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

Nucleophile Reaktivität von Diazoverbindungen und stabilisierten Carbanionen

Dipl.-Chem. Univ. Thorsten Bug
aus
Bad Dürkheim

2003

Erklärung

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

Ehrenwörtliche Versicherung

Diese Dissertation wurde selbständig, ohne unerlaubte Hilfe erarbeitet.

München, am 14.10.2003

.....
Thorsten Bug

Dissertation eingereicht am:	14.10.2003
1. Gutachter:	Prof. Dr. H. Mayr
2. Gutachter:	Prof. Dr. R. Knorr
Mündliche Prüfung am:	21.11.2003

Teile dieser Arbeit sind bereits publiziert oder im Druck:

[1] aus Kapitel 3:

Reference Scales for the Characterization of Cationic Electrophiles and Neutral Nucleophiles

H. Mayr, T. Bug, M. F. Gotta, N. Hering, B. Irrgang, B. Janker, B. Kempf, R. Loos, A. R. Ofial, G. Remennikov, H. Schimmel, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 9500–9512.

[2] aus Kapitel 4:

How Nucleophilic are Diazo Compounds?

T. Bug, M. Hartnagel, C. Schlierf, H. Mayr, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 4068–4076.

[3] aus Kapitel 5:

Nucleophilic Reactivities of Carbanions in Water: The Unique Behavior of the Malodinitrile Anion

T. Bug, H. Mayr, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 12980–12986.

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

Mein besonderer Dank gilt Herrn Clemens Schlierf, der mich mit geschickter Hand und seinem unermüdlichen Ermittlungswillen bei experimentellen Problemen maßgeblich unterstützte. Die humorvolle und gewinnbringende Zusammenarbeit wird mir stets in Erinnerung bleiben.

Ich danke meinen Forschungspraktikanten Frau Stefanie Mugrauer, Herrn Thomas Singer und Herrn Roland Weisser für ihre erfolgreiche und engagierte Mitarbeit.

Allen ehemaligen und derzeitigen Kollegen im Arbeitskreis möchte ich für die gute Zusammenarbeit und die anregenden Diskussionen meinen Dank aussprechen.

Danken möchte ich auch den Mitarbeitern der analytischen Abteilungen am Department Chemie der Ludwig-Maximilians-Universität München.

Nicht zuletzt danke ich Frau Dr. Claudia Fichtner, Herrn Matthias Hofmann, Herrn Bernhard Kempf, Herrn Dr. Tadeusz Lemek, Herrn Robert Loos und Herrn Thomas Singer für die kritische Durchsicht dieser Arbeit und die damit verbundene Mithilfe bei der Verringerung der Fehlerzahl.

Diese Arbeit und das gesamte Studium sind vor allem meinen Eltern zu verdanken, die stets für mich da waren und ohne deren Unterstützung dies alles nicht möglich gewesen wäre.

Erläuterungen

Im Text bezeichnen arabische Ziffern in eckigen Klammern Literaturhinweise. Nummern von Verbindungen und Strukturen sind in arabischen Ziffern fett gedruckt. Im Experimentellen Teil entsprechen BUT… und SLI… den jeweiligen Versuchsnummern im Laborjournal. TSI..., RWE... und MUS... entsprechen den jeweiligen Versuchsnummern im Laborjournal der Forschungspraktikanten.

AAV	Allgemeine Arbeitsvorschrift
Ar	Aryl
Cp	Cyclopentadienyl /-id
dest.	destilliert
DDQ	2,3-Dichlor-5,6-dicyanobenzochinon
DMSO	Dimethylsulfoxid
E	Elektrophil
E	Elektrophilieparameter
EE	Ethylacetat
Et	Ethyl
EtOH	Ethanol
i. Vak.	im Vakuum
Me	Methyl
MeOH	Methanol
N	Nucleophilieparameter
Nu	Nucleophil
NBS	*N*-Bromsuccinimid
PE	Petrolether (Sdp. 40–60 ^{o}C)
Pr	Propyl
OTf^-	Trifluormethansulfonat, Triflat
Raumtemp.	Raumtemperatur
s	Steigungsparameter
Schmp.	Schmelzpunkt
Sdp.	Siedepunkt
THF	Tetrahydrofuran
TMS	Trimethylsilyl

Inhaltsverzeichnis

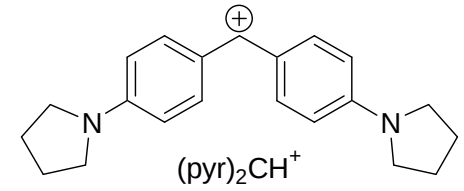
0 Zusammenfassung 1
1 Einleitung und Aufgabenstellung 8
2 Messmethoden der kinetischen Analyse 10
2.1 Einleitung 10
2.2 Die Schölly-Messmethode 11
2.2.1 Methodik 11
2.2.2 Auswertung der kinetischen Schölly-Messungen 11
2.3 Die J&M-Messmethode 13
2.3.1 Methodik 13
2.3.2 Auswertung der kinetischen J&M-Messungen 13
2.4 Die Stopped-flow-Messmethode 15
2.4.1 Methodik 15
2.4.2 Auswertung der kinetischen Stopped-flow-Messungen 16
2.5 Bestimmung der Aktivierungsparameter $\Delta H^{\ddagger}$ und $\Delta S^{\ddagger}$ 16
3 Benzhydrylkationen als Referenzelektrophile 17
3.1 Einleitung, Auswahl und Synthese geeigneter Benzhydrylkationen 17
3.1.1 Synthese von Bis[4-(*N*-pyrrolidino)phenyl]methyliumtetrafluoroborat, $(pyr)_2CH^+BF_4^-$ 20
3.1.2 Synthese des Benzhydrylkationenvorläufers Bis(2,3-dihydrobenzofuran-5-yl)-methoxytrimethylsilan, $(fur)_2CHOSiMe_3$ 20
3.1.3 Synthese von Bis[4-(methylphenylamino)phenyl]methyliumtetrafluoroborat, $(mpa)_2CH^+BF_4^-$ 22
3.1.4 Synthese von Bis[4-(*N*-morpholino)phenyl]methyliumtetrafluoroborat, $(mor)_2CH^+BF_4^-$ 25
3.1.5 Synthese des Kationenvorläufers Bis((4-dimethylamino-3-methyl)phenyl)methoxytrimethylsilan, $(dmm)_2CHOSiMe_3$ 26
3.2 Präparative Umsetzungen der Benzhydrylkationen mit Referenz-Nucleophilen 29
3.3 Kinetische Messungen und Interpretation der Ergebnisse 32
3.4 Charakterisierung *meta*-substituierter Benzhydrylkationen 39

4 Nucleophilie von Diazoverbindungen 45
4.1 Einleitung 45
4.2 Synthese der Diazoverbindungen 45
4.3 Präparative Umsetzungen der Diazoverbindungen mit Benzhydrylkationen 48
4.3.1 Reaktionsprodukte der präparativen Umsetzungen 48
4.3.2 Reaktionsmechanismus der präparativen Umsetzungen 52
4.4 Kinetische Messungen 54
4.5 Gegenion-Effekte 55
4.6 Lösungsmitteleffekte 55
4.7 Struktur-Reaktivitäts-Beziehungen 57
4.8 Diskussion 59
4.9 Konsequenzen 62
4.10 Nucleophilie von Diazocyclopentadien 67
4.10.1 Einleitung und Synthese 67
4.10.2 Präparative Umsetzungen mit Diazocyclopentadien 68
4.10.3 Kinetische Messungen und Interpretation der Ergebnisse 70
5 Nucleophilie von Carbanionen in Wasser: Das einzigartige Verhalten des Malonsäuredinitril-Anions 73
5.1 Einleitung 73
5.2 Ergebnisse in Wasser 75
5.2.1 Präparative Umsetzungen der Carbanionen 75
5.2.2 Kinetische Messungen der Carbanionen 75
5.3 Ergebnisse in Dimethylsulfoxid 80
5.4 Diskussion 82
6 Nucleophilie Nitro-substituierter Carbanionen in Wasser 90
6.1 Einleitung 90
6.2 Synthese der Nitro-substituierten Carbanionen und ihrer korrespondierenden Säuren 94
6.3 Präparative Umsetzungen der Nitro-substituierten Carbanionen 96
6.4 Kinetische Messungen der Nitro-substituierten Carbanionen 97
6.5 Diskussion 103
7 Schlussfolgerungen und Ausblick 117

8 Experimenteller Teil 119
8.1 Allgemeines 119
8.2 Benzhydrylkationen 123
8.2.1 Synthese der Benzhydrylkationen 123
8.2.2 Präparative Umsetzungen der Benzhydrylkationen 141
8.2.3 Kinetische Messungen der Benzhydrylkationen 151
8.3 Diazoverbindungen 171
8.3.1 Synthese der Diazoverbindungen 171
8.3.2 Präparative Umsetzungen der Diazoverbindungen mit Benzhydrylkationen 175
8.3.3 Kinetische Messungen der Diazoverbindungen mit Benzhydrylkationen 182
8.3.4 Diazocyclopentadien 194
8.4 Carbanionen 197
8.4.1 Präparative Umsetzungen der Carbanionen in Wasser 197
8.4.2 Präparative Umsetzungen der Carbanionen in Dimethylsulfoxid 205
8.4.3 Kinetische Messungen der Carbanionen in Wasser 207
8.4.4 Kinetische Messungen der Carbanionen in Dimethylsulfoxid 236
8.5 Nitro-substituierte Carbanionen 239
8.5.1 Synthese der Aryl-substituierten Nitroalkane 239
8.5.2 Präparative Umsetzungen der Nitro-substituierten Carbanionen mit Benzhydrylkationen 242
8.5.3 Kinetische Messungen der Nitro-substituierten Carbanionen mit Benzhydrylkationen 249
9 Literaturverzeichnis 275

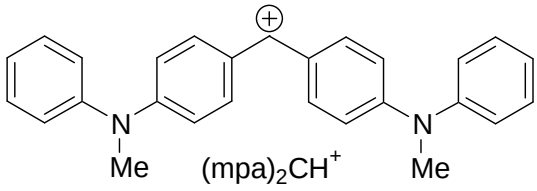
0 Zusammenfassung

1. Die stabilen Benzhydrylkationen $(pyr)_2CH^+$, $(mpa)_2CH^+$ und $(mor)_2CH^+$ wurden als Tetrafluoroborate in Anlehnung an Literaturvorschriften synthetisiert. Außerdem wurde die mehrstufige Synthese des Trimethylsiloxy-geschützten Vorläufers von $(fur)_2CH^+$ durchgeführt.



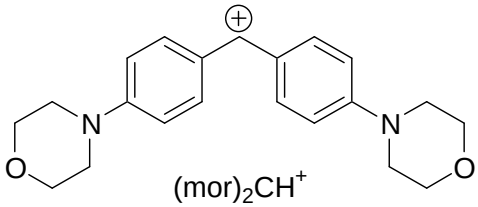
$(pyr)_2CH^+$

E = -7.69



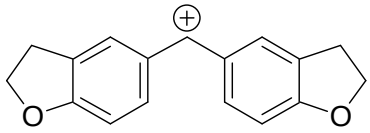
$(mpa)_2CH^+$

E = -5.89



$(mor)_2CH^+$

E = -5.53



$(fur)_2CH^+$

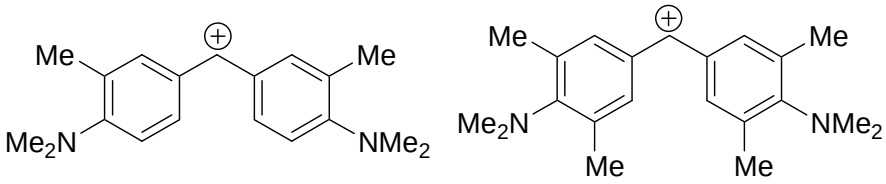
E = -1.36

2. Die Reaktionen der oben zitierten Benzhydrylkationen mit π-Referenznucleophilen wurden kinetisch und präparativ in Dichlormethan untersucht. Die Reaktionen lieferten die [1:1]-Additionsprodukte und folgten einem Geschwindigkeitsgesetz zweiter Ordnung. Die kinetischen Daten dieser Arbeit und die anderer Mitarbeiter wurden einer Korrelationsanalyse unter Verwendung der Linearen-Freien-Enthalpie-Beziehung (1.1) unterworfen. Sämtliche dabei verwendeten Benzhydrylkationen wurden dadurch zu Referenzelektrophilen für alle weiteren kinetischen Studien. Die neu ermittelten Elektrophilieparameter *E* der aus dieser Arbeit stammenden Systeme sind unter 1. aufgelistet.

$$\log k_2\ (20\ °C) = s\ (E + N) \qquad (1.1)$$

3. Ebenfalls zur Klasse der Benzhydrylkationen gehören die beiden in *meta*-Position substituierten Elektrophile $(dmm)_2CH^+$ und $(dmd)_2CH^+$. Wie im Falle von $(fur)_2CH^+$ war es nicht möglich, die Kationen in ionischer Form zu isolieren, weswegen ebenfalls die Trimethylsiloxy-geschützten Vorläufer synthetisiert wurden.

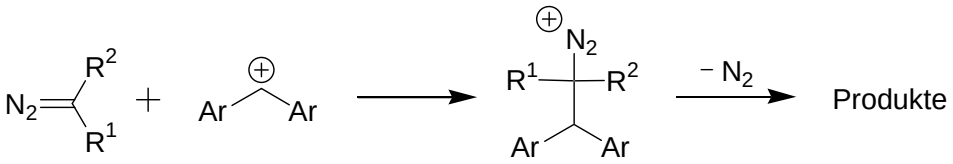
Da die kinetischen Messungen mit Referenznucleophilen nicht den Anforderungen der unter 2. geschilderten Referenzelektrophile entsprach, wurden diese nicht in die Korrelationsanalyse eingebunden, die zur Festlegung der *E*-, *N*- und *s*-Parameter der Referenzverbindungen führten. Die Einzelanalysen der kinetischen Daten gemäß Gleichung (1.1) lieferte folgende *E*-Parameter:



$(dmm)_2CH^+$ $(dmd)_2CH^+$

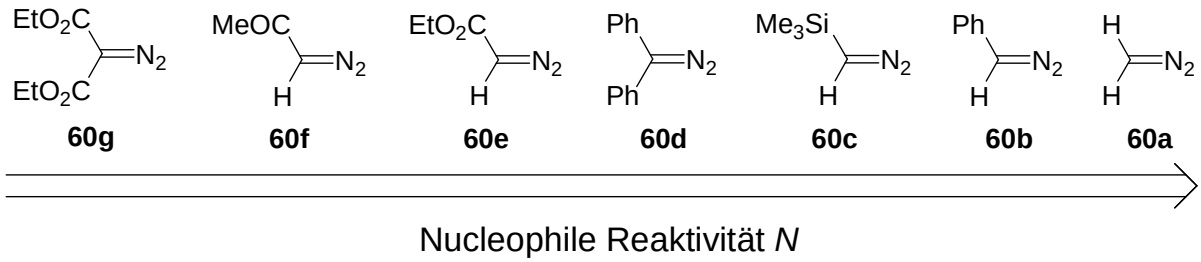
E = -5.47 *E* = -3.60

4. Die Kinetik der Reaktionen von Benzhydrylkationen mit den sieben Diazoverbindungen **60a-g** wurde photometrisch in Dichlormethan untersucht. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist der elektrophile Angriff des Carbokations am Diazo-Kohlenstoff, wobei Diazonium-Ionen **69*** entstehen, die rasch Stickstoff abspalten.



60a-g **69***

Die Nucleophilieparameter *N* und die Steigungsparameter *s* dieser Diazoverbindungen wurden aus Gleichung (1.1) abgeleitet und mit der Nucleophilie anderer π-Systeme verglichen. Es zeigte sich, dass sich die nucleophilen Reaktivitäten von Diazoverbindungen über mehr als zehn logarithmische Einheiten erstrecken.

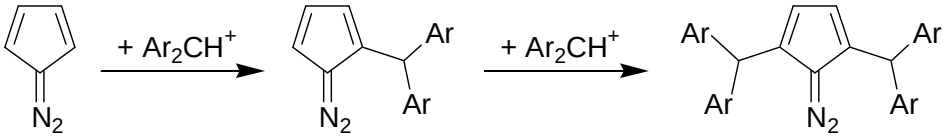


60g **60f** **60e** **60d** **60c** **60b** **60a**

Nucleophile Reaktivität *N*

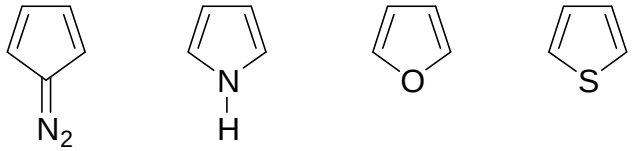
Diazomalonsäurediethylester (**60g**), die am wenigsten reaktive Verbindung, besitzt eine ähnliche Nucleophilie wie Styrol, während die nucleophilsten Diazoverbindungen Enaminen entsprechen. Die ermittelten Nucleophilieparameter *N* stehen in Einklang mit den in der Literatur beschriebenen Reaktionen von Diazoverbindungen mit Elektrophilen.

5. Diazocyclopentadien (**60h**) reagiert mit Benzhydrylium-Ionen (Ar_2CH^+) nicht, wie die Diazoverbindungen **60a-g** am Diazokohlenstoff, sondern wird an C-2 angegriffen, wobei sich in einer elektrophilen Substitution ein 2- (**92-Ar**) sowie 2,5-di-substituiertes (**93-Ar**) Diazocyclopentadien ergibt.



60h **92-Ar** **93-Ar**

Aus den Geschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung der Reaktion von **60h** mit Benzhydrylium-Ionen lassen sich dessen Reaktivitätsparameter *N* und *s* ermitteln, woraus hervorgeht, dass Diazocyclopentadien (**60h**) in seinem Reaktionsverhalten den elektronenreichen Heteroarenen, insbesondere dem Pyrrol entspricht.



	60h		**94**	**95**
N	4.41	4.63	1.36	–1.01

6. Die Reaktionen der Carbanionen **96a-i** (Abbildung 5.5), die alle durch zwei Acyl-, Ester- oder Cyanogruppen stabilisiert sind, wurden kinetisch und präparativ mit Referenzbenzhydrylkationen in Wasser untersucht. Da die konkurrierenden Reaktionen der Benzhydrylkationen mit Wasser und Hydroxid-Ionen langsamer sind, können die Geschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung der Reaktionen der Benzhydrylkationen mit den Carbanionen **96a-i** mit großer Genauigkeit bestimmt werden.

Die gewonnenen Daten erlauben die Berechnung der N_+-Parameter gemäß dem Ritchie-Formalismus (5.1), was einen Vergleich mit früher bestimmten N_+-Parametern von *n*-Nucleophilen (z.B. Hydroxid, Amine, Azid, Thiolate) erlaubt.

$$\log (k / k_0) = N_+ \tag{5.1}$$

Da die Ritchie-Gleichung (5.1) ein Spezialfall der breiter anwendbaren Gleichung (1.1) ist, wurden auch die Reaktivitätsparameter *N* und *s* der Carbanionen **96a-i** in Wasser bestimmt. Deren nucleophile Reaktivitäten wurden mit einer Vielzahl von *n*-, π- und σ-Nucleophilen und der Reaktivität der hier untersuchten Carbanionen in DMSO verglichen.
Während die Acyl- und Ester-substituierten Carbanionen in Wasser ungefähr drei Größenordnungen weniger reaktiv sind als in DMSO (Abbildung 5.5), besitzt das Anion von Malonsäuredinitril (**96i**) in beiden Lösungsmitteln ähnliche Reaktivität.

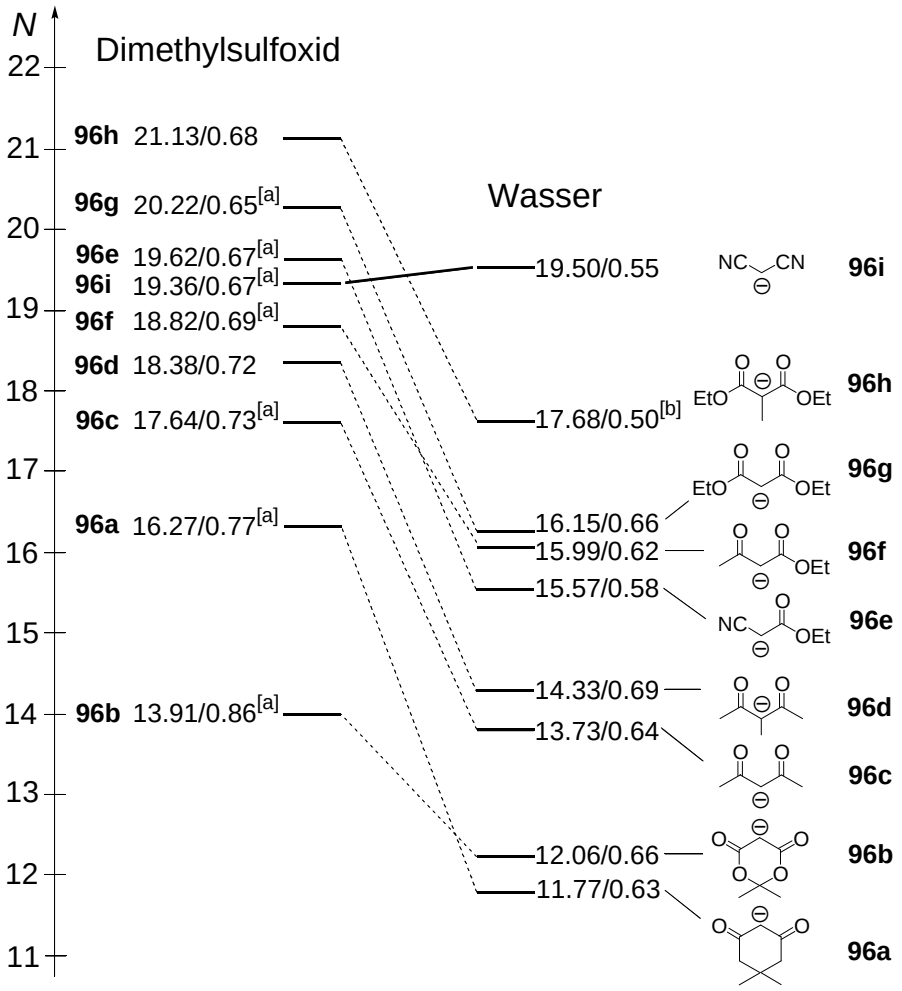
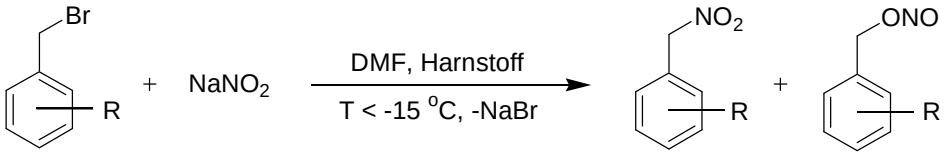


Abbildung 5.5. Vergleich der Reaktivitätsparameter (*N*/*s*) der Carbanionen **96a-i** in Wasser und Dimethylsulfoxid. [a] Daten aus Lit.[6]. [b] Unsicherer Wert; siehe Text.

Korrelationen zwischen den nucleophilen Reaktivitäten der Carbanionen mit den pK_a-Werten der korrespondierenden Säuren in Wasser und DMSO zeigen, dass das Anion von Malonsäuredinitril (**96i**) in beiden Solventien wesentlich nucleophiler ist als aufgrund des pK_a-Werts erwartet.

7. Es wurden die Arylnitromethane **105d-g** aus den entsprechenden Bromiden **106d-g** mit $NaNO_2$ in Dimethylformamid nach Kornblum synthetisiert (Schema 6.9). In allen Fällen wurden außer den Zielverbindungen **105d-g** auch die entsprechenden Salpetrigsäureester **107d-g** erhalten.

Schema 6.9. Synthese der Arylnitromethane **105d-g** aus den entsprechenden Benzylbromiden **106d-g** mit $NaNO_2$ in Dimethylformamid (DMF).



106d-g **105d-g** **107d-g**

R	Ausbeute (%)	Ausbeute (%)
H	**105d** (31)	**107d** (34)
4-Me	**105e** (34)	**107e** (29)
4-NO_2	**105f** (25)	**107f** (34)
3-NO_2	**105g** (40)	**107g** (22)

8. Die Reaktionen der Nitro-substituierten Carbanionen **103a-h** (alle Strukturen in Abbildung 0.1, S. 7) mit den Benzhydrylkationen wurden präparativ und kinetisch in Wasser untersucht. Die präparativen Umsetzungen lieferten in allen Fällen Additionsprodukte in Ausbeuten über 70 %. Auch wenn ein primärer Angriff des Benzhydrylkations am Sauerstoff der Nitrogruppe nicht ausgeschlossen werden kann, sind die beobachteten Geschwindigkeitskonstanten auf den Angriff der Benzhydrylium-Ionen am Kohlenstoffatom der Nitro-substituierten Carbanionen zurückzuführen. Träten intermediär langlebige O-Alkylierungsprodukte auf, müssten diese im Fall der Nitrobenzyl-Anionen durch UV-Banden bei ca. 340 nm detektierbar sein.

Die aus den kinetischen Experimenten ermittelten Reaktivitätsparameter zeigen, dass die Carbanionen in Wasser eine etwas geringere Reaktivität als in Methanol haben.

In Dimethylsulfoxid ist deren Reaktivität jedoch um mehrere Größenordnungen erhöht (Abbildung 6.5). Es zeigt sich, dass die rein aliphatischen Nitro-substituierten Carbanionen **103a-c** in DMSO 8 bis 10 Einheiten reaktiver sind als in Wasser, wohingegen sich die Aryl-substituierten Verbindungen **103d-h** in den beiden Lösungsmitteln nur um 3 bis 6 Einheiten unterscheiden.

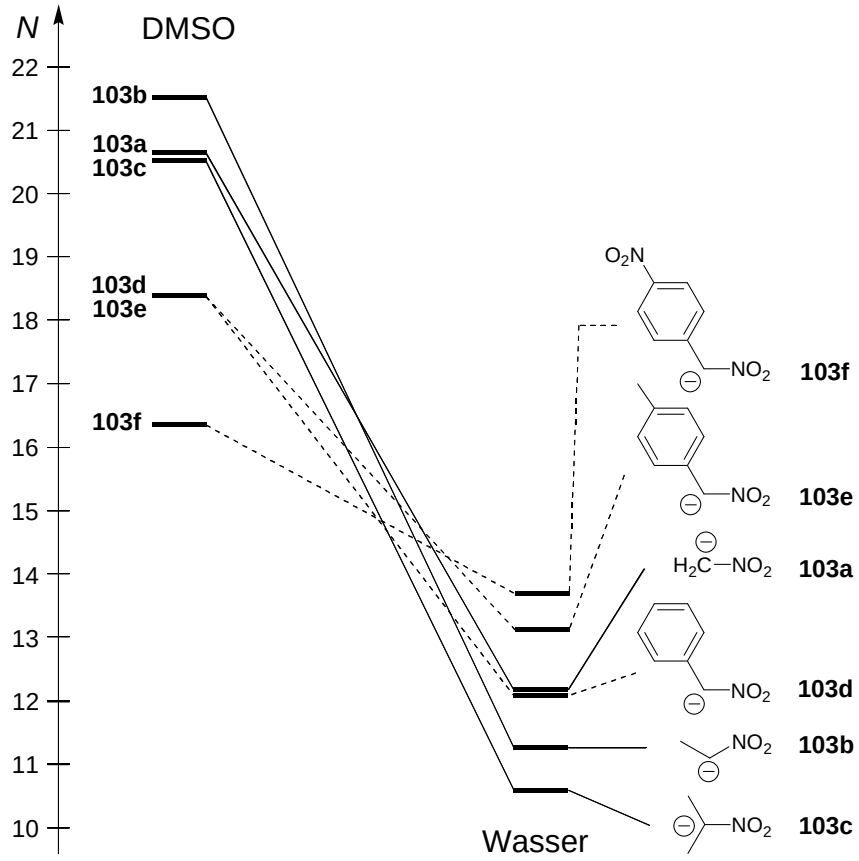


Abbildung 6.5. Vergleich der Nucleophilie der Nitro-substituierten Carbanionen **103a-f** in Wasser und Dimethylsulfoxid (Aryl-substituierte Verbindungen **103d-f** durch gestrichelte Linien gekennzeichnet).

Bei den in dieser Arbeit untersuchten Carbanionen in Wasser, den Verbindungen **96a-i** und den Nitro-substituierten Carbanionen **103a-h**, wurde nur eine sehr mäßige Korrelation der Nucleophilieparameter *N* (Reaktivität) mit den pK_a-Werten (Basizität) der jeweiligen korrespondierenden CH-Säuren gefunden.

9. Die in dieser Arbeit neu bestimmten Reaktivitätsparameter der Elektrophile (Benzhydrylkationen) und Nucleophile (Diazoverbindungen **60a-h** und Carbanionen **96a-i** und **103a-h**) in verschiedenen Lösungsmitteln wurden auf der Basis der Linearen-Freien-Enthalpie-Beziehung (1.1) bestimmt. Dies ermöglicht die Einordnung dieser Verbindungen in die Elektrophilie- und Nucleophilieskalen von Mayr und Patz (Abbildung 0.1).[1]

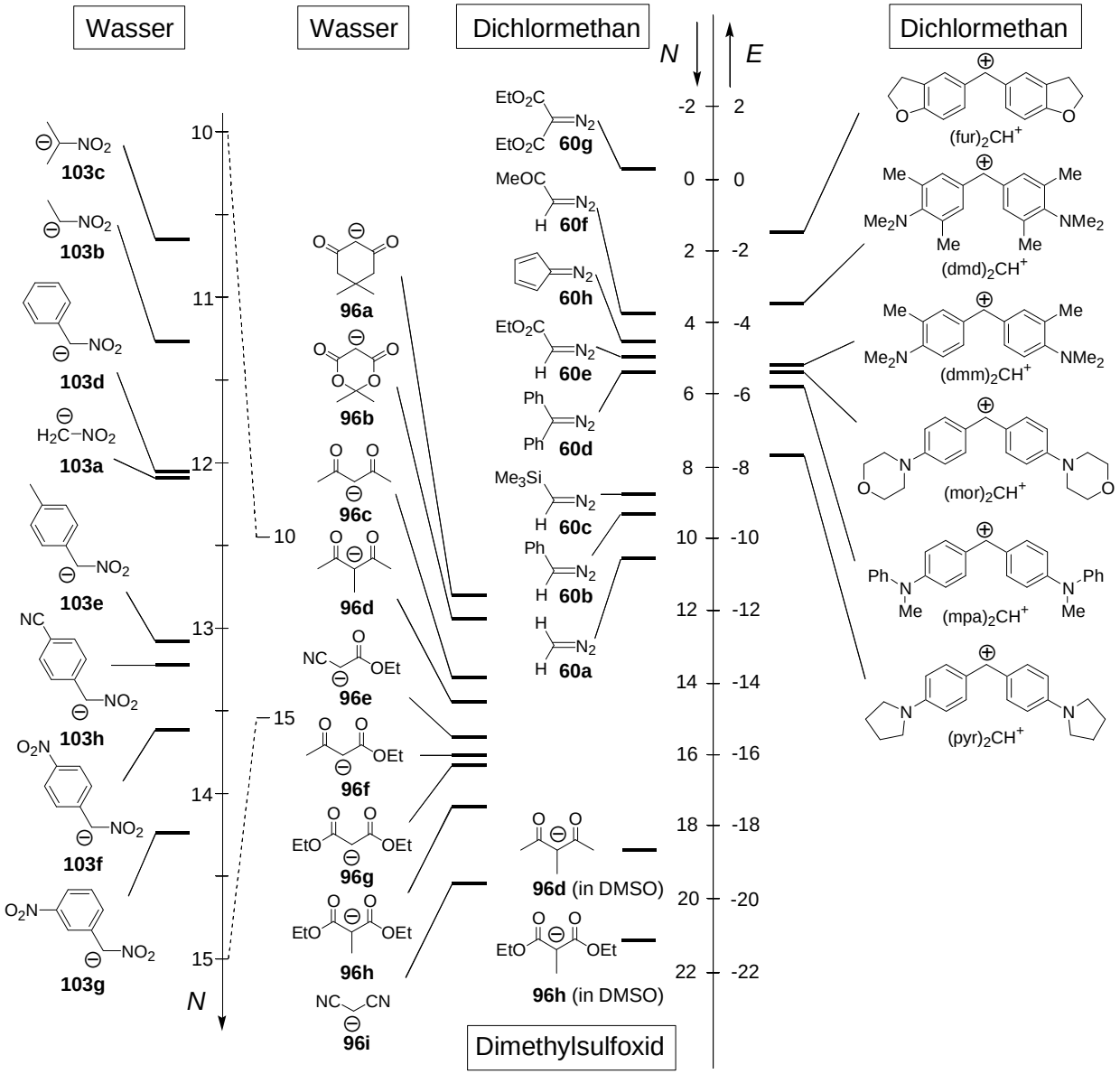


Abbildung 0.1. Einordnung aller in dieser Arbeit untersuchten Systeme in die Elektrophilie- und Nucleophilieskalen von Mayr und Patz.[1]

1 Einleitung und Aufgabenstellung

In der Arbeitsgruppe von Mayr wurden für die Reaktionen hochreaktiver Diarylcarbenium-Ionen ($E > 0$) an C-C-Doppelbindungen konstante Selektivitätsbeziehungen gefunden.[2,3] Darauf aufbauend wurde von Mayr et al. gezeigt,[1,4,5] dass für eine Vielzahl von Elektrophil-Nucleophil-Kombinationen die Geschwindigkeitskonstante durch die Lineare-Freie-Enthalpie-Beziehung (1.1) beschrieben werden kann.

$$\log k_2\ (20\ °C) = s\ (E + N) \tag{1.1}$$

E = Elektrophilieparameter

N = Nucleophilieparameter

s = Nucleophil-spezifischer Steigungsparameter

Wenn im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Reaktion zwischen Elektrophil und Nucleophil nur eine Bindung geknüpft wird, können mit Gleichung (1.1) die Geschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung k_2 unbekannter Elektrophil-Nucleophil-Kombinationen vorausgesagt werden, sofern E, N und s bekannt sind.

In der vorliegenden Arbeit sollte überprüft werden, ob sich die Reaktionen der folgenden Verbindungsklassen in unterschiedlichen Lösungsmitteln durch die Lineare-Freie-Enthalpie-Beziehung (1.1) beschreiben lassen:

1. Elektrophilie neuer Benzhydrylkationen

Die oben zitierten hochreaktiven Diarylcarbenium-Ionen ($E > 0$) sind Elektrophile, die in älteren Studien als Referenzelektrophile zur Bestimmung der Reaktivität von Alkenen, Arenen und Hydriddonoren Verwendung fanden. Die Reaktionen dieser Elektrophile mit stärkeren Nucleophilen wie Enaminen oder Ketenacetalen können kinetisch nicht verfolgt werden, da sie zu schnell sind. Für deren Untersuchungen sind schwächere Elektrophile mit $E < 0$ notwendig. Da es jedoch in diesem Bereich außer dem Dimethylamino-substituierten Benzhydrylkation $(dma)_2CH^+$ (siehe Abbildung 3.1, S. 17) kein weiteres gut untersuchtes System gab, war es vorrangiges Ziel dieser Arbeit, diese Lücke zu schließen.

In einer gemeinsamen Aktion mit anderen Mitarbeitern sollte nach deren Synthese und kinetischer Vermessung mit Neutralnucleophilen eine Korrelationsanalyse auf der Basis von Gleichung (1.1) stattfinden.
Die dabei verwendeten Elektrophile und Nucleophile sollten danach als Referenzsysteme mit unveränderbaren Reaktivitätsparametern fungieren.
Für die weiteren Studien in dieser Arbeit sollten die aus der Korrelationsanalyse stammenden Referenzelektrophile (Benzhydrylkationen) verwendet werden. Mit deren Hilfe könnten ungeladene (Diazoverbindungen) als auch geladene (Carbanionen) Nucleophile in unterschiedlichen Lösungsmitteln untersucht werden.

2. Nucleophilie von Diazoverbindungen

Unter Verwendung der Referenzbenzhydrylkationen sollte studiert werden, ob Diazoverbindungen der Linearen-Freien-Enthalpie-Beziehung (1.1) in Dichlormethan folgen. Nach der Synthese einiger Diazoverbindungen sollten diese präparativ als auch kinetisch untersucht werden. Nach der Datenanalyse der kinetischen Messungen sollten die neu gewonnenen *N*- und *s*-Parameter in die Nucleophilieskala von Mayr eingearbeitet werden. Im Anschluss sollte überprüft werden, ob sich literaturbekannte Reaktionen von Diazoverbindungen mit Elektrophilen mit den Ergebnissen dieser Arbeit decken.

3. Nucleophilie stabilisierter Carbanionen in Wasser

In früheren Studien konnten Lucius und Loos zeigen,[6] dass die Reaktionen von Carbanionen mit Neutralelektrophilen, als auch mit Benzhydrylkationen, in Dimethylsulfoxid Gleichung (1.1) folgen. In dieser Arbeit sollte überprüft werden, ob diese Gesetzmäßigkeit (1.1) auch bei Lösungsmittelwechsel von Dimethylsulfoxid zu Wasser Gültigkeit behält. Ist dies der Fall, könnten die aus den kinetischen Messungen in Wasser ermittelten Reaktivitätsparameter *N* und *s* direkt mit den Daten in Dimethylsulfoxid verglichen werden. Des Weiteren könnten die neuen Daten mit den unlängst bestimmten nucleophilen Reaktivitäten von *n*-Nucleophilen (Hydroxid, Amine, Azid) verglichen werden.
Durch Einbeziehung der Nitro-substituierten Carbanionen sollte es möglich sein, die unterschiedlichen Einflüsse einer Ester-, Cyano-, Keto- oder Nitrogruppe auf die Reaktivität eines benachbarten carbanionischen Zentrums in Wasser zu bestimmen.

2 Messmethoden der kinetischen Analyse

2.1 Einleitung

In den kinetischen Experimenten dieser Arbeit wurden die Reaktionen von Elektrophilen mit Nucleophilen untersucht, wobei alle Elektrophile starke Absorptionen im UV/Vis-Bereich zeigen. Während der Reaktion tritt eine nahezu vollständige Entfärbung ein, da die Reaktionsprodukte farblose Spezies sind. Die zeitliche Verfolgung dieser Entfärbung durch UV/Vis-Spektroskopie erlaubt die Ermittlung der Geschwindigkeitskonstanten, wobei meist der Angriff des Nucleophils am Elektrophil der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist.[7]

Die photometrische Verfolgung der kinetischen Experimente wurde mit drei unterschiedlichen UV/Vis-Spektrometern (Schölly, J&M und Stopped-flow) durchgeführt. Die Namen der Messmethoden ergeben sich der Einfachkeit halber aus den Herstellerfirmen bzw. der Messtechnik der verwendeten UV/Vis-Spektrometer. Die jeweilige Durchführung sowie die mathematische Auswertung werden in Kapitel 2.2 bis 2.4 erläutert. Im weiteren Verlauf der Arbeit wird dann lediglich auf die verwendete Methode, die gewählten Parameter und die Reaktionsbedingungen verwiesen.

Die Verwendung der einzelnen Methoden hängt dabei in erster Linie von der Geschwindigkeit der Reaktion ab.

Bei Reaktionen mit $\tau_{1/2} > 10$ s werden die Schölly- oder J&M-Messmethode verwendet. Bei der Schölly-Messmethode handelt es sich um das erste im Arbeitskreis verwendete System zur photometrischen Bestimmung von Geschwindigkeitskonstanten.[8] Eine Weiterentwicklung der Schölly-Technik ist die J&M-Technik. Sie bietet einige experimentelle Vorteile und erleichtert das Auswerten der Daten.

Die Stopped-flow-Technik wird bei Reaktionen mit $\tau_{1/2} < 10$ s verwendet. Mit dieser Technik können Reaktionen mit einer Gesamtreaktionszeit bis nur 50 ms untersucht werden.

2.2 Die Schölly-Messmethode

2.2.1 Methodik

Wie in Kapitel 2.1 bereits erwähnt, erfolgt die Ermittlung der Geschwindigkeitskonstanten photometrisch. Dazu wurde die von Schneider et al.[8] beschriebene Messapparatur verwendet. Der Reaktionsverlaufs wird im angegebenen Wellenlängenbereich mittels Zweistrahlphotometer (Schölly KGS III, Filter: Bandpass-Filter Fa. Corion) direkt im thermostatisierten Reaktionsgefäß verfolgt. Um den jeweiligen Absorptionswerten die entsprechende Konzentration des Elektrophils zuordnen zu können, muss vor jedem Experiment eine Eichkurve des Elektrophils-E (Absorption = f ([E])) aufgezeichnet werden. Dies erfolgt derart, dass eine Maßlösung des Elektrophils in kleinen Portionen mit einer Mikroliterspritze in das Reaktionsgefäß dosiert und die jeweilige Absorption gemessen wird. Im Anschluss wird das Nucleophil ebenfalls mit einer Spritze rasch zur Elektrophillösung gegeben. Dieser Zeitpunkt entspricht t = 0 der Reaktion, ab dem die Absorptions in Abhängigkeit von der Zeit (Absorption = f (t)) von einem integrierten Rechner aufgezeichnet wird. Die anschließende Verknüpfung liefert den Konzentrations-Zeit-Verlauf [E] = f (t), welcher die Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten ermöglicht.

2.2.2 Auswertung der kinetischen Schölly-Messungen

In den kinetischen Experimenten wurde stets ein Nucleophil-Elektrophil-Verhältnis größer 10 gewählt, was zu Bedingungen pseudo-erster Ordnung führte. Die Auswertung mit der am Messplatz installierten Software erfolgte jedoch nicht pseudo-erster Ordnung, sondern nach einem Geschwindigkeitsgesetz zweiter Ordnung (Gleichung 2.1).

$$\frac{\mathrm{d[E]}}{\mathrm{d}t} = -k \cdot [\mathrm{Nu}] \cdot [\mathrm{E}] \tag{2.1}$$

Integriert man Gleichung (2.1) gemäß der Reaktionsgleichung A + B $\rightarrow$ P, so erhält man Gleichung (2.2).

$$k \cdot t = \frac{1}{[\mathrm{Nu}]_0 - [\mathrm{E}]_0} \cdot \ln\left(\frac{[\mathrm{E}]_0}{[\mathrm{Nu}]_0} \cdot \frac{[\mathrm{Nu}]_t}{[\mathrm{E}]_t} \right) \tag{2.2}$$

Bei den dabei verwendeten Abkürzungen $[Nu]_0$ und $[E]_0$ handelt es sich um die Konzentrationen von Nucleophil und Elektrophil zur Zeit $t = 0$, bei $[Nu]_t$ und $[E]_t$ um die Konzentrationen von Nucleophil und Elektrophil zur Zeit t.
Drückt man die Konzentrationen von Nucleophil und Elektrophil zur Zeit t jeweils durch die Anfangskonzentrationen und die aktuelle Produktkonzentration aus (Gleichung 2.3 und 2.4), ergibt sich Gleichung (2.5).

$$[Nu]_t = [Nu]_0 - [P]_t \tag{2.3}$$

$$[E]_t = [E]_0 - [P]_t \tag{2.4}$$

$$k \cdot t = \frac{1}{[Nu]_0 - [E]_0} \cdot \ln\left(\frac{[E]_0}{[Nu]_0} \cdot \frac{[Nu]_0 - [P]_t}{[E]_0 - [P]_t} \right) \tag{2.5}$$

wobei $[P]_t$ die Konzentration des Produkts zur Zeit t ist.
Wegen des stets herrschenden Nucleophilüberschusses wird die Differenzkonzentration Δ eingeführt (Gleichung 2.6).

$$\Delta = [Nu]_0 - [E]_0 \tag{2.6}$$

Setzt man (2.6) in (2.5) ein und formt um, so sind Anfangskonzentration und Differenzkonzentration sowie die durch Messung erhaltene aktuelle Konzentration des Elektrophils die einzigen Variablen (Gleichung 2.7).

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

Trägt man den aus Gleichung (2.7) erhaltenen Term (2.8) gegen die Zeit t auf, ergibt sich eine Gerade, deren Steigung der Geschwindigkeitskonstanten k_2 entspricht.

$$\frac{1}{\Delta} \cdot \ln\left(\frac{[E]_0}{[E]_0 + \Delta} \cdot \frac{\Delta + [E]_t}{[E]_t} \right) \tag{2.8}$$

2.3 Die J&M-Messmethode

2.3.1 Methodik

Bei der J&M-Messmethode wird die Geschwindigkeitskonstante ebenfalls photometrisch analog der Schölly-Technik ermittelt. Es handelt sich um ein Diodenarray-Spektrometer TIDAS DAD 2062 der Firma J&M mit einer Deuterium- und Halogenlampe als Lichtquelle und einer Tauchsonde 661.502-UV der Firma Hellma mit Lichtleiteroptik. Die J&M-Technik ist im Vergleich zur Schölly-Technik neueren Datums, weshalb sie einige Vorteile in der experimentellen Vorgehensweise und der Auswertung der gewonnenen Daten hat.
Ein großer experimenteller Vorteil ist, dass während der Reaktion der gesamte UV/Vis-Bereich von 200 bis 1000 nm online verfolgt werden kann, was die Beobachtung aller UV/Vis-absorbierenden Spezies ermöglicht.
Ein weiterer Vorteil ist, dass innerhalb des betrachteten Konzentrationsbereichs des Elektrophils ein linearer Zusammenhang zwischen Absorption und Konzentration besteht, sodass auf eine Eichkurve des farbigen Elektrophils verzichtet werden kann.
Analog der Schölly-Technik wird das farbige Elektrophil vorgelegt und der anschließende Abfall der Absorption nach Zugabe des Nucleophils über die Zeit verfolgt.

2.3.2 Auswertung der kinetischen J&M-Messungen

Die Auswertung der experimentell bestimmten kinetischen Daten erfolgt nicht wie bei der Schölly-Technik mit einer am Messplatz installierten Software, sondern die Daten werden in ein vorgefertigtes Excel-Arbeitsblatt eingelesen und durch lineare Regression ausgewertet.
Zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten wurde ein Geschwindigkeitsgesetz zweiter Ordnung angenommen (Gleichung 2.9).

$$-\frac{\mathrm{d}[\mathrm{E}]_t}{\mathrm{d}t} = k_2 \cdot [\mathrm{E}]_0 \cdot [\mathrm{Nu}]_0 \qquad (2.9)$$

Die kinetischen Untersuchungen wurden mit einem großen Überschuss des jeweiligen Nucleophils durchgeführt (mindestens 10 Äquivalente), sodass die Nucleophilkonzentration während der Reaktion als konstant angesehen werden konnte. Dadurch vereinfacht sich Gleichung (2.9) zu einem Geschwindigkeitsgesetz pseudo-erster-Ordnung (2.10) mit exponentiellem Abfall der Elektrophil-Konzentration mit der Zeit.

$$-\frac{\mathrm{d[E]}}{\mathrm{d}t} = k_{1\Psi} \cdot [\mathrm{E}] \tag{2.10}$$

Die Integration von (2.10) liefert (2.11).

$$\ln \frac{[\mathrm{E}]_t}{[\mathrm{E}]_0} = -k_{1\Psi} \cdot t \tag{2.11}$$

Da zwischen der experimentell gemessenen Absorption und der Konzentration innerhalb des Konzentrationsbereiches der kinetischen Messungen ein linearer Zusammenhang erfüllt ist, kann die Konzentration in Gleichung (2.11) durch die experimentell direkt zugängliche Absorption ersetzt werden (Gleichung 2.12).

$$\ln A = -k_{1\psi} t + \ln A_0 \tag{2.12}$$

Trägt man ln A gegen die Zeit t auf, so gibt nach Gleichung (2.12) die Steigung der resultierenden Geraden die Geschwindigkeitskonstante $k_{1\psi}$ wieder. Für alle Reaktionen in dieser Arbeit wurde ein linearer Zusammenhang zwischen ln A und der Zeit t gefunden. Damit ist ein Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung bezüglich des Elektrophils bestätigt.
Durch Variation der Überschusskomponente (Nucleophil) konnte gezeigt werden, dass die Reaktionsgeschwindigkeit jeweils linear von der Nucleophilkonzentration abhängt, was ein Geschwindigkeitsgesetz zweiter Ordnung belegt.
Die Geschwindigkeitskonstante zweiter Ordnung k_2 erhält man durch Division von $k_{1\psi}$ durch die jeweilige Nucleophilkonzentration.

2.4 Die Stopped-flow-Messmethode

2.4.1 Methodik

Schnelle Reaktionen ($\tau_{1/2}$ < 10 s) wurden mit einer Stopped-flow-Apparatur (Stopped-flow-Messsystem SF-61DX2 der Firma HI-TECH Scientific) verfolgt, bei der die zeitliche Änderung der Absorption mittels Photomultiplier detektiert wurde.[7]

Analog der J&M-Messmethode war es gerätetechnisch möglich, auf die Aufnahme einer Absorptions-Konzentrations-Eichkurve der farbigen Elektrophile zu verzichten.

Den schematischen Aufbau eines solchen Messsystems zeigt Abbildung 2.1.

Die Spritzen S_1 und S_2 werden aus Reservoirs mit den jeweiligen Reaktionslösungen (Nucleophil und Elektrophil) gefüllt. Um die Reaktion zu starten, werden diese Spritzen mit hohem Druck (N_2-Druckgasflasche) mittels eines pneumatischen Vorschubs durch die Mischkammer M gepresst.

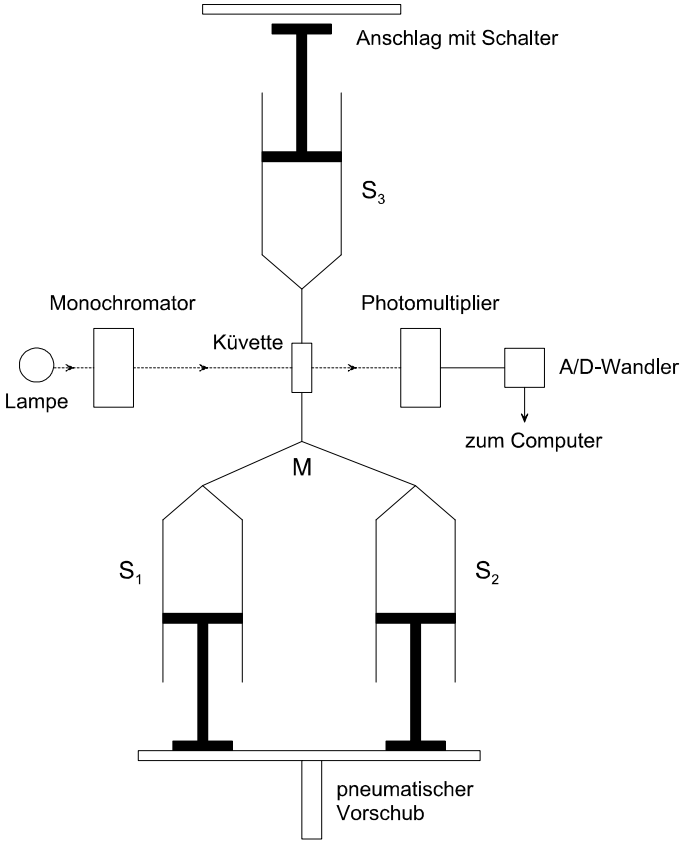


Abbildung 2.1. Schematischer Aufbau des Stopped-flow-Messsystems.[9]

Auf ihrem weiteren Weg durchläuft die nun durchmischte Reaktionslösung die Küvette bis in die Sammelspritze S_3. Erreicht der Stempel der Sammelspritze den Anschlag, wird der Fluss

mechanisch gestoppt und die Aufzeichnung der zeitlichen Änderung der Absorption mit dem Photomultiplier gestartet. Mit Hilfe eines Computers werden die Absorptionswerte in vorher festgelegten Zeitintervallen gespeichert und können anschließend ausgewertet werden.

2.4.2 Auswertung der kinetischen Stopped-flow-Messungen

Die Auswertung der Stopped-flow-Messungen erfolgte mit dem Programm KinetAsyst 2 der Firma HI-TECH Scientific. Dabei wurde mit der Methode der kleinsten Quadrate eine einfache Exponentialfunktion (Gleichung 2.13) für den experimentell bestimmten Absorptions-Zeit-Verlauf berechnet, wobei ein linearer Zusammenhang zwischen der Absorption und der Konzentration des Elektrophils angenommen wird.

$$A = A_0 \exp(-k_{1\Psi} \cdot t) + C \tag{2.13}$$

Dividiert man $k_{1\Psi}$ durch die Nucleophilkonzentration, so erhält man für jede durchgeführte Reaktion eine Geschwindigkeitskonstante zweiter Ordnung k_2. Ergibt eine Reaktionsserie mit unterschiedlichen Nucleophilkonzentrationen gleiche k_2-Werte, ist die erwartete Kinetik zweiter Ordnung bestätigt.

2.5 Bestimmung der Aktivierungsparameter $\Delta H^{\ddagger}$ und $\Delta S^{\ddagger}$

Zur Bestimmung der Aktivierungsparameter $\Delta H^{\ddagger}$ und $\Delta S^{\ddagger}$ wurden Geschwindigkeitskonstanten der jeweiligen Reaktionen bei unterschiedlichen Temperaturen gemessen, wobei versucht wurde, einen Temperaturbereich von 50 °C abzudecken. Zur Berechnung der Eyring-Parameter wurde die Eyring-Gleichung (Gleichung 2.14) in die logarithmische Form (2.15) umgewandelt.

$$k = \frac{k_B \cdot T}{h} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H^{\ddagger}}{RT}\right) \cdot \exp\left(\frac{\Delta S^{\ddagger}}{R}\right) \tag{2.14}$$

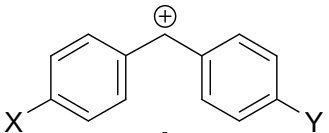
$$\ln\frac{k}{T} = -\frac{\Delta H^{\ddagger}}{R} \cdot \frac{1}{T} + \frac{\Delta S^{\ddagger}}{R} + \ln\frac{k_B}{h} \tag{2.15}$$

Durch Auftragung von $\ln(k/T)$ gegen $1/T$ ergibt sich aus der Geradensteigung die Aktivierungsenthalpie $\Delta H^{\ddagger}$ und aus dem Achsenabschnitt die Aktivierungsentropie $\Delta S^{\ddagger}$.

3 Benzhydrylkationen als Referenzelektrophile

3.1 Einleitung, Auswahl und Synthese geeigneter Benzhydrylkationen

Ältere Arbeiten haben gezeigt, dass Benzhydrylkationen (**1**) sehr gute Referenzelektrophile zur Bestimmung der Reaktivität von Neutralnucleophilen sind, da sich die Reaktivität des kationischen Zentrums durch Variation der Substituenten X und Y stark beeinflussen lässt, wohingegen der sterische Anspruch am Reaktionszentrum konstant bleibt.[1,4,5,7]



1

Zu Beginn dieser Arbeit war die Situation gegeben, dass die „Mayr'sche Reaktivitätsskala" für Referenzelektrophile (Benzhydrylkationen) nur im Bereich $E > 0$ gut untersucht war (Abbildung 3.1).

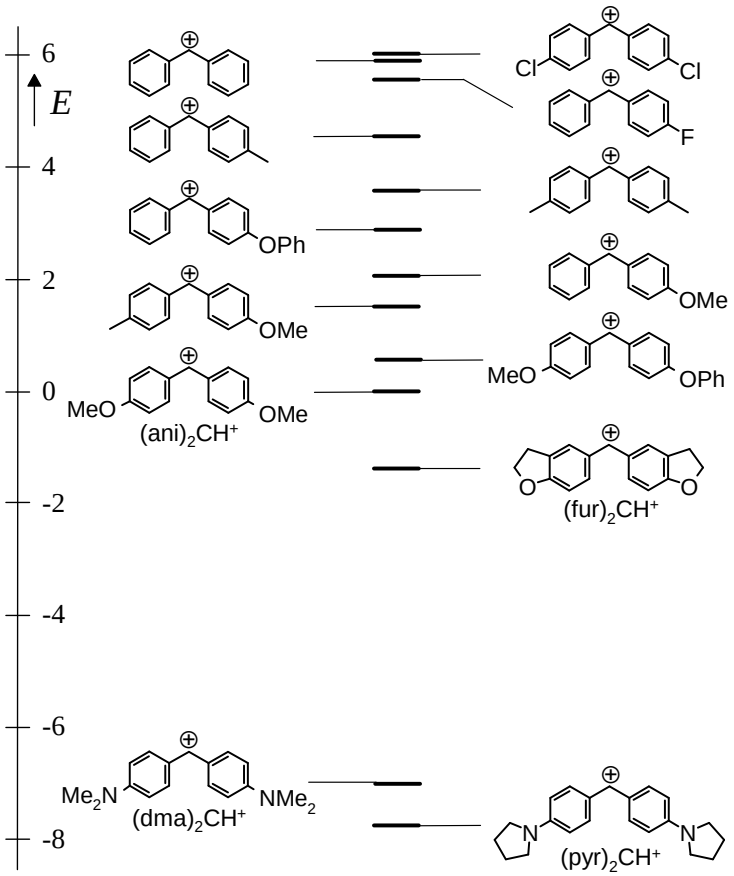


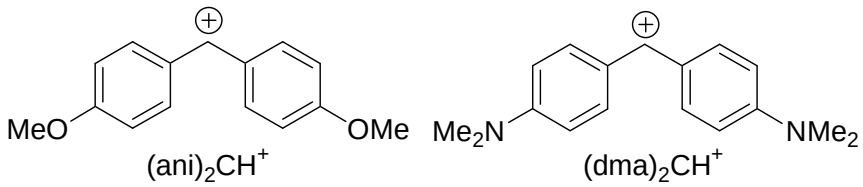
Abbildung 3.1. Elektrophilieskala der Benzhydrylkationen zu Beginn dieser Arbeit. Abkürzungen für Benzhydrylkationen, die in dieser Arbeit verwendet werden, siehe Lit.[10].

Das von Michlers Keton abgeleitete Benzhydrylkation $(dma)_2CH^+$ mit $E = -7.02$ war das einzige gut untersuchte Benzhydrylkation mit $E < 0$. Die anderen Systeme mit $E < 0$ in Abbildung 3.1 waren zwar im Arbeitskreis bekannt, aber wenig untersucht.

Da sich die Benzhydrylkationen für Untersuchungen unterschiedlichster Nucleophilklassen als perfekte Systeme herausgestellt hatten,[7] war eine möglichst lückenlose Elektrophilieskala basierend auf dem Typus der Benzhydrylkationen nötig.

Ein Ziel dieser Arbeit sollte es sein, die im Arbeitskreis bekannten Synthesen von $(fur)_2CH^+$ und $(pyr)_2CH^+$ zu optimieren und die bis dahin gefundenen *E*-Parameter durch zusätzliche kinetische Experimente zu fixieren.

Hauptziel sollte es jedoch sein, die Lücke in der Elektrophilieskala zwischen $(ani)_2CH^+$ ($E = 0$) und $(dma)_2CH^+$ ($E = -7.02$) zu schließen. Dies sollte durch drei unterschiedliche Strategien erfolgen, die allesamt auf dem Wissen basierten, dass die pK_{R+}-Werte mit dem Elektrophilieparameter *E* korrelieren.[4,11] Es sollten demnach weitere Benzhydrylkationen mit pK_{R+}-Werten im Bereich $-5.71 < pK_{R+} < +5.61$ synthetisiert und charakterisiert werden.



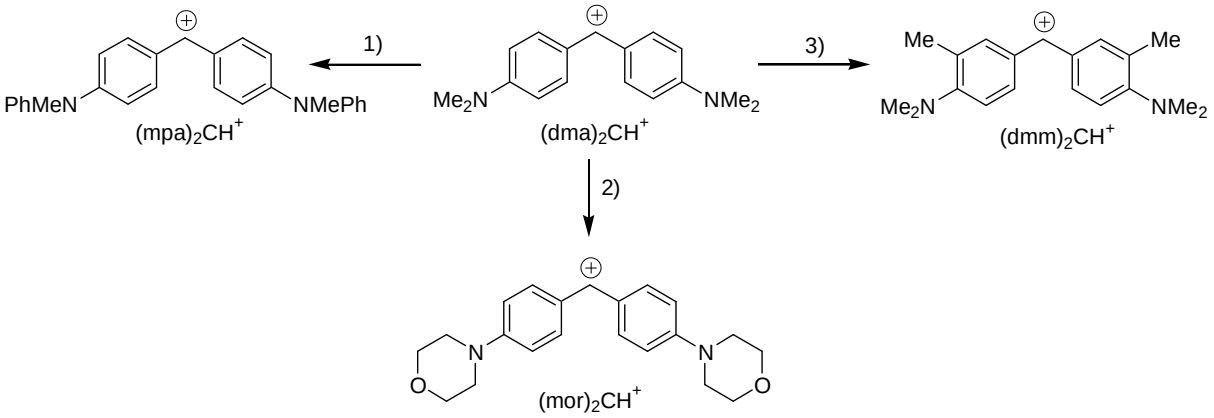
	$(ani)_2CH^+$	$(dma)_2CH^+$
E	±0.00	−7.02
pK_{R+}	−5.71	+5.61
σ_p^+	−0.78 (OMe)	−1.70 (NMe_2)

Die drei Strategien lauteten (Schema 3.1):

1) Zur Schließung der Lücke zwischen $(ani)_2CH^+$ und $(dma)_2CH^+$ war es naheliegend, eine Methylgruppe im $(dma)_2CH^+$ durch einen schwächer Elektronen-schiebenden Rest zu ersetzen. Der Austausch einer Methylgruppe durch einen Phenylrest ($\rightarrow(mpa)_2CH^+$) müsste demnach die Reaktivität des daraus resultierenden Benzhydrylkations erhöhen.

2) Als zweite Möglichkeit wurde über einen Austausch der beiden Methylgruppen am Stickstoff durch Substituenten mit einem schwächeren +I-Effekt nachgedacht. Der Ersatz der beiden Dimethylaminogruppen durch je einen Morpholino-Rest ($\rightarrow(mor)_2CH^+$) sollte die Elektrophilie des Benzhydrylkations erhöhen.
3) Ebenso sollte die Einführung je einer zusätzlichen Methylgruppe in *meta*-Position zum kationischen Zentrum im $(dma)_2CH^+$ zu einer Reaktivitätserhöhung im Vergleich zu $(dma)_2CH^+$ führen. Verantwortlich dafür ist die Verdrängung der Dimethylaminogruppen aus der Molekülebene, welche die Resonanzwechselwirkung mit dem kationischen Zentrum herabsetzt ($\rightarrow(dmm)_2CH^+$, Abkürzung für (dmm) in Lit.[10]).

Schema 3.1. Neue Benzhydrylkationen mit voraussichtlich $E < 0$, welche die Lücken in der Elektrophilieskala schließen sollten.

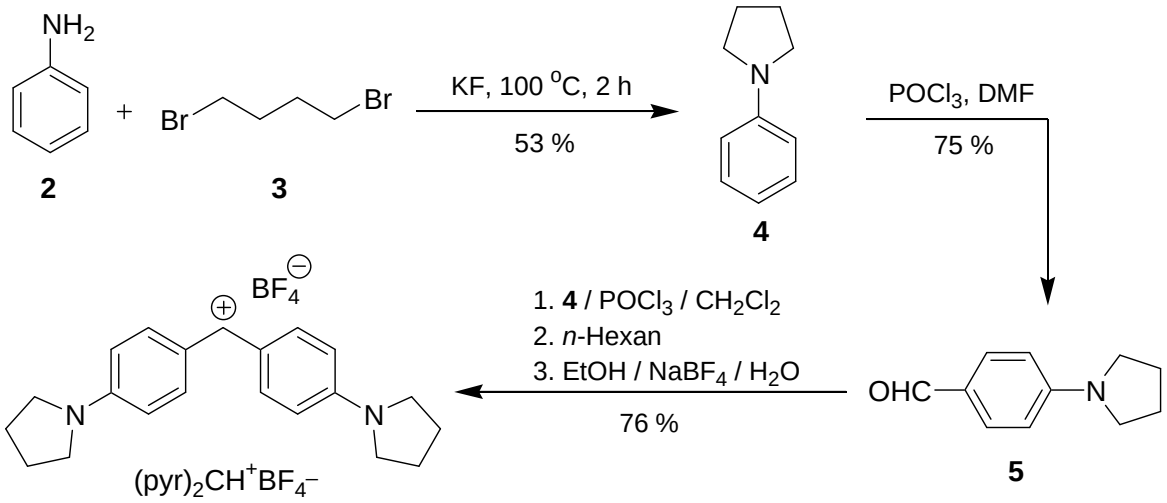


Im folgenden werden die Synthesen der Benzhydrylkationen $(pyr)_2CH^+$, $(mpa)_2CH^+$ und $(mor)_2CH^+$ als BF_4^--Salze vorgestellt. Die beiden Kationen $(fur)_2CH^+$ und $(dmm)_2CH^+$ können aufgrund ihrer hohen Reaktivität nicht als Salze isoliert werden. Aus diesem Grund werden die entsprechenden leicht ionisierbaren Kationenvorläufer synthetisiert. Dabei haben sich die Trimethylsilyl-geschützten Benzhydrole als ideale Systeme herausgestellt.

3.1.1 Synthese von Bis[4-(*N*-pyrrolidino)phenyl]methyliumtetrafluoroborat, $(pyr)_2CH^+BF_4^-$

Das Benzhydrylsalz $(pyr)_2CH^+BF_4^-$ ist in drei Reaktionsschritten aus Anilin (**2**) und 1,4-Dibrombutan (**3**) zugänglich (Schema 3.2). Im ersten Schritt erhält man analog Braun und Lemke nach Ringschluss *N*-Phenylpyrrolidin (**4**) in 53 % Ausbeute.[12] Im Anschluss wird das *N*-Phenylpyrrolidin (**4**) durch Vilsmeier-Haack-Formylierung in 4-(*N*-Pyrrolidino)benzaldehyd (**5**) mit 75 % Ausbeute überführt.[13] Im letzten Reaktionsschritt findet eine Kupplung von *N*-Phenylpyrrolidin (**4**) mit 4-(*N*-Pyrrolidino)benzaldehyd (**5**) mittels Phosphoroxychloridkatalyse statt. Die anschließende Aufarbeitung mit wässriger Natriumtetrafluoroboratlösung liefert in 76 % Ausbeute das gewünschte Benzhydrylium-Salz $(pyr)_2CH^+BF_4^-$.[14]

Schema 3.2. Reaktionsschema zur Synthese von $(pyr)_2CH^+BF_4^-$.



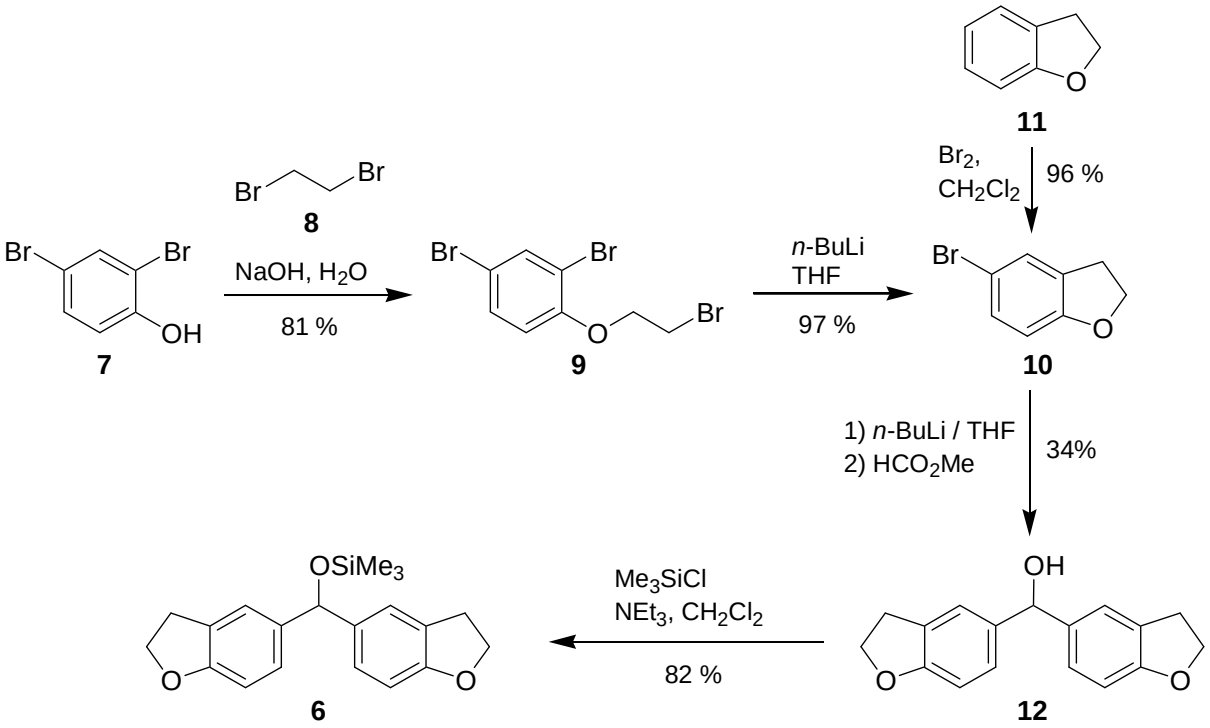
Im weiteren Verlauf der Anstrengungen zur allgemeinen Benzhydrylkationensynthese hat sich herausgestellt, dass $(pyr)_2CH^+BF_4^-$ auch auf dem in Schema 3.6 (S. 25) dargestellten Syntheseweg darstellbar ist, wenn Pyrrolidin als Amin-Komponente verwendet wird.

3.1.2 Synthese des Benzhydrylkationenvorläufers Bis(2,3-dihydrobenzofuran-5-yl)-methoxytrimethylsilan, $(fur)_2CHOSiMe_3$

Aufgrund der hohen Reaktivität kann dieses Benzhydrylkation nicht als Salz isoliert werden. Zur Synthese des Kationenvorläufers **6** wird der bereits bekannte vierstufige Weg nach Funke

verwendet (Schema 3.3).[15] In Abweichung zu der beschriebenen Synthese wird jedoch nicht der Methyl-Ether sondern der Trimethylsilylether **6** als Kationenvorläufer gewählt. Grund dafür ist, dass der Trimethylsilylether im Gegensatz zum Methylether ein Feststoff ist und somit kristallin erhalten werden kann.

Schema 3.3. Synthese des Kationenvorläufers $(fur)_2CHOSiMe_3$ (**6**).



Im ersten Syntheseschritt wird aus 2,4-Dibromphenol (**7**) und 1,2-Dibromethan (**8**) in 81 % Ausbeute 2,4-Dibrom-1-(2-bromethoxy)benzol (**9**) erhalten.[16] Die zweite Stufe führt nach einem Halogen-Metall-Austausch am Aromaten **9** zur Cyclisierung und liefert in 97 % Ausbeute 5-Brom-2,3-dihydrobenzofuran (**10**).[16] Neuere Studien haben jedoch gezeigt, dass **10** wesentlich einfacher und in hohen Ausbeuten durch Bromierung des kommerziell erhältlichen 2,3-Dihydrobenzofurans (**11**) zugänglich ist.[17,18]

Das Benzhydrol **12** erhält man aus der Umsetzung von Ameisensäuremethylester mit zwei Äquivalenten der lithiumorganischen Verbindung aus **10**. Die Reaktion verläuft analog der Umsetzung eines Esters mit einem Grignard-Reagenz und führt nach Hydrolyse zum sekundären Alkohol **12**.[15]

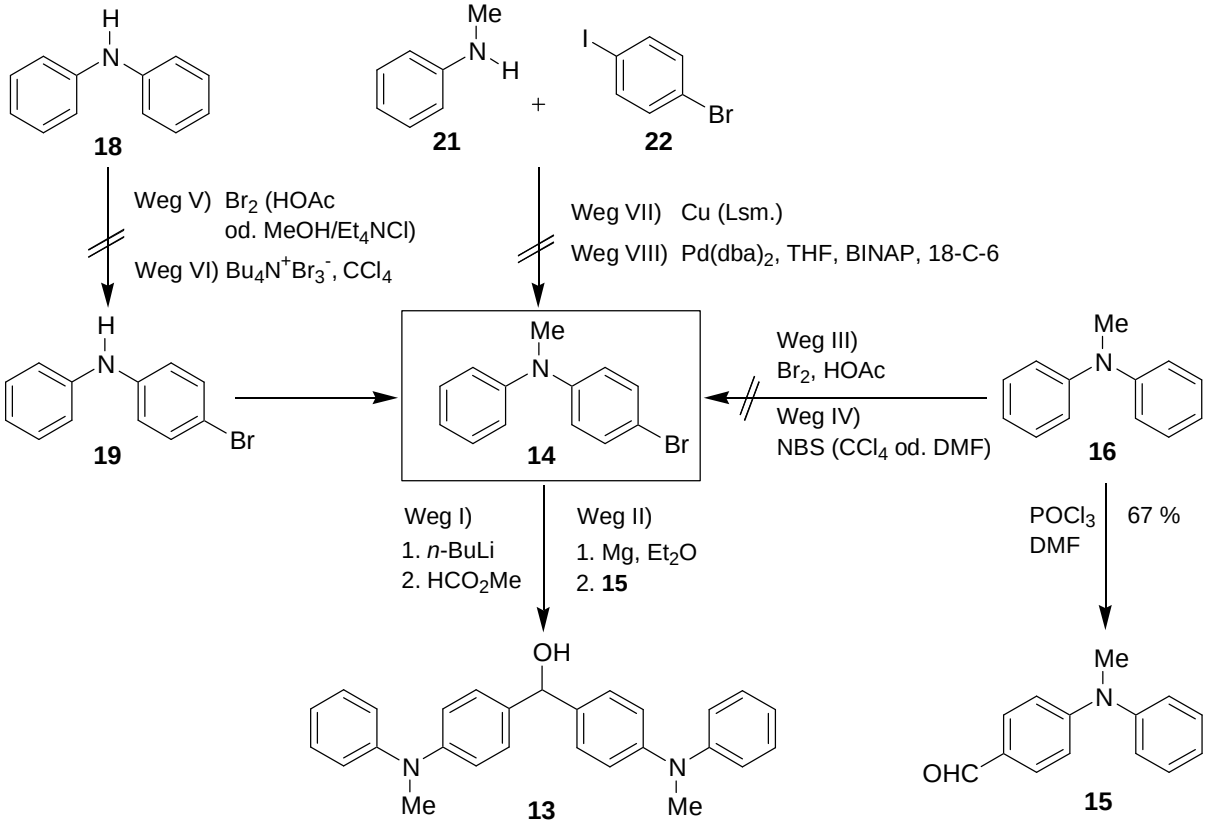
Die Synthese des Kationenvorläufers **6** aus dem entsprechenden Benzhydrol **12** gelingt mit Trimethylchlorsilan und Triethylamin[19] und liefert 82 % Ausbeute.

3.1.3 Synthese von Bis[4-(methylphenylamino)phenyl]methyliumtetrafluoroborat, $(mpa)_2CH^+BF_4^-$

Bei den Überlegungen zur Synthesestrategie von $(mpa)_2CH^+BF_4^-$ war es das vorrangige Ziel, das lagerfähige Benzhydrol **13** zu erhalten (Schema 3.4), da die Ionisierung dieser Spezies mit etherischer HBF_4 einfach durchführbar ist. Schlüsselverbindung zur Synthese des Benzhydrols **13** ist der Bromaromat **14**, der die Möglichkeit bietet, Verbindung **13** über zwei verschiedene metallorganische Reaktionen zu synthetisieren (Weg I und II).

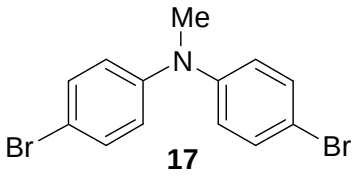
Weg I beschreibt die Reaktion von zwei Äquivalenten der lithiumorganischen Verbindung aus **14** mit Ameisensäuremethylester nach Hellwinkel.[20] Weg II beschreibt die mögliche Grignard-Reaktion mit dem Aldehyd **15**, welcher in 67 % Ausbeute aus Methyldiphenylamin (**16**) mittels einer Vilsmeier-Haack-Reaktion gewonnen wurde.

Schema 3.4. Synthesestrategien zum gezielten Aufbau des Benzhydrols **13** (Schlüsselverbindung **14** eingerahmt).



Die gezielte Synthese der Schlüsselverbindung **14** gelang jedoch nicht.

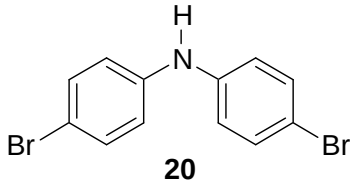
Die Bromierung von Methyldiphenylamin (**16**) (Weg III und IV) führte in allen Fällen zu Produktgemischen unterschiedlichen Bromierungsgrads, wobei Bis(4-bromphenyl)methylamin (**17**) jeweils das Hauptprodukt war.



17

Es wurden mehrere Versuche unternommen, um die monobromierte Verbindung **14** aus **16** zu synthetisieren. Als Bromierungsmittel fanden sowohl Brom in Essigsäure (Weg III) als auch *N*-Bromsuccinimid (NBS) Verwendung (Weg IV).

Auch der Umweg über die Bromierung von Diphenylamin (**18**) mit anschließender *N*-Methylierung war nicht erfolgreich (Weg V und VI in Schema 3.4). Es wurden sowohl Brom (Weg V) als auch Tetraethylammoniumtribromid (Weg VI) als Bromierungsmittel eingesetzt. Jedoch konnten immer nur Produktgemische aus der gewünschten Verbindung **19** und der dibromierten Verbindung **20** erhalten werden.



20

Die Trennung von **19** und **20** erwies sich als sehr schwierig. Die höchste Ausbeute an **19** betrug im Falle der Umsetzung von Diphenylamin (**18**) mit Brom in Methanol und Tetraethylammoniumchlorid (Weg V) nur 14 %.

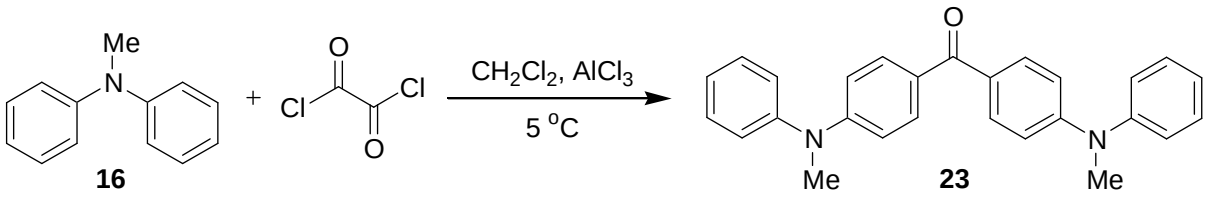
Neben den bereits erwähnten elektrophilen aromatischen Bromierungen wurden zum gezielten Aufbau von **14** auch metallkatalysierte Reaktionen in Betracht gezogen. Die kupferkatalysierte Reaktion von *N*-Methylanilin (**21**) mit 1-Brom-4-iodbenzol (**22**) (Weg VII) lieferte sowohl bei Raumtemp. als auch unter Rückfluss in den drei Lösungsmitteln Dibutylether (Sdp. 140 °C)[20], *o*-Dichlorbenzol (Sdp. 180 °C)[21] und Nitrobenzol (Sdp. 211 °C)[22] nur die Edukte.

Ebenso war die Palladium-katalysierte Aminoarylierung (Weg VIII) von *N*-Methylanilin (**21**) mit 1-Brom-4-iodbenzol (**22**) nach Buchwald erfolglos.[23,24] Es trat nicht nur die erwünschte Iod-Substitution, sondern auch Brom-Substitution ein. Auch hierbei konnte eine Trennung des Produktgemisches nicht erreicht werden.

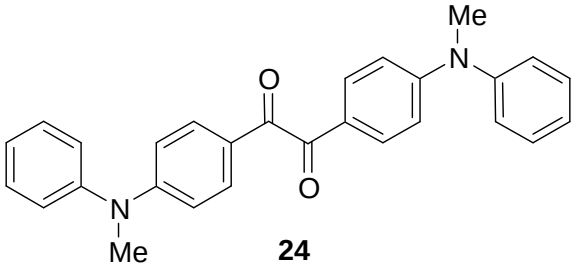
Da alle oben genannten Methoden fehlschlugen, musste über eine neue Synthesestrategie nachgedacht werden.

Taber berichtete im Jahr 2000 von der Umsetzung aromatischer Amine mit Oxalylchlorid und $AlCl_3$, welche die entsprechenden bis-(4-substituierten) Diarylketone liefert.[25] Die beschriebene Reaktion sollte analog mit dem kommerziell erhältlichen Methyldiphenylamin (**16**) durchgeführt werden (Schema 3.5). Das daraus erhaltene Diarylketon **23** könnte leicht durch Reduktion mit Natriumborhydrid in das entsprechend gewünschte Benzhydrol **13** überführt werden.

Schema 3.5. Synthese von 4-Amino-substituierten Benzophenonen gemäß Taber.[25]

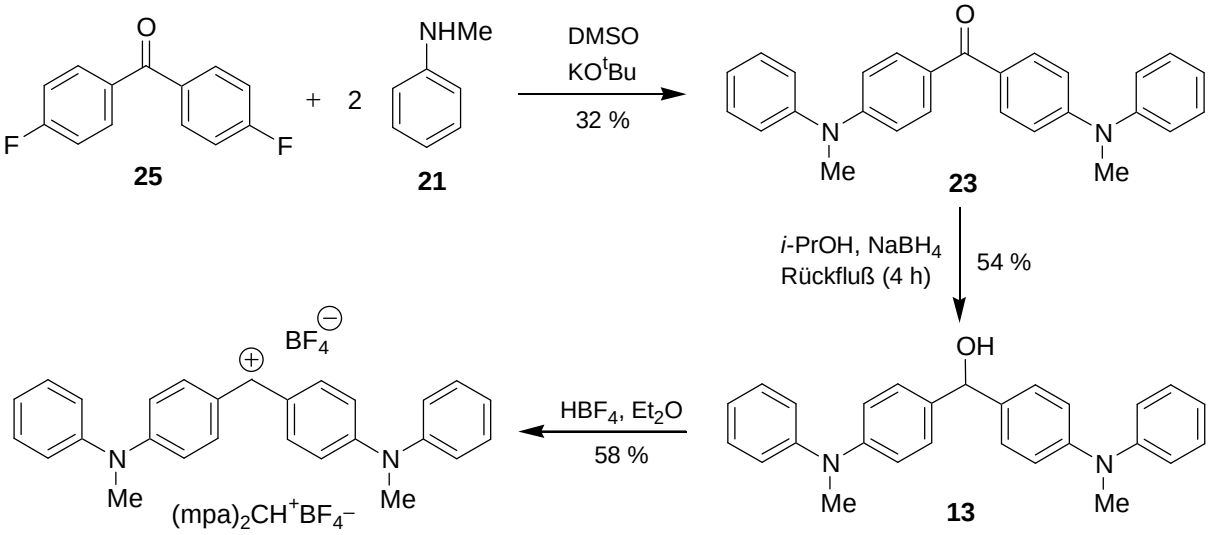


Die Reaktion lieferte jedoch nicht das gewünschte Keton **23**, sondern das 1,2-Diketon **24** in einer Ausbeute von 4 %.



Weitere Literaturrecherchen führten zu der in Schema 3.6 dargestellten Synthesestrategie, welche das gewünschte Benzhydrylium-Salz $(mpa)_2CH^+BF_4^-$ lieferte.

Schema 3.6. Erfolgreiche Synthesestrategie des Benzhydrylkation $(mpa)_2CH^+BF_4^-$.



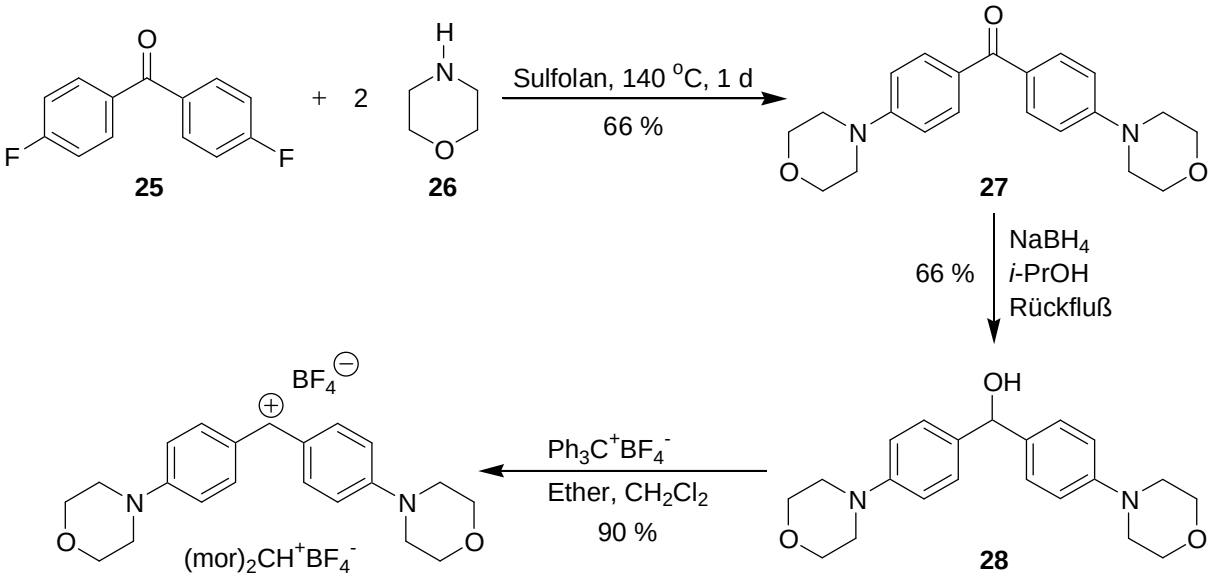
Ausgangsverbindung der Synthesesequenz ist das im Handel erhältliche 4,4'-Difluorbenzophenon (**25**). Die in der Literatur[26] beschriebene analoge Reaktion mit Morpholin wird ohne Verwendung von KO^{t}Bu durchgeführt. *N*-Methylanilin (**21**) lieferte jedoch bei Abwesenheit von KO^{t}Bu nicht das gewünschte Keton **23**, wofür die mangelnde Nucleophilie von *N*-Methylanilin verantwortlich sein dürfte. Unter Zuhilfenahme von starken Basen wie NaH oder KO^{t}Bu kann das entsprechende 4-substituierte Benzophenon **23** in 32 % Ausbeute gewonnen werden. Aus Verbindung **23** erhält man den entsprechenden sekundären Alkohol **13** durch Reduktion mit Natriumborhydrid in siedendem Isopropanol in 54 % Ausbeute. Durch Zutropfen einer etherischen HBF_4-Lösung zu dem in Diethylether gelöstem Benzhydrol **13** erhält man im letzten Schritt $(mpa)_2CH^+BF_4^-$ in 58 % Ausbeute, welches über mehrere Monate ohