	O1 S O2	111.7(7)	O2 S C1 F1	178.5(11)
S C1	1.785(7)	O3 S C1	105.0(8)	O3 S C1 F2	179.1(10)
F1 C1	1.295(18)	O1 S C1	101.0(4)	O1 S C1 F2	-62.4(11)
F2 C1	1.330(19)	O2 S C1	105.4(7)	O2 S C1 F2	53.9(10)
F3 C1	1.357(11)	C6 N C2	119.4(6)	O3 S C1 F3	63.6(16)
N C6	1.294(15)	C6 N C7	116.7(13)	O1 S C1 F3	-177.8(14)
N C2	1.363(18)	C2 N C7	123.8(14)	O2 S C1 F3	-61.5(16)
N C7	1.485(8)	F1 C1 F2	109.1(7)	C6 N C2 C3	-2.4(10)
C2 C3	1.47(2)	F1 C1 F3	107.1(14)	C7 N C2 C3	176.8(8)
C2 H2	0.93	F2 C1 F3	104.0(12)	N C2 C3 C4	-1.9(16)
C3 C4	1.52(2)	F1 C1 S	113.5(10)	C2 C3 C4 C5	4.2(17)
C3 H3	0.93	F2 C1 S	112.5(11)	C2 C3 C4 C8	-173.0(9)
C4 C5	1.15(2)	F3 C1 S	110.0(6)	C3 C4 C5 C6	-2(2)
C4 C8	1.563(15)	N C2 C3	115.5(15)	C8 C4 C5 C6	175.0(12)
C5 C6	1.255(17)	N C2 H2	122.3	C4 C5 C6 N	-3(2)
C5 H5	0.93	C3 C2 H2	122.3	C2 N C6 C5	5.2(13)
C6 H6	0.93	C2 C3 C4	115.5(13)	C7 N C6 C5	-174.0(11)
C7 H7A	0.96	C2 C3 H3	122.3	C5 C4 C8 C9	156.5(13)
C7 H7B	0.96	C4 C3 H3	122.3	C3 C4 C8 C9	-26.6(15)
C7 H7C	0.96	C5 C4 C3	115.8(14)	C5 C4 C8 C13	-80.1(16)
C8 C9	1.505(11)	C5 C4 C8	124.1(16)	C3 C4 C8 C13	96.8(12)
C8 C13	1.629(14)	C3 C4 C8	120.1(13)	C4 C8 C9 C10	125.7(10)
C8 H8	0.98	C4 C5 C6	129.4(19)	C13 C8 C9 C10	-0.3(9)
C9 C10	1.629(14)	C4 C5 H5	115.3	C8 C9 C10 C14	33.8(11)
C9 H9A	0.97	C6 C5 H5	115.3	C8 C9 C10 C11	-66.4(10)
C9 H9B	0.97	C5 C6 N	124.1(15)	C14 C10 C11 C12	-25.5(16)
C10 C14	1.434(14)	C5 C6 H6	117.9	C9 C10 C11 C12	70.3(13)
C10 C11	1.469(19)	N C6 H6	117.9	C10 C11 C12 C13	-0.1(15)
C10 H10	0.98	N C7 H7A	109.5	C11 C12 C13 C14	24.1(13)
C11 C12	1.268(16)	N C7 H7B	109.5	C11 C12 C13 C8	-69.5(12)
C11 H11	0.93	H7A C7 H7B	109.5	C9 C8 C13 C14	-31.3(10)
C12 C13	1.573(16)	N C7 H7C	109.5	C4 C8 C13 C14	-163.0(11)
C12 H12	0.93	H7A C7 H7C	109.5	C9 C8 C13 C12	64.3(9)
C13 C14	1.511(17)	H7B C7 H7C	109.5	C4 C8 C13 C12	-67.3(11)
C13 H13	0.98	C9 C8 C4	120.3(9)	C11 C10 C14 C13	41.2(13)
C14 H14A	0.97	C9 C8 C13	105.2(7)	C9 C10 C14 C13	-59.7(11)
C14 H14B	0.97	C4 C8 C13	110.9(8)	C12 C13 C14 C10	-39.9(12)
		C9 C8 H8	106.5	C8 C13 C14 C10	59.3(11)
		C4 C8 H8	106.5		

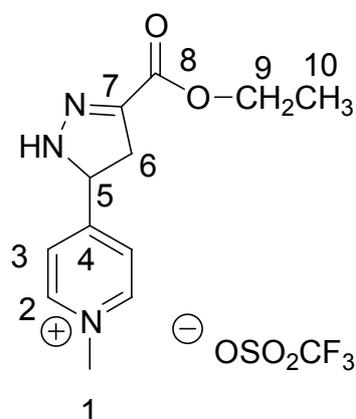
Winkel	
C13 C8 H8	106.5
C8 C9 C10	104.8(8)
C8 C9 H9A	110.8
C10 C9 H9A	110.8
C8 C9 H9B	110.8
C10 C9 H9B	110.8
H9A C9 H9B 1	8.9
C14 C10 C11	99.3(12)
C14 C10 C9 9	4.0(10)
C11 C10 C9 1	00.0(10)
C14 C10 H10	119.5
C11 C10 H10	119.5
C9 C10 H10 1	19.5
C12 C11 C10	112.6(13)
C12 C11 H11	123.7
C10 C11 H11	123.7
C11 C12 C13	109.0(10)
C11 C12 H12	125.5
C13 C12 H12	125.5
C14 C13 C12	95.1(9)
C14 C13 C8 9	2.8(8)
C12 C13 C8 9	8.8(9)
C14 C13 H13	121.2
C12 C13 H13	121.2
C8 C13 H13 1	21.2
C10 C14 C13	105.7(12)
C10 C14 H14A	110.6
C13 C14 H14A	110.6
C10 C14 H14B	110.6
C13 C14 H14B	110.6
H14A C14 H14B	108.7

Umsetzung von **103** mit Diazoessigester (**89**)

csc228, s38

In einem Schlenkkolben werden 305 mg (1.13 mmol) *N*-Methyl-4-vinylpyridiniumtriflat in 8 mL Dichlormethan vorgelegt. Man gibt 140 μ L (129 mg, 1.13 mmol) Diazoessigester zu und lässt 14 h rühren. Nach Extraktion mit Diethylether erhält man 216 mg des leicht verunreinigten Produktes (0.61 mmol, 54 %). Durch langsames Abdampfen lassen einer Lösung des

Rohprodukts in Dichlormethan und Diethylether erhält man einen öligen Feststoff.



$^1\text{H-NMR}$: (400 MHz, CD_3CN) δ = 1.25 (t, 3J = 7.2 Hz, 10-H), 3.33 (d, 3J = 9.4 Hz, 6-H), 4.10 - 4.25 (q und s überlagert, außerdem zusätzliche Signale, insgesamt 5 H, 9-H und 1-H), 4.68 (t, 3J = 9.4 Hz, 1 H, 5-H), 7.83 (s, 1 H, br, NH), 7.93 (AA'BB', J = 7.1 Hz, 2 H, 3-H), 8.43 (AA'BB', J = 6.7 Hz, 2 H, 2-H).

$^{13}\text{C-NMR}$: (100.574 MHz, CD_3CN) δ = 14.39 (q, C10), 34.29 (t, C6), 48.22 (q, C1), 62.66 (t, C9), 63.22 (d, C5), 122.14 (q, OSO_2CF_3 f^{CF} = 321 Hz), 123.08 (d, C3), 144.02 (s, C7), 145.56 (d, C2), 148.80 (s, C4), 172.13 (s, C8).

(^{13}C , ^1H)-HETCOR: (100.6 MHz, CD_3CN) ausgewählte crosspeaks $\delta_{\text{C}} = 14.39 \leftrightarrow \delta_{\text{H}} = 1.25$ (C^{10}H), $\delta_{\text{C}} = 48.22 \leftrightarrow \delta_{\text{H}} = 4.18$ (C^1H), $\delta_{\text{C}} = 62.66 \leftrightarrow \delta_{\text{H}} = 4.16$ (C^9H), $\delta_{\text{C}} = 145.56 \leftrightarrow \delta_{\text{H}} = 8.43$ (C^2H), $\delta_{\text{C}} = 123.08 \leftrightarrow \delta_{\text{H}} = 7.93$ (C^3H).

Umsetzung von **103** mit 2-Methylen-1,3-dioxepan
csc251

Zu 460 mg (1.49 mmol) *N*-Methyl-4-vinylpyridiniumtriflat in 20 mL Dichlormethan gibt man 170 mg (1.49 mmol, eingewogen) 2-Methylen-1,3-dioxepan und lässt über Nacht rühren. Entstandenes Polymer (25.2 mg) wird abgetrennt und das Filtrat i. Vak. vom Lösemittel (360 mg) befreit. Das Filtrat

zeigt neben Signalen des Edukts *N*-Methyl-4-vinylpyridiniumtriflat und einer höhermolekularen Verbindung weitere Signale, von denen unklar ist, ob sie zu von einem 1:1 Additionsprodukt oder vom Edukt 2-Methylen-1,3-dioxpan stammen.

Umsetzung mit 2-p-Nitrophenyl-propionitril

csc271,272,273,274,275

s42I-IV

Ausgehend von *N*-Methyl-4-vinylpyridiniumtriflat und 2-p-Nitrophenyl-propionitril konnte mit Triethylamin oder DBU (kat. oder äquimolare Menge) kein Additionsprodukt isoliert werden.

7.3 Kinetische Untersuchungen

Tabelle 7-5: Kinetische Daten der Reaktion des Elektrophils **41**-BF₄ mit dem Nucleophil Allyltrimethylsilan ($s = 0.94$, $N = 1.79$).

Nr.	$c(E^+)$ /mol L ⁻¹	$c(Nu)$ /mol L ⁻¹	$c(Nu)$ / $c(E^+)$	k /L mol ⁻¹ s ⁻¹	U /%	T /°C	r
40	1.48×10^{-5}	1.52×10^{-4}	10.2	0.692	87.9	20.0	0.9996
38	1.07×10^{-5}	2.53×10^{-4}	23.5	0.718	98.6	19.9	0.9994
39	1.14×10^{-5}	5.83×10^{-4}	51.2	0.676	98.2	20.0	0.9998

$$k(20^\circ\text{C}) = 6.91 \times 10^{-1} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Tabelle 7-6: Kinetische Daten der Reaktion des Elektrophils **41**-BF₄ mit dem Nucleophil Dimethylphenylsilan ($s = 0.73$, $N = 3.27$).

Nr.	$c(E^+)$ /mol L ⁻¹	$c(Nu)$ /mol L ⁻¹	$c(Nu)$ / $c(E^+)$	k /L mol ⁻¹ s ⁻¹	U /%	T /°C	r
19	9.50×10^{-6}	1.13×10^{-4}	11.3	4.51	99.2	19.9	0.9997
24	9.35×10^{-6}	2.43×10^{-4}	26.0	4.92	99.0	20.0	0.9995
20	9.78×10^{-6}	3.88×10^{-4}	39.7	4.72	99.7	19.9	0.9980
25	1.27×10^{-5}	5.48×10^{-4}	43.4	4.91	99.5	19.9	0.9998
18	1.05×10^{-5}	5.95×10^{-4}	56.7	4.54	99.6	19.9	0.9990

Die Messungen wurden in Anwesenheit von ca. 0.1 Äquivalenten Lewissäure TMSOTf (bezgl. Stoffmenge des Elektrophils) durchgeführt.

$$k(20^\circ\text{C}) = 4.72 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Tabelle 7-7: Kinetische Daten der Reaktion des Elektrophils **41**-BF₄ mit dem Nucleophil Triphenylsilan ($s = 0.68$, $N = 2.06$), bei msg15 Zusatz von TMSOTf.

Nr.	$c(E^+)$ /mol l ⁻¹	$c(Nu)$ /mol l ⁻¹	$c(Nu)$ / $c(E^+)$	$k/$ L mol ⁻¹ s ⁻¹	U / %	T / °C	r
12	1.12×10^{-5}	2.39×10^{-4}	21.3	0.70	42.4	20.2	0.9957
14	1.17×10^{-5}	3.73×10^{-4}	32.0	0.69	98.7	20.3	0.9999
15	1.17×10^{-5}	3.73×10^{-4}	34.8	0.73	96.7	19.6	0.9993

Bei den Messungen 12 und 14 scheint ein Nachionisierungseffekt aufgetreten zu sein. Deshalb wurde Messung 15 mit 0.5 Äquivalenten Lewisäure TMSOTf (bezgl auf Stoffmenge des Elektrophils) durchgeführt.

$$k(20^\circ\text{C}) = 0.71 \times 10^{-1} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Tabelle 7-8: Kinetische Daten der Reaktion des Elektrophils **41**-BF₄ mit dem Nucleophil Allyltriphenylstannan (**54**) ($s = 0.90$, $N = 3.09$).

Nr.	$c(E^+)$ /mol L ⁻¹	$c(Nu)$ /mol L ⁻¹	$c(Nu)$ / $c(E^+)$	$k_{\Psi}/[\mathbf{54}]$ /L mol ⁻¹ s ⁻¹	U /%	T /°C	r
29	1.10×10^{-5}	1.28×10^{-4}	11.7	18.2	62.4	19.9	0.9995
31	1.09×10^{-5}	1.28×10^{-4}	11.7	17.6	61.7	20.0	0.9993
30	1.34×10^{-5}	3.13×10^{-4}	23.3	27.1	99.0	19.9	0.9999
27	1.31×10^{-5}	4.60×10^{-4}	35.0	32.5	96.4	19.9	0.9999
28	1.29×10^{-5}	6.76×10^{-4}	52.5	33.1	99.7	20.0	0.9990

Tabelle 7-9: Kinetische Daten der Reaktion des Elektrophils **41-OTf** (aus **49**; Ionisation mit Trimethylsilyltriflat) mit dem Nucleophil Allyltriphenylstannan (**54**) ($s = 0.90$, $N = 3.09$).

Nr.	$c(E^+)$ /mol L ⁻¹	$c(Nu)$ /mol L ⁻¹	$c(Nu)$ / $c(E^+)$	$k_{\Psi}/[54]$ / mol ⁻¹ s ⁻¹	U /%	T /°C	r
48	1.41×10^{-5}	1.43×10^{-4}	10.1	15.1	72.3	20.0	0.9995
49	1.07×10^{-5}	2.16×10^{-4}	20.3	24.1	99.2	20.1	0.9998
46	9.76×10^{-6}	2.94×10^{-4}	30.1	34.8	99.0	20.0	0.9998
44	1.11×10^{-5}	3.34×10^{-4}	30.1	34.7	96.4	20.0	0.9999
47	1.25×10^{-5}	6.31×10^{-4}	50.7	36.3	99.9	20.0	0.9985

Tabelle 7-10: Kinetische Daten der Reaktion des Elektrophils **41-OTf** (aus **49**; Ionisation mit Trimethylsilyltriflat) mit dem Nucleophil *N*-Methylpyrrol, ($s = 1.03$, $N = 5.85$) bei 20 °C.

$c(E^+)$ /mol L ⁻¹	$c(Nu)$ /mol L ⁻¹	k /L mol ⁻¹ s ⁻¹
2.53×10^{-6}	1.26×10^{-4}	4.89×10^4
2.53×10^{-6}	1.01×10^{-4}	4.92×10^4
2.53×10^{-6}	7.55×10^{-5}	5.15×10^4
2.53×10^{-6}	5.03×10^{-5}	4.86×10^4
2.53×10^{-6}	2.52×10^{-5}	4.73×10^4

$k = 4.93 \times 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$

Tabelle 7-11: Kinetische Daten der Reaktion des Elektrophils **41** (aus **49**; mit Lewisäure $\text{ZnCl}_2 \cdot \text{OEt}_2$) mit dem Dien 2,3 Dimethyl-1,3-butadien ($s = 1.0$, $N = 1.37$).

Nr.	$c(\text{E}^+)$ /mol L ⁻¹	$c(\text{Nu})$ /mol L ⁻¹	$c(\text{Nu})$ / $c(\text{E}^+)$	$k/$ L mol ⁻¹ s ⁻¹	U / %	T / °C	r
45	2.00×10^{-5}	2.44×10^{-4}	12.2	4.16×10^{-1}	59.7	20.0	0.9993
47'	1.57×10^{-5}	4.49×10^{-4}	29.2	4.09×10^{-1}	78.9	20.0	0.9998
46'	1.69×10^{-5}	1.08×10^{-3}	63.5	4.21×10^{-1}	98.4	19.9	0.9999

$k(20 \text{ °C}) = 4.16 \times 10^{-1} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$

Tabelle 7-12: Kinetische Daten der Reaktion des Elektrophils **41** (aus **49**; mit Lewisäure $\text{ZnCl}_2 \cdot \text{OEt}_2$) mit dem Dien 2-Methyl-1,3-pentadien.

Nr.	$c(\text{E}^+)$ /mol L ⁻¹	$c(\text{Nu})$ /mol L ⁻¹	$c(\text{Nu})$ / $c(\text{E}^+)$	$k/$ L mol ⁻¹ s ⁻¹	U / %	T / °C	r
126	1.35×10^{-5}	1.97×10^{-4}	14.6	41.0	81.6	20.0	0.9999
123	1.04×10^{-5}	3.03×10^{-4}	29.2	36.6	71.8	19.8	0.9997
124	1.09×10^{-5}	6.38×10^{-4}	58.4	40.5	93.0	20.0	0.9999
127	1.15×10^{-5}	8.75×10^{-4}	75.9	38.4	86.9	19.9	0.9998

$k(20 \text{ °C}) = 39.1 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$

Tabelle 7-13: Kinetische Daten der Reaktion des Elektrophils **41** (aus **49**; mit Lewisäure $\text{ZnCl}_2 \cdot \text{OEt}_2$) mit dem Dien Isopren.

Nr.	$c(\text{E}^+)$ /mol L ⁻¹	$c(\text{Nu})$ /mol L ⁻¹	$c(\text{Nu})$ / $c(\text{E}^+)$	$k/$ L mol ⁻¹ s ⁻¹	U / %	T / °C	r
129	1.02×10^{-5}	1.20×10^{-4}	11.7	1.08×10^{-1}	70.0	20.0	0.9997
130	1.65×10^{-5}	7.74×10^{-4}	46.8	1.07×10^{-1}	71.8	20.0	0.9997
128	1.09×10^{-5}	6.39×10^{-4}	58.5	1.01×10^{-1}	93.0	19.9	0.9999

$k(20 \text{ °C}) = 1.05 \times 10^{-1} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$

Tabelle 7-14: Kinetische Daten der Reaktion des Elektrophils **42** mit dem Nucleophil 2-Methylallyl-tributylstannan ($s = 0.89$, $N = 7.48$).

Nr.	$c(E^+)$ /mol L ⁻¹	$c(Nu)$ /mol L ⁻¹	$c(Nu)$ / $c(E^+)$	$k_{\Psi}/[70]$ /L mol ⁻¹ s ⁻¹	U /%	T /°C	r
59	8.23×10^{-6}	1.11×10^{-4}	13.6	0.68	95.5	20.0	0.9999
58	8.20×10^{-6}	2.42×10^{-4}	29.5	0.77	83.8	20.0	0.9999
57	9.53×10^{-6}	5.17×10^{-4}	54.2	0.87	98.6	20.4	0.9999

Geschwindigkeitsgesetz zweiter Ordnung wird nicht erfüllt.

Tabelle 7-15: Kinetische Daten der Reaktion des Elektrophils **42** mit dem Nucleophil 2-Trimethylsiloxifyuran ($s \approx 1.0$, $N = 7.22$).

Nr.	$c(E^+)$ /mol L ⁻¹	$c(Nu)$ /mol L ⁻¹	$c(Nu)$ / $c(E^+)$	$k/$ L mol ⁻¹ s ⁻¹	U / %	T / °C	r
61	5.32×10^{-6}	9.68×10^{-5}	18.2	0.79	98.1	20.1	0.9945
62	6.99×10^{-6}	2.18×10^{-4}	31.2	0.77	84.0	20.1	0.9999
60	6.57×10^{-6}	3.41×10^{-4}	51.9	0.82	84.2	20.0	0.9997

$$k(20^\circ\text{C}) = 0.79 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Tabelle 7-16: Kinetische Daten der Reaktion des Elektrophils **42** mit dem Nucleophil *N*-Morpholino-Cyclohexen ($s = 0.83$, $N = 11.4$).

Nr.	$c(E^+)$ /mol L ⁻¹	$c(Nu)$ / mol L ⁻¹	$c(Nu)$ / $c(E^+)$	$k/$ L mol ⁻¹ s ⁻¹	U / %	T / °C	r
82	5.76×10^{-6}	3.23×10^{-4}	22.3	159	79.5	-68.1	0.9995
74	5.55×10^{-6}	1.69×10^{-4}	56.3	289	87.0	-57.3	0.9976
75	5.38×10^{-6}	7.35×10^{-5}	22.5	280	76.5	-57.2	0.9986
76	5.42×10^{-6}	6.12×10^{-5}	11.3	281	80.4	-57.3	0.9998
78	5.96×10^{-6}	1.34×10^{-4}	22.5	417	80.1	-47.8	0.9958
79	6.28×10^{-6}	1.27×10^{-4}	20.3	591	87.2	-38.1	0.9948
80	4.68×10^{-6}	1.32×10^{-4}	28.2	1.03×10^3	80.9	-28.3	0.9997
81	4.64×10^{-6}	7.84×10^{-5}	16.9	1.49×10^3	75.7	-18.7	0.9999

$$k(20^\circ\text{C}) = 4.80 \times 10^3 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$H^\ddagger = 73.6 \text{ kcal mol}^{-1}, S^\ddagger = -476 \text{ cal mol}^{-1}\text{K}^{-1}$$

Tabelle 7-17: Kinetische Daten der Reaktion des Elektrophils **42** mit dem Nucleophil 1-Phenoxy-1-trimethylsiloxyethen ($s = 0.81$, $N = 8.23$).

Nr.	$c(E^+)$ /mol L ⁻¹	$c(Nu)$ / mol L ⁻¹	$c(Nu)$ / $c(E^+)$	$k/$ L mol ⁻¹ s ⁻¹	U / %	T / °C	r
66	6.09×10^{-6}	3.23×10^{-4}	53.1	1.90	81.2	20.1	0.9992
67	5.33×10^{-6}	1.69×10^{-4}	31.9	1.92	90.3	20.0	0.9994
69	6.36×10^{-6}	7.35×10^{-5}	11.5	1.99	42.7	20.0	0.9991

$$k(20^\circ\text{C}) = 1.94 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Tabelle 7-18: Kinetische Daten der Reaktion des Elektrophils **42** mit dem Nucleophil 1-Methoxy-2-trimethylsiloxy-2-methyl-propen ($s = 0.98$, $N = 9.00$).

Nr.	$c(E^+)$ /mol L ⁻¹	$c(Nu)$ / mol L ⁻¹	$c(Nu)$ / $c(E^+)$	$k/$ L mol ⁻¹ s ⁻¹	U / %	T / °C	r
53	1.14×10^{-5}	1.92×10^{-4}	16.9	109	91.2	19.3	0.9999
52	9.76×10^{-6}	3.29×10^{-4}	33.7	108	94.7	20.3	0.9999
51	9.76×10^{-6}	5.73×10^{-4}	56.2	107	78.8	20.4	0.9999

$$k(20\text{ °C}) = 108\text{ L mol}^{-1}\text{ s}^{-1}$$

Tabelle 7-19: Kinetische Daten der Reaktion des Elektrophils **42** mit dem Nucleophil trans-1-Methoxy-3-trimethylsiloxy-butadien.

Nr.	$c(E^+)$ /mol L ⁻¹	$c(Nu)$ / mol L ⁻¹	$c(Nu)$ / $c(E^+)$	$k/$ L mol ⁻¹ s ⁻¹	U / %	T / °C	r
84	6.26×10^{-6}	6.89×10^{-5}	11.0	5.32	32.9	20.0	0.9991
70	6.00×10^{-6}	1.85×10^{-4}	30.8	4.47	58.0	20.0	0.9994
64	6.90×10^{-6}	3.54×10^{-4}	51.3	5.69	73.0	20.0	0.9994

$$k(20\text{ °C}) = 5.16\text{ L mol}^{-1}\text{ s}^{-1}$$

Tabelle 7-20: Kinetische Daten der Reaktion des Elektrophils **90** mit dem Nucleophil Trimethylsilyldiazomethyn (**95**).

Nr.	$c(E^+)$ /mol L ⁻¹	$c(Nu)$ / mol L ⁻¹	$c(Nu)$ / $c(E^+)$	$k/$ L mol ⁻¹ s ⁻¹	U / %	T / °C	r
176/1	3.39×10^{-5}	3.11×10^{-3}	91.6	0.61	77.0	19.9	0.9998
176/2	3.00×10^{-5}	1.22×10^{-3}	40.7	0.71	81.5	19.9	0.9998
176/3	3.20×10^{-5}	3.26×10^{-4}	10.2	0.63	43.4	20.0	0.9999

$$k(20\text{ °C}) = 0.65\text{ L mol}^{-1}\text{ s}^{-1}$$

Tabelle 7-21: Kinetische Daten der Reaktion des Elektrophils **103** mit dem Nucleophil *n*-Propylamin in Dichlormethan.

Messung	$c(E^+)$ /mol L ⁻¹	$c(Nu)$ / mol L ⁻¹	$c(Nu)$ / $c(E^+)$	$T/^\circ\text{C}$	Umsatz / %	k / L mol ⁻¹ s ⁻¹
109	5.23×10^{-5}	5.74×10^{-4}	11.0	20.0	79	0.53
112	4.00×10^{-5}	1.09×10^{-3}	27.5	19.9	80	0.77
107	4.33×10^{-5}	1.42×10^{-3}	32.9	20.0	75	0.70
106	4.88×10^{-5}	2.14×10^{-3}	43.9	20.1	81	0.61
113	4.09×10^{-5}	4.47×10^{-3}	109	19.9	80	0.74
105	4.86×10^{-5}	2.67×10^{-3}	54.9	20.1	79	0.55
110	4.60×10^{-5}	2.52×10^{-3}	54.7	19.8	80	0.47

Tabelle 7-22: Kinetische Daten der Reaktion des Elektrophils **103** mit dem Nucleophil *n*-Propylamin in Acetonitril in Anwesenheit eines Äquivalentes *n*-Propylammoniumions.

$c(E^+)$ /mol L ⁻¹	$c(Nu)$ / mol L ⁻¹	k_{ψ} / s ⁻¹	$c(Nu)/c(E^+)$
5.63×10^{-5}	8.42×10^{-5}	7.69×10^{-5}	14.9
5.23×10^{-5}	1.67×10^{-3}	1.84×10^{-4}	31.9
5.29×10^{-5}	2.57×10^{-3}	4.33×10^{-4}	48.5
5.00×10^{-5}	4.47×10^{-3}	1.10×10^{-3}	89.3
5.77×10^{-5}	6.96×10^{-3}	3.06×10^{-3}	120.7

Tabelle 7-23: Kinetische Daten der Reaktion des Elektrophils **103** mit dem Nucleophil Pyrolidin.

Messung	$c(E^+)$ /mol L ⁻¹	$c(Nu)$ / mol L ⁻¹	$c(Nu)$ / $c(E^+)$	$T/^\circ\text{C}$	Umsatz / %	k / L mol ⁻¹ s ⁻¹
117	2.47×10^{-5}	1.48×10^{-3}	59.9	-67.8	53	50.5
118	2.63×10^{-5}	7.93×10^{-3}	30.1	-67.7	80	48.2
119	2.75×10^{-5}	3.31×10^{-3}	12.0	-66.6	74	47.4

$$\langle k \rangle = 48.7 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Tabelle 7-24: Kinetische Daten der Reaktion des Elektrophils **103** mit dem Nucleophil Kalium-p-nitrophenylpropionitril bei 20 °C.

$c(Nu)$ /mol L ⁻¹	$c(E^+)$ /mol L ⁻¹	k_{ψ} / s ⁻¹
1.57×10^{-5}	2.37×10^{-3}	9.08
1.57×10^{-5}	4.75×10^{-4}	1.98
1.57×10^{-5}	1.90×10^{-3}	7.18
1.57×10^{-5}	1.42×10^{-3}	5.53
1.57×10^{-5}	9.50×10^{-4}	3.85

Tabelle 7-25: Beobachtete Geschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung der Reaktion von *N*-Methyl-4-vinylpyridiniumtriflat **103** mit Cyclopentadien. $T = 20.0^\circ\text{C}$

Ansatz	$c(E^+)$ / mol L ⁻¹	$c(Nu)$ / mol L ⁻¹	$c(Nu)/c(E^+)$	Umsatz / %	k / L mol ⁻¹ s ⁻¹
csc224I	2.02×10^{-1}	2.96×10^{-1}	1.46	81.5	4.35×10^{-4}
csc224II	2.03×10^{-1}	2.57×10^{-1}	1.27	83.2	1.38×10^{-3}
csc224III	8.26×10^{-2}	2.71×10^{-1}	3.28	80.4	9.52×10^{-4}
csc224IV	8.23×10^{-2}	1.87×10^{-1}	2.27	80.1	9.82×10^{-4}

$$\langle k \rangle \approx 1.1 \times 10^{-3} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ (csc224I vernachlässigt)}$$

Tabelle 7-26: Beobachtete Geschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung der Reaktion von *N*-Methyl-4-vinylpyridiniumtriflat**103** mit Diazoessigester bei $T=20.0^{\circ}\text{C}$.

Ansatz	$c(\text{E}^+)$ / mol L ⁻¹	$c(\text{Nu})$ / mol L ⁻¹	Umsatz / %	k / L mol ⁻¹ s ⁻¹
csc228I	1.39×10^{-1}	2.41×10^{-1}	81.5	1.70×10^{-4}
csc228II				
csc228III				

Datensätze csc228II und csc228III sind beschädigt. Neumessung notwendig

Tabelle 7-27: Beobachtete Geschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung der Reaktion von *N*-Methyl-4-vinylpyridiniumtriflat mit Morpholinocyclohexen bei $T=20.0^{\circ}\text{C}$.

$c(\text{E}^+)$ / mol L ⁻¹	$c(\text{Nu})$ / mol L ⁻¹	k / L mol ⁻¹ s ⁻¹
1.16×10^{-1}	2.29×10^{-1}	0.81
8.74×10^{-2}	2.46×10^{-1}	0.91
1.31×10^{-1}	2.38×10^{-1}	0.79

Tabelle 7-28: Beobachtete Geschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung der Reaktion von β -Nitrostyrol mit Cyclopentadien bei $T=20.0^{\circ}\text{C}$. Parallelreaktion von Cyclopentadien zu Dicyclopentadien wurde vernachlässigt.

Ansatz	$c(\text{E}^+)$ / mol L ⁻¹	$c(\text{Nu})$ / mol L ⁻¹	Umsatz / %	k / L mol ⁻¹ s ⁻¹
csc268I	1.06×10^{-1}	2.96×10^{-1}	51.8	4.99×10^{-6}
csc268II	1.06×10^{-1}	5.87×10^{-1}	53.6	3.61×10^{-6}
csc268III	1.27×10^{-1}	5.05×10^{-1}	53.1	3.87×10^{-6}
csc268IV	1.22×10^{-1}	2.37×10^{-1}	34.6	4.41×10^{-6}
csc268V	1.21×10^{-1}	2.62×10^{-1}	26.3	4.03×10^{-6}

$\langle k \rangle \approx 4.18 \times 10^{-6} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$

7.4 Quantenchemische Berechnungen

Zur Durchführung der quantenchemischen Rechnungen wurden folgende Computer verwendet:

PIII 800 MHz, RedHat-Linux, gaussian 98A7 mit linda

Linux Cluster am Leibniz-Rechen-Zentrum

PIII 500-800 MHz, Suse Linux, gaussian 98A7

SMP4 PIIIXeon, Suse Linux, gaussian 98A7

Origin Workstation Department Chemie LMU München

Irix 4.4.1, gaussian 98A6

Eigener PC: Athlon 800 MHz, Suse Linux, gaussian 98A7

Umrechnungsfaktor 1 au = 627.51 kcal mol⁻¹

Vorgehen zur Berechnung von Übergangszuständen:

Üblicherweise wurde ein Parameter (Distanz, Winkel oder Diederwinkel) vorgegeben und alle anderen optimiert (Relaxed scan in Gaussian 98). In einzelnen Fällen erwies es sich als sinnvoll, zusätzlich eine weitere Koordinate zu fixieren; in diesen Fällen wurden Geometrien in Form einer Z-Matrix angegeben und mit der Option opt=Z-Matrix gearbeitet. Nach Erhalt einer voroptimierten Struktur (guess) wurde die Suche automatisch fortgesetzt und die gefundene Struktur durch Frequenzrechnung charakterisiert.

Bemerkungen zu Abbruchkriterien:

In den weitaus meisten Fällen wurden die Abbruchkriterien des Programms Gaussian 98 erfüllt. Im Falle einiger großer Systeme (Benzhydryl-Systeme) konnte dies nicht erreicht werden. In diesen Fällen wurde die Geometrieoptimierung nach Erreichen der voreingestellten Abbruchkriterien für die Kräfte abgebrochen und eine Frequenzrechnung durchgeführt.

Energieberechnungen wurden mit der Option SCF=tight durchgeführt.

Carbokationenstabilitäten und Elektrophilieparameter *E*

Tabelle 7-29: Berechnete heats of formation (kcal mol⁻¹ / AM1)^a von verschiedenen Benzhydrylkationen (Ar₂CH⁺) und Diarylethanen (Ar₂CHCH₃)

Ar ₂ CH ⁺	$\Delta H_f^0(\text{Ar}_2\text{CH}^+)$	$\Delta H_f^0(\text{Ar}_2\text{CHCH}_3)$
Ph ₂ CH ⁺	232.08426	39.4326029
tol(Ph)CH ⁺	221.832127	31.7816872
(tol) ₂ CH ⁺	211.864319	24.1291400
ani(Ph)CH ⁺	187.832568	1.5568523
ani(tol)CH ⁺	178.268437	-6.0997737
(ani) ₂ CH ⁺	145.346941	-36.3120584
(fur) ₂ CH ⁺	153.647643	-28.1577542
(mfa) ₂ CH ⁺	-85.8144398	-264.0007361
(dma) ₂ CH ⁺	223.562109	57.4262011
(jul) ₂ CH ⁺	182.263354	20.7967482
(lil) ₂ CH ⁺	217.599258	52.3534731

^a $\Delta H_f^0(\text{CH}_3^-) = 57.7 \text{ kcal / mol}$

Tabelle 7-30: Totalenergien E_{tot} (a.u.) und Nullpunktsschwingungsenergien (kcal mol⁻¹) der Diarylcarbenium-Ionen und der entsprechenden 1,1-Diarylethane ΔE_0 (Gl. 8) (kcal mol⁻¹) (B3LYP/6-31G(d,p))

	E_{tot} (Ar ₂ CH ⁺)	ZPE (Ar ₂ CH ⁺)	E_{tot} (Ar ₂ CHCH ₃)	ZPE (Ar ₂ CHCH ₃)	ΔE_0 (Gl. 8) ^a
Ar ₂ CH ⁺	(Ar ₂ CH ⁺)	(Ar ₂ CH ⁺)	(Ar ₂ CHCH ₃)	(Ar ₂ CHCH ₃)	
(pcp) ₂ CH ⁺	-1420.954059	113.155	-1461.137604	137.397	-236.4
Ph ₂ CH ⁺	-501.7711045	125.326	-541.9483128	149.528	-232.5
tol(Ph)CH ⁺	-541.0983788	142.393	-581.2688332	166.652	-228.2
tol ₂ CH ⁺	-580.4250766	159.544	-620.5893594	183.803	-224.3
ani(Ph)CH ⁺	-616.3129847	145.923	-656.473035	169.886	-221.9
ani(tol)CH ⁺	-655.6388507	163.043	-695.793403	187.122	-218.5
(ani) ₂ CH ⁺	-730.8513487	166.513	-770.997937	190.414	-213.5
(fur) ₂ CH ⁺	-807.0798106	175.537	-847.221718	199.508	-210.5
(mfa) ₂ CH ⁺	-1443.836269	225.033	-1483.967807	248.419	-204.6
(dma) ₂ CH ⁺	-769.7762317	217.666	-809.8934242	241.060	-195.6
(jul) ₂ CH ⁺	-1079.522271	309.906	-1119.625641	332.540	-187.7
(lil) ₂ CH ⁺	-1000.876648	272.570	-1040.97813	295.942	-185.9

^a $E_{\text{tot}}(\text{CH}_3^-) = -39.796028$ a.u., $ZPE((\text{CH}_3^-)) = 17.5$ kcal mol⁻¹

Tabelle 7-31: Totalenergien (a.u.) und Nullpunktsschwingungsenergien (kcal mol⁻¹) einiger Diarylmethane und 1,1-Diarylmethanole: ΔE_0 (Gl. 11, 12) (kcal mol⁻¹) auf B3LYP/6-31G(d,p) Niveau.

Ar	E_{tot} (Ar ₂ CH ₂)	ZPE (Ar ₂ CH ₂)	ΔE_0 (Gl. 11) ^a	E_{tot} (Ar ₂ CHOH)	ZPE (Ar ₂ CHOH)	ΔE_0 (Gl. 12) ^b
Ph	-502.634012	131.778	-245.2	-577.8446188	134.607	-214.2
tol	-581.27504	166.001	-237.1	-656.4859277	168.926	-205.6
ani	-731.68358	172.639	-226.3	-806.8950248	175.478	-195.2
mfa	-1444.6534	230.649	-217.4	-1519.864848	233.521	-186.2
dma	-770.57919	223.472	-208.3	-845.7912445	226.204	-177.6

^a $E_{\text{tot}}(\text{H}^-) = -0.4618167$ a.u.

^b $E_{\text{tot}}(\text{OH}^-) = -75.726924$ a.u., $ZPE(\text{OH}^-) = 5.400$ kcal mol⁻¹

Tabelle 7-32: Totalenergien (a.u.) (B3LYP/6-311++G(3df,2pd))/B3LYP/6-31G(d,p) und Nullpunktsschwingungsenergien (kcal mol⁻¹) (B3LYP/6-31G(d,p)) einiger Carbeniumionen R⁺ und der Produkte dieser Carbeniumionen mit CH₃⁻: R-CH₃.

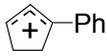
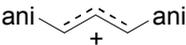
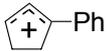
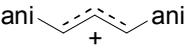
R ⁺	E_{tot}	ZPE	E_{tot}	ZPE
	(R ⁺)	(R ⁺)	(R-CH ₃)	(R-CH ₃)
	/ a.u.	/ kcal mol ⁻¹	/ a.u.	/ kcal mol ⁻¹
Ph ₂ CH ⁺	-501.9081629	125.3262972	-542.1053662	149.5281029
tol ₂ CH ⁺	-580.5826829	159.5444175	-620.7658597	183.8026991
(ani) ₂ CH ⁺	-731.0702218	166.5129161	-771.2361189	190.4141444
(dma) ₂ CH ⁺	-769.9939334	217.6662762	-810.1304245	241.059849
(ani)MeCH ⁺	-424.6826087	111.9615892	-464.8774780	136.5788065
(tol)MeCH ⁺	-349.4338488	108.1996668	-389.6424084	133.2969292
PhMeCH ⁺	-310.0934253	91.1257472	-350.3122543	116.1602586
(ani)(MeO)CH ⁺	-499.9370297	115.3394756	-540.1096247	139.3342029
(tol)(MeO)CH ⁺	-424.6917296	111.759531	-464.8745146	136.0077724
Ph(MeO)CH ⁺	-385.3535866	94.72388952	-425.5443158	118.8886721
	-425.6692363	117.3173871	-465.8565788	142.0500662
	-808.5158507	187.4761426	-848.6655805	211.1451923
Tropylium	-270.7609115	74.7753466	-310.9306039	98.1864897
CH ₂ =NMe ₂	-290.4695538	111.4395009	-330.6453516	135.1800867

Tabelle 7-33: ΔE_0 (Gl. 8) (kcal mol^{-1}) auf B3LYP/6-311++G(3df,2pd)//B3LYP/6-31G(d,p) Niveau und experimentelle E -Parameter einiger Carbeniumionen.

R^+	$\Delta E_0(\text{Gl. 8})^a$	
	/ kcal mol^{-1}	E_{exp}
Ph_2CH^+	-207.0	5.90
tol_2CH^+	-198.1	3.63
$(\text{ani})_2\text{CH}^+$	-187.6	0.00
$(\text{dma})_2\text{CH}^+$	-169.9	-7.02
$(\text{ani})\text{MeCH}^+$	-205.1	4.50
$(\text{tol})\text{MeCH}^+$	-213.2	7.30
PhMeCH^+	-219.7	9.00
$(\text{ani})(\text{MeO})\text{CH}^+$	-191.7	0.45
$(\text{tol})(\text{MeO})\text{CH}^+$	-197.9	2.04
$\text{Ph}(\text{MeO})\text{CH}^+$	-203.0	3.26
	-200.3	2.92
	-177.7	-1.60
Tropylium	-190.5	-3.72
$\text{CH}_2=\text{NMe}_2$	-194.0	-6.70

^a $E_{\text{tot}}(\text{CH}_3^-) = -39.8566382 \text{ a.u.}$, $ZPE((\text{CH}_3^-)) = 17.5 \text{ kcal mol}^{-1}$

Tabelle 7-34: Totalenergie einiger verzerrter Carbeniumionen R^+ und des verzerrten Methylanions auf B3LYP/6-311++G(3df,2pd)//B3LYP/6-31G(d,p) bzw. B3LYP/6-311++G(3df,2pd)massage//B3LYP/6-31G(d,p)-Niveau; $E(A)_{AC}$ = Energie des deformierten Anions mit zusätzlichen Basisfunktionen an Atompositionen des "kationischen" Restes (massage keyword). $E(C)_{AC}$ = Energie des deformierten Carbeniumions mit zusätzlichen Basisfunktionen an Atompositionen des "anionischen" Restes (massage keyword). $E(A)_A$ = Energie des deformierten Anions mit normalen Basisfunktionen. $E(C)_C$ = Energie des deformierten Carbeniumions mit normalen Basisfunktionen. Geometrien aus den optimierten Strukturen $R-CH_3$. $\Delta E_{CP} = E(A)_{AC} + E(C)_{AC} - E(A)_A - E(C)_C$ in kcal mol⁻¹.

R^+	$E(A)_{AC}$ (CH_3^-) / a.u.	$E(C)_{AC}$ (R^+) / a.u.	$E(A)_A$ (CH_3^-) / a.u.	$E(C)_C$ (R^+) / a.u.	ΔE_{CP} / kcal mol ⁻¹
Ph_2CH^+	-39.8626080	-501.8187532	-39.8600956	-501.8183398	-1.8
tol_2CH^+	-39.8626725	-580.4908834	-39.8600973	-580.4904687	-1.9
$(ani)_2CH^+$	-39.8627086	-730.9729950	-39.8600993	-730.9725841	-1.9
$(ani)MeCH^+$	-39.8625420	-424.6065503	-39.8601102	-424.6062084	-1.7
$(tol)MeCH^+$	-39.8624548	-349.3609582	-39.8601109	-349.3606122	-1.7
$PhMeCH^+$	-39.8624135	-310.0213947	-39.8601101	-310.0210410	-1.7
$(ani)(MeO)CH^+$	-39.8625937	-499.8614197	-39.8601376	-499.8609407	-1.8
$(tol)(MeO)CH^+$	-39.8625638	-424.6175159	-39.8601363	-424.6170293	-1.8
$Ph(MeO)CH^+$	-39.8624981	-385.2787543	-39.8601356	-385.2782346	-1.8

Berechnungen der Reaktion des 1,1-Dimethylallylkations mit *s-cis*-Butadien

Tabelle 7-35: Strukturen der linearen Annäherung (relaxed scan) von 1,1-Dimethylallylkation und *s-cis*-Butadien auf B3LYP/6-31G(d,p)-Niveau. Fixierter Atomabstand in Å.

a / Å	E_{tot} / a.u.	E_0 / a.u.	H / a.u.	G / a.u.
1.6625	-351.6909212	-351.475817	-351.463371	-351.513938
1.7625	-351.689776			
1.8625	-351.687499			
1.9625	-351.685174			
2.0625	-351.683249	-351.470187	-351.457656	-351.509046
2.1625	-351.681789	-351.469038		
2.2625	-351.680696			
2.3625	-351.679789	-351.467655	-351.454755	-351.507955
2.4625	-351.678972			
2.5125	-351.6785597	-351.466883	-351.453818	-351.507687
2.5625	-351.678162	-351.466435	-351.452559	-351.508464
2.6125	-351.6777484	-351.466138	-351.452228	-351.508318
2.6625	-351.677324	-351.465832	-351.451881	-351.508158
2.7125	-351.6768895	-351.46552	-351.451519	-351.508048
2.8125	-351.675995	-351.464877	-351.450751	-351.507856
2.9625	-351.67463			
3.1125	-351.673269	-351.462746	-351.449257	-351.504252
3.2625	-351.671983	-351.461624	-351.448044	-351.503259

Tabelle 7-36: Werte von E_{tot} , E_0 , H und G von 1,1-Dimethylallylkation und *s-cis*-Butadien auf B3LYP/6-31G(d,p)-Niveau.

	E_{tot} / a.u.	E_0 / a.u.	H / a.u.	G / a.u.
1,1-				
Dimethylallylkation	-195.6620134	-195.537922	-195.530287	-195.567781
<i>s-cis</i> -Butadien	-155.9960511	-155.910868	-155.905221	-155.937565

Tabelle 7-37: Werte von E_{tot} , E_0 , H und G der Strukturen der linearen Annäherung (relaxed scan) von 1,1-Dimethylallylkation und *s-cis*-Butadien auf B3LYP/6-311++G(3df,2pd)//B3LYP/6-311G(d,p)-Niveau. Fixierter Atomabstand in Å.

a / Å	E_{tot} / a.u.	E_0 / a.u.	H / a.u.	G / a.u.
1.76541	-351.7863147	-351.5730227	-351.5603322	-351.6113572
1.86541	-351.7843106	-351.5719036	-351.5595803	-351.6099993
1.96541	-351.7823357	-351.5702217	-351.5597259	-351.6087659
2.06541	-351.7807947	-351.5690127	-351.5564199	-351.6080979
2.16541	-351.7797402	-351.5682862	-351.5555607	-351.6079637
2.26541	-351.7790554	-351.5678634	-351.555039	-351.60777
2.36541	-351.7785591	-351.5677261	-351.5547351	-351.6089021
2.46541	-351.7781283	-351.5672833	-351.553516	-351.608793
2.56541	-351.7776817	-351.5670407	-351.5532474	-351.6082614
2.66541	-351.7771829	-351.5667889	-351.552912	-351.608273
2.76541	-351.776627	-351.566481	-351.5524934	-351.6085054
2.86541	-351.7760244	-351.5661264	-351.5520175	-351.6085655
2.96541	-351.775377	-351.565714	-351.5514818	-351.6088438

Tabelle 7-38: Werte von E_{tot} , E_0 , H und G von 1,1-Dimethylallylkation und *s-cis*-Butadien auf B3LYP/6-311++G(3df,2pd)//B3LYP/6-311G(d,p)-Niveau.

	E_{tot} / a.u.	E_0 / a.u.	H / a.u.	G / a.u.
1,1-				
Dimethylallylkation	-195.714622	-195.591242	-195.5836045	-195.6211015
<i>s-cis</i> -Butadien	-156.0476996	-155.9630076	-155.9573668	-155.9896818

Tabelle 7-39: Werte von E_{tot} , E_0 , H und G der Strukturen der *exo*-Annäherung (relaxed scan) von 1,1-Dimethylallylkation und *s-cis*-Butadien auf B3LYP/6-311++G(3df,2pd)//B3LYP/6-311G(d,p)-Niveau. Fixierter Atomabstand in Å.

a / Å	E_{tot} / a.u.	E_0 / a.u.	H / a.u.	G / a.u.
2.06541	-351.7821362	-351.5699392	-351.5576972	-351.6073182
2.16541	-351.7808412	-351.5690182	-351.5566162	-351.6067482
2.26541	-351.7799745	-351.5685335	-351.5559755	-351.6066175
2.36541	-351.7793526	-351.5682836	-351.5555686	-351.6067776
2.46541	-351.7788398	-351.5679848	-351.5551868	-351.6064988
2.56541	-351.7783909	-351.5676059	-351.5548149	-351.6057219
2.66541	-351.7779374	-351.5672104	-351.5535274	-351.6070584
2.76541	-351.7774241	-351.5669941	-351.5531681	-351.6075601
2.86541	-351.776886	-351.566561	-351.552717	-351.6067460
2.96541	-351.7763849	-351.5661639	-351.5522779	-351.6064449

Tabelle 7-40: Werte von E_{tot} , E_0 , H und G der Strukturen der *endo*-Annäherung (relaxed scan) von 1,1-Dimethylallylkation und *s-cis*-Butadien auf B3LYP/6-311++G(3df,2pd)//B3LYP/6-311G(d,p)-Niveau. Fixierter Atomabstand in Å.

a	E_{tot}	E_0	H	G
/ Å	/ a.u.	/ a.u.	/ a.u.	/ a.u.
1.96541	-351.7863726	-351.544989	-351.5615902	-351.6087972
2.06541	-351.7841486	-351.542952	-351.559585	-351.607288
2.16541	-351.782719	-351.541782	-351.5583869	-351.6067019
2.26541	-351.7818604	-351.541185	-351.5577437	-351.6066177
2.36541	-351.7812963	-351.540864	-351.557364	-351.606707
2.46541	-351.7808394	-351.540565	-351.5570432	-351.6065832
2.56541	-351.7803919	-351.540114	-351.5557631	-351.6076721
2.66541	-351.7798988	-351.5397	-351.5553706	-351.6070396
2.76541	-351.7793574	-351.539266	-351.5549264	-351.6066444
2.86541	-351.77876	-351.538815	-351.554418	-351.60652
2.96541	-351.778132	-351.538353	-351.55387	-351.606787

Stationäre Punkte der Reaktion des 1,1,3-Trimethylallylkations mit 1,3-Butadien

Tabelle 7-41: E_{tot} (B3LYP/6-311++G(3df,2pd))// B3LYP/6-311G(d,p), E_0 (B3LYP/6-311++G(3df,2pd))// B3LYP/6-311G(d,p), der stationären Punkte der Reaktion des 1,1,(*E*)-3-Trimethylallylkations mit 1,3-Butadiens.

	E_{tot} / a.u.	E_0 / a.u.
Reaktanten		
+ 1,1,(<i>E</i>)-3-Trimethylallylkation	-235.063761	-234.912378
<i>s-trans</i> -Butadien	-156.0476996	-155.9630076
<i>s-cis</i> -Butadien	-156.0533968	-155.9685968
π -Komplexe		
π - lin-E	-391.1195074	-390.8818274
π - lin-Z	-391.1172991	-390.8799031
π - exo	-391.1149688	-390.8775178
π - endo	-391.1191717	-390.8807637
Übergangsstrukturen		
TS-lin-Z1	-391.1135629	-390.8736679
TS-lin-Z2	-391.1132055	-390.8735655
TS-exo	-391.1149688	-390.8750438
TS-endo	-391.1159964	-390.8757844
TS-lin-E	-391.1195683	-390.8799513
Produkte		
P-cyc	-391.1422564	-390.8983804
P-lin-Z1	-391.1155482	-390.8741192
P-lin-Z2	-391.1159639	-390.8744299
P-lin-E	-391.1217947	-390.8804477

Tabelle 7-42: H (B3LYP/6-311++G(3df,2pd))// B3LYP/6-311G(d,p), G (B3LYP/6-311++G(3df,2pd))// B3LYP/6-311G(d,p), der stationären Punkte der Reaktion des 1,1,(*E*)-3-Trimethylallylkations mit 1,3-Butadiens bei 298 K.

	H / a.u.	G / a.u.
Reaktanten		
+ 1,1,(<i>E</i>)-3-Trimethylallylkation	-234.903242	-234.944418
<i>s-trans</i> -Butadien	-155.9573666	-155.9896816
<i>s-cis</i> -Butadien	-155.9639468	-155.9950408
π -Komplexe		
π - lin-E	-390.8662944	-390.9250754
π - lin-Z	-390.8641241	-390.9244941
π - exo	-390.8616778	-390.9214378
π - endo	-390.8655647	-390.9218597
Übergangsstrukturen		
TS-lin-Z1	-390.8597439	-390.9137489
TS-lin-Z2	-390.8595405	-390.9143365
TS-exo	-390.8612478	-390.9141348
TS-endo	-390.8622524	-390.9138164
TS-lin-E	-390.8659543	-390.9203453
Produkte		
P-cyc	-390.8859464	-390.9350414
P-lin-Z1	-390.8601392	-390.9138852
P-lin-Z2	-390.8604099	-390.9148479
P-lin-E	-390.8664187	-390.9202527

Tabelle 7-43: E_{tot} , E_0 , H , G des Kations **41** auf B3LYP/6-31G(d,p)-Niveau. Unterschiedliche Konformere bezüglich der CO-Bindung sind mit *up, *mid, *do benannt.

file-Name	E_{tot} / a.u.	E_0 / a.u.	H / a.u.	G / a.u.
aniC3H3up.log	-808.2737712	-807.97501	-807.956637	-808.021771
aniC3H3mid.log	-808.022363	-807.975505	-807.957213	-808.022363
aniC3H3do.log	-808.27487	-807.976026	-807.957667	-808.022666

Tabelle 7-44: E_{tot} , E_0 , H , G von *s-cis*-2,3-Dimethyl-1,3-butadien (**dime**) und *s-cis*-2-Methyl-1,3-butadien (**isop**) auf B3LYP/6-31G(d,p)-Niveau.

file-Name	E_{tot} / a.u.	E_0 / a.u.	H / a.u.	G / a.u.
dime	-234.6343397	-234.492648	-234.485359	-234.521999
isop	-195.3166916	-195.203624	-195.19739	-195.231619

Tabelle 7-45: E_{tot} , E_0 , H , G der Übergangsstrukturen (*exo* = 13diani_dime_exo_do und *endo* = 13diani_dime_endo_do) mit *s-cis*-2,3-Dimethyl-1,3-butadien auf B3LYP/6-31G(d,p)-Niveau.

file-Name	E_{tot} / a.u.	E_0 / a.u.	H / a.u.	G / a.u.
13diani_dime_exo_do	-1042.891848	-1042.450348	-1042.423964	-1042.508393
13diani_dime_endo_do	-1042.892816	-1042.451091	-1042.424812	-1042.50842

Tabelle 7-46: E_{tot} , E_0 , H , G der Übergangsstrukturen ($exo = *_exo_*$ und $endo = *_endo_*$) mit *s-cis*-2-Methyl-1,3-butadien auf B3LYP/6-31G(d,p)-Niveau. Konformere bezüglich der CO-Bindung sind mit *_up, *_mid1, *_mid2, *_do benannt.

file-Name	E_{tot} / a.u.	E_0 / a.u.	H / a.u.	G / a.u.
13diani_isop_exo_up	-1003.571282	-1003.158019	-1003.133019	-1003.214229
13diani_isop_exo_mid1	-1003.572048	-1003.158686	-1003.133735	-1003.21467
13diani_isop_exo_mid2	-1003.571638	-1003.158396	-1003.133381	-1003.21443
13diani_isop_exo_do	-1003.572284	-1003.158785	-1003.133871	-1003.214424
13diani_isop_endo_do	-1003.572832	-1003.159302	-1003.134383	-1003.215037

Tabelle 7-47: E_{tot} , E_0 , H , G des Produkts der Diels-Alder-Reaktion des Kations **41** mit *s-cis*-2,3-Dimethyl-1,3-butadien auf B3LYP/6-31G(d,p)-Niveau.

file-Name	E_{tot} / a.u.	E_0 / a.u.	H / a.u.	G / a.u.
13diani_dime_pro	-1042.93088	-1042.484525	-1042.459018	-1042.54124

Stationäre Punkte der Reaktion des *N*-Methyl-4-vinylpyridinium-Ions mit Cyclopentadien

Tabelle 7-48: E_{tot} , E_0 , H , G (B3LYP/6-311++G(3df,2pd)// B3LYP/6-311G(d,p), der stationären Punkte der Reaktion des *N*-Methyl-4-vinyl-pyridinium-Ions mit Cyclopentadien.

	E_{tot} / a.u.	E_0 / a.u.	H / a.u.	G / a.u.
<i>N</i> -methyl-4- vinylpyridinium-Ion	-365.500572	-365.3372476	-365.3277396	-365.3716426
Cyclopentadien	-194.170804	-194.0781033	-194.0730103	-194.1047033
TS- <i>endo</i>	-559.657839	-559.3991829	-559.3855859	-559.4391269
TS- <i>exo</i>	-559.656114	-559.3974696	-559.3838246	-559.4377846
TS- <i>lin</i>	-559.651750	-559.393586	-559.3797690	-559.434471
Pro- <i>endo</i>	-559.69322	-559.4290845	-559.4166485	-559.4675235
Pro- <i>exo</i>	-559.69092	-559.4269282	-559.4144042	-559.4658312
Pro- <i>lin</i>	-559.651750	-559.392465	-559.2641000	-559.433128

Röntgenstrukturdaten zu den Verbindungen **64**, **80**, **81**, **106** und **42**.

Tabelle 7-49: Kristallstrukturdaten und Strukturverfeinerung von **64**, **80** und **81**

	64	80	81
Empirische Formel	C24 H30 O3	C27 H30 N2 O2	C24 H32 N2 O2
Molekulargewicht	366.48	414.53	380.52
Temperatur	293(2) K	293(2) K	293(2) K
Wellenlänge (Å)	0.71073	0.71073	0.71073 Å
Kristallsystem	triklin	monoklini	orthorhombisch
Raumgruppe	P-1	C2/c	P212121
Elementarzelle (Å) a =	9.904(2)	22.113(9)	6.140(2).
b =	10.632(2)	6.017(2)	17.905(7)
c =	11.065(2)	36.21(2)	19.847(8)
α =	106.31(2)	90	90.00(3)
β =	91.80(2)	103.63	90.00(4)
γ =	111.24(2)	90	90.00(3)
Volumen (Å ³)	1030.7(3) Å ³	4682(3)	2182.0(13) Å ³
Z	2	8	4
berechnete Dichte	1.181 Mg/m ³	1.176 Mg/m ³	1.158 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	0.076 mm ⁻¹	0.074 mm ⁻¹	0.073 mm ⁻¹
F(000)	396	1776	824
Kristallgröße	0.53 × 0.43 × 0.23 mm	0.53 × 0.33 × 0.03 mm	0.50 × 0.40 × 0.30 mm
θ (min / max)	2.41 ... 23.97	3.32 ... 18.82	3.28 ... 23.98
Index Bereich	-10 ≤ h ≤ 11, - 12 ≤ k ≤ 0 -12 ≤ l ≤ 12	-19 ≤ h ≤ 20 -5 ≤ k ≤ 0 -32 ≤ l ≤ 0	0 ≤ h ≤ 7 0 ≤ k ≤ 20 0 ≤ l ≤ 22
Gesamtzahl der Reflexe	3422	1882	1987
unabhängige Reflexe	3224 [R(int) = 0.0122]	1836 [R(int) = 0.0331]	1985 [R(int) = 0.0354]
Data / restraints / parameters	3224 / 0 / 247	1836 / 0 / 284	1985 / 0 / 260
Goodness-of-fit on F ²	1.081	1.206	1.008
Endgültige R Indizes [I > 2σ (I)]			
R1	0.0399	0.0809	0.0465
wR2	0.0942	0.1407	0.1115
R-Indizes (aller Daten)			
R1	0.0577	0.1402	0.0716
wR2	0.1056	0.1643	0.1294

Tabelle 7-50: Kristallstrukturdaten und Strukturverfeinerung von **106** und **42**

	106	42
Empirische Formel	C13H16N SO3 CF3	C19H23BF4
Molekulargewicht		366.2
Temperatur	293 (2)	293 (2) K
Wellenlänge (Å)	0.71073	0.71073
Kristallsystem	Orthorhombisch P	Orthorhombisch
Raumgruppe		P212121
Elementarzelle (Å) a =	27.514 (2)	7.7147(13)
b =	6.4085 (6)	12.9963(12)
c =	8.8294 (6)	18.830(6)
α =	90.0	90.0
β =	90.0	90.0
γ =	90.0	90.0
Volumen (Å ³)	1556.8	1888.0(7)
Z	4	4
berechnete Dichte		1.288Mg/m ³
Absorptionskoeffizient		
F(000)	696	768
Kristallgröße		0.57 × 0.37 × 0.3
θ (min / max)	2.7 ... 23.8	2.16 ... 23.96
Index Bereich		-8<=h<=0 -14<=k<=0 21<=l<=21
Gesamtzahl der Reflexe		3331
unabhängige Reflexe		2954
Data / restraints / parameters		
Goodness-of-fit on F ²		
Endgültige R Indizes [I>2 σ (I)]		
R1		0.0462
wR2		0.1204
R-Indizes (aller Daten)		
R1		0.0606
wR2		0.1483

8 Literaturverzeichnis

- [1] H. Mayr, T. Bug, M. F. Gotta, N. Hering, B. Irrgang, B. Jancker, B. Kempf, R. Loos, A. R. Ofial, R. Remennikov, H. Schimmel; *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 9500-9512.
- [2] In dieser Arbeit wird mit *s-cis*-Butadien das gauche Konformer bezeichnet; siehe I. L. Alberts, H. F. Schaeffer(III); *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *161*, 375-382.
- [3] J. Sauer, R. Sustmann; *Angew. Chem.* **1980**, *92*, 773-868. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1980**, *19*, 779.
- [4] W. Oppolzer, *Comprehensive Organic Synthesis*. Oxford, **1991**.
- [5] K. N. Houk, J. Gonzalez, Y. Li; *Acc. Chem. Res.* **1995**, *28*, 81-90.
- [6] R. B. Woodward, R. Hoffmann; *Angew. Chem.* **1969**, *81*, 797.
- [7] K. N. Houk; *Acc. Chem. Res.* **1975**, *8*, 361-369.
- [8] K. Fukui; *Acc. Chem. Res.* **1971**, *4*, 57-64.
- [9] I. Fleming, *Frontier Orbitals and Organic Chemical Reactions*, I. Fleming, Editor. Wiley, New York, **1976**.
- [10] S. Glasstone, K. J. Laidler, H. M. Eyring, *The Theory of Rate Processes*. New York, **1941**.
- [11] M. J. S. Dewar; *Tetrahedron Lett.* **1959**, *4*, 16-18.
- [12] M. J. S. Dewar, A. B. Pierini; *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 203-208.
- [13] R. A. Hancock, J. B. Frank Wood; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1988**, 351-353.
- [14] J. J. Gajewski, K. B. Peterson, J. R. Kagel, Y. C. Huang; *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 9078-9081.
- [15] R. v. Eldik, T. Asano, W. J. L. Noble; *Chem. Rev.* **1978**, *89*, 549-688.
- [16] R. A. Firestone, G. M. Smith; *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 1089-1094.
- [17] K. A. Swiss, R. A. Firestone; *J. Phys. Chem. A.* **2000**, *104*, 3057-3063.
- [18] A. Drljaca, C. D. Hubbard, R. v. Eldik, T. Asano, M. v. Basilevsky, W. J. L. Noble; *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 2167-2289.
- [19] M. K. Diedrich, F.-G. Klärner; *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 6212-6218.

-
- [20] F. Jensen, *Introduction to Computational Chemistry*. Wiley, New York, **1999**.
- [21] T. M. Klapötke, A. Schulz, R. D. Harcourt, *Quantum Chemical Methods in Main-Group Chemistry*, J. Wiley, Editor. **1998**.
- [22] R. G. Parr, W. Yang, *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*. Oxford University Press, **1989**.
- [23] A. D. Becke; *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 1372-1377.
- [24] A. D. Becke; *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648-5652.
- [25] B. R. Beno, S. Wilsey, K. N. Houk; *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 4816-4826.
- [26] D. A. Singleton, S. R. Merrigan, J. Liu, K. N. Houk; *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 3385-3386.
- [27] A. J. DelMonte, J. Haller, K. N. Houk, K. B. Sharpless, D. A. Singleton, T. Strassner, A. A. Thomas; *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 9907-9908.
- [28] A. E. Keating, S. R. Merrigan, D. A. Singleton, K. N. Houk; *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 3933-3938.
- [29] M. P. Meyer, A. J. DelMonte, D. A. Singleton; *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 10865-10874.
- [30] B. A. Horn, J. L. Herek, A. H. Zewail; *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 8755-8756.
- [31] S. Wilsey, K. N. Houk, A. H. Zewail; *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 5772-5786.
- [32] K. Fukui; *Angew. Chem.* **1982**, *94*, 852-861. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**, *21*, 801.
- [33] K. N. Houk, R. W. Strozier; *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 4094-4096.
- [34] P. G. Gassman, D. B. Gorman; *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 8624-8626.
- [35] P. G. Gassman, D. A. Singleton; *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 7993-7994.
- [36] D. J. Bellville, D. D. Wirth, N. L. Bauld; *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 718-720.
- [37] D. J. Bellville, N. L. Bauld; *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 2665-2667.
- [38] N. L. Bauld, D. J. Bellville; *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 2378-2382.

-
- [39] A. Escher, B. Übersax, M. Neuenschwander; *Chimia* **1981**, *35*, 251-253.
- [40] H. M. R. Hoffmann, H. Vathke-Ernst; *Chem. Ber.* **1981**, *114*, 1182-1186.
- [41] R. J. Giguere, G. v. Ilseemann, H. M. R. Hoffmann; *J. Org. Chem.* **1982**, *47*, 4948-4954.
- [42] P. G. Gassman, D. A. Singleton; *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 3075-3076.
- [43] P. G. Gassman, D. B. Gorman; *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 8623-8624.
- [44] H. Mayr, M. Patz; *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 990-1010. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 938-955.
- [45] H. Mayr, O. Kuhn, M. F. Gotta, M. Patz; *J. Phys. Org. Chem* **1998**, *11*, 642-654.
- [46] H. Mayr, M. Patz, M. F. Gotta, A. R. Ofial; *Pure Appl. Chem* **1998**, *70*, 1993-2000.
- [47] H. Mayr, J. Henninger; *Eur. J. Org. Chem.* **1998**, 1919-1922.
- [48] H. Mayr, M. Hartnagel; *Liebigs Ann.* **1996**, 2015-2018.
- [49] C. Fichtner, H. Mayr; *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **2002**.
- [50] H. Mayr, A. R. Ofial, J. Sauer, B. Schmied; *Eur. J. Org. Chem.* **2000**, 2013-2020.
- [51] T. Siegmund, *Dissertation*, Ludwig-Maximilians-Universität München, **1999**.
- [52] A. G. Baboul, L. A. Curtiss, P. C. Redfern, K. Raghavachari; *J. Phys. Chem.* **1999**, *110*, 7650-7657.
- [53] J. J. A. Montgomery, M. J. Frisch, J. W. Ochterski, G. A. Petersson; *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 2822-2827.
- [54] D. G. Truhlar, W. L. Hase, J. T. Hynes; *J. Phys. Chem.* **1983**, *87*, 2664-2682.
- [55] S. G. W. J. F. Blake, W. L. Jorgensen; *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 1919-1920.
- [56] M. S. Gordon, D. G. Truhlar; *Science* **1990**, *249*, 491-498.
- [57] R. G. Parr, L. v. Sventpaly, S. Liu; *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 1922-1924.
- [58] R. Lucius, R. Loos, H. Mayr; *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 98-102. *Angew.*

Chemie. Int. Ed. Engl. **2002**, *41*, 91-95.

- [59] M. J. S. Dewar, R. C. Dougherty, *The PMO Theory of Organic Chemistry*. Plenum Press, New York, **1975**.
- [60] J. E. Leffler, E. Grunwald, *Rates and Equilibria of Organic Reactions*, Wiley, Editor. Wiley, New York, **1963**.
- [61] G. M. Böttger, R. Fröhlich, E.-U. Würthwein; *Eur. J. Org. Chem.* **2000**, 1589-1593.
- [62] Gaussian 98 (Revision A 6-7): M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. J. A. Montgomery, R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, A. G. Baboul, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, J. A. Pople; *Gaussian, Inc., Pittsburgh PA 1998*.
- [63] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr; *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785-789.
- [64] P. C. Hariharan, J. A. Pople; *Theo. Chem. Acta* **1973**, *28*, 213-222.
- [65] C. Schade, H. Mayr; *Tetrahedron* **1988**, *44*, 5761-5769.
- [66] N. C. Deno, A. Schriesheim; *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 3051-3054.
- [67] F. B. v. Duijneveldt, J. G. C. M. v. D.-v. d. Rijdt, J. H. v. Lenthe; *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 1873-1885.
- [68] J. W. Ochterski; <http://www.gaussian.com/thermo.htm> **2000**.
- [69] H. Mayr; *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1415-1428. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 1371-1384.
- [70] C. Schade, H. Mayr, E. Arnett; *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 567-571.
- [71] C. Schade, H. Mayr; *Tetrahedron* **1988**, *44*, 5761-5770.
- [72] E. Arnett; *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 2889-2895.
- [73] R. A. Marcus; *J. Phys. Chem.* **1968**, *72*, 891-899.
- [74] A. O. Cohen, R. A. Marcus; *J. Phys. Chem.* **1968**, *72*, 4269-4256.

-
- [75] R. A. Marcus; *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 7223-7225.
- [76] H. Yamataka, S. Nagase; *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 3232-3238.
- [77] H. Mayr, G. Lang, A. R. Ofial; *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 4076-4083.
- [78] E.-U. Würthwein, G. Lang, L. H. Schappele, H. Mayr; *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *124*, 4084-4092.
- [79] H. Klein, *Dissertation*, Universität Erlangen-Nürnberg, **1982**.
- [80] H. M. R. Hoffmann, H. Vathke-Ernst; *Chem. Ber.* **1981**, *114*, 2208-2216.
- [81] H. Vathke-Ernst, H. M. R. Hoffmann; *Chem. Ber.* **1981**, *114*, 1464-1475.
- [82] V. F. Lavrushin, L. M. Grin, N. S. Pivnenko, L. M. Kutsenko; *Zh. Org. Khim.* **1971**, *1971*, 1212-1215. *J. Org. Chem USSR*, **1971**, *7*, 1250-1253.
- [83] C.-H. Brieskorn, H. Ottender; *Chem. Ber.* **1970**, *103*, 363-368.
- [84] V. K. Grif, V. M. Nikitchenko, V. F. Lavrushin; *Zh. Org. Khim.* **1978**, *14*, 1293-1298. *J. Org. Chem. USSR*, **1978**, *14*, 1197-1202.
- [85] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*. Georg Thieme, Stuttgart, **1991**.
- [86] I. Fleming, in *Comprehensive Organic Chemistry (Hrsg.: D. H. R. Barton, W. D. Ollis)*. Pergamon Press, Oxford, **1979**. Vol. 3, p. 541.
- [87] I. Fleming, J. Dunogues, R. Smithers; *Org. React.* **1989**, *37*, 57.
- [88] W. P. Weber, *Silicon Reagents for Organic Synthesis*. Springer, Berlin, **1983**.
- [89] Y. Yamamoto, N. Asao; *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 2207-2293.
- [90] M. Pereyre, J. P. Quintard, A. Rahm, *Tin in Organic Synthesis*. Butterworth, London, **1987**.
- [91] M. F. Gotta, H. Mayr; *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 9769-9775.
- [92] H. Mayr, G. Hagen-Bartl, in *Encyclopedia of Reagents for Organic Reactions*, L.A. Paquette, Editor. Vol. 8, 5552-5554, Wiley, New York, **1995**
- [93] H. Mayr, W. Striepe; *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 2995-2998.
- [94] H. Schimmel, *Dissertation*, Ludwig-Maximilians-Universität München, **2000**.
- [95] G. M. Farinola, V. Fiandanese, L. Mazzone, F. Naso; *J. Chem. Soc. Chem*

-
- Commun.* **1995**, 2523-2524.
- [96] S. L. Serre, J.-C. Guillemin; *Organometallics* **1997**, *16*, 5844-5848.
- [97] R. Huisgen; *Angew. Chem.* **1968**, *80*, 329-337.
- [98] A. Padwa, *1,3-Dipolar Cycloaddition Chemistry*. Wiley, New York, **1984**.
- [99] G. Bianchi, C. DeMicheli, R. Gandolfi, *The Chemistry of Double Bonded Functional Groups, Part 1, Supplement A*, S. Patai, Editor, Wiley Interscience, New York, **1977**
- [100] H. Mayr, C. Fichtner, A. R. Ofial; *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **2002**, in print.
- [101] M. Hartnagel; *Dissertation* **1997**, Technische Hochschule Darmstadt.
- [102] T. Bug, persönliche Mitteilung.
- [103] K. Müller; *Angew. Chem.* **1980**, *92*, 1-14. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1980**, *19*, 1-13.
- [104] K. N. Houk, Y. Li, J. D. Evanseck; *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 711-739. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 682-708.
- [105] B. d. Pascual-Teresa, K. N. Houk; *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, (11) 1759-1762.
- [106] M. Roth, H. Mayr; *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2428-2430. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2250-2252.
- [107] M. Patz, H. Mayr, J. Bartl, S. Steenken; *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 519-521. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 490-492.
- [108] K. N. Houk, N. G. Rondan, J. Mareda; *Tetrahedron* **1985**, *41*, 1555-1563.
- [109] A. E. Keating, M. A. Garcia-Garibay, K. N. Houk; *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 10805-10809.
- [110] C. Jenson, W. L. Jorgensen; *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 10846-10854.
- [111] J. Tomasi, M. Persio; *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 2027-2094.
- [112] V. Barone, M. Cossi, J. Tomasi; *J. Chem. Phys.* **1997**, *107*, 3210-3221.
- [113] C. Jenson, W. L. Jorgensen; *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 10846-10854.
- [114] D. A. Singleton; *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 6563-6564.
- [115] Dank an M. Bartberger.

-
- [116] vgl. auch MP2/6-31G(d,p): B. Reindl, T. Clark, P. v. R. Schleyer; *J. Comp. Chem.* **1997**, *18*, 533-551.
- [117] K. Fukui; *Acc. Chem. Res.* **1981**, *14*, 363-368.
- [118] W. A. Herrebout, B. J. v. d. Veken, A. Wang, J. R. Durig; *J. Phys Chem* **1995**, *99*, 578.
- [119] M. A. Murcko, H. Catejon, K. B. Wiberg; *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 16162-16168.
- [120] S. Yamabe, T. Minato; *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 1830-1841.
- [121] P. Yates, P. Eaton; *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 4436-4437.
- [122] J. Sauer, J. Kredel; *Tetrahedron Lett.* **1966**, *7*, 731-736.
- [123] T. Inukai, M. Kasai; *J. Org. Chem.* **1965**, *30*, 3567-3569.
- [124] T. Inukai, T. Kojima; *J. Org. Chem.* **1966**, *31*, 1121-1123.
- [125] T. Inukai, T. Kojima; *J. Org. Chem.* **1966**, *31*, 2032-2033.
- [126] C. K. M. Heo, J. W. Bunting; *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1994**, *11*, 2279-2290.
- [127] S. Minegishi, H. Mayr; *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *submitted*.
- [128] W. K. Fife, P. Ranganathan, M. Zeldin; *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 5610-5613.
- [129] C. M. Paleos; *J. Polym. Sci.* **1977**, *15*, 535-544.
- [130] D. E. Heitmeier, J. T. Hortenstine(Jr.), A. P. Gray; *J. Org. Chem.* **1971**, *36*, 1449-1455.
- [131] L. Petrow; *Zh. Obshch. Khim.* **1956**, *25*, 51-53. *J. Gen. Chem. USSR (engl. Ausg..)* **1956**, *25*, 49.
- [132] R. Huisgen, J. Koszinowski, A. Ohta, R. Schiffer; *Angew. Chem.* **1980**, *92*, 198-199. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1980**, *19*, 202.
- [133] Z. Lin, P. K. Kadaba; *J. Heterocyclic Chem.* **1997**, *34*, 1645-1650.
- [134] E. Laborde; *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 6607-6610.
- [135] C. A. Bunton, S. K. Huang; *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 3536-3544.
- [136] C. D. Ritchie, R. J. Minas, A. A. Kamego, M. Sawada; *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 3747-3753.
- [137] C. D. Ritchie, G. A. Skinner, V. G. Badding; *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 2063-2071.

-
- [138] F. Straus, J. B. Krier, G. Lutz; *Ann. d. Chemie* **1910**, 374, 121-198.
- [139] Y. Ito, W. D. Conway, *High-Speed Countercurrent Chromatography*. Wiley, New York, **1996**.

Lebenslauf

Persönliche Angaben:

Familienstand: verheiratet mit Julia Schindele (Grundschullehrerin); geb. Beutgen
Staatsangehörigkeit: deutsch
geboren am 22.03.1972 in Kaufbeuren
Eltern: Heinz Schindele (Bauingenieur); geb. 25.04.1942
Brigitte Schindele, geb. Pattis (Verwaltungsangestellte), geb. 17.05.1941

Ausbildung:

15.09.1978 - 30.07.1982 Beethoven-Grundschule Kaufbeuren
16.09.1982 – 10.07.1991 Staatl. Gymnasium Kaufbeuren
ab 02.11.1992: Studium Chemie an der Ludwig-Maximilians-Universität München
11.05.1995 Diplom Vorprüfung
20.03.1998 Diplom-Chemiker Hauptprüfung

Wissenschaftl. Tätigkeit

seit 15.04.1998 Mitglied im Arbeitskreis Prof. H. Mayr; kinetische Untersuchungen und quantenchemische Rechnungen zu Reaktionen von Dienen mit geladenen Elektrophilen.
Betreuung von Studenten im „Chem. Praktikum für Mediziner“ und im „Chem. Fortgeschrittenpraktikum I und II für Chemiker“
individuelle Betreuung von insgesamt 4 Studenten im „Organischen Forschungspraktikum“ (1998-2001)
10-12.09.1998 Posterbeitrag zur ORCHEM, Bad Nauheim
02-04.07.1999 Teilnahme am Alpenforum 1999, Oberammergau
09.06.2000 wissenschaftl. Vortrag „Nichtlineare Effekte in der asymmetrischen Synthese“ an der LMU München
08-13.07.2000 Posterbeitrag zur ICPOC, Göteborg
03.10-23.12.2000 DAAD Stipendium. Aufenthalt in Los Angeles im Arbeitskreis von Prof. K. N. Houk. Quantenchemische Rechnungen zu Reaktionen von Dienen mit geladenen Elektrophilen.
C. Schindele, K. N. Houk, H. Mayr, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**.

Ersatzdienst:

02.09.1991-30.11.1992 Zivildienst bei der Katholisch-Evangelischen Sozialstation, Kaufbeuren: Individuelle Schwerstbehindertenbetreuung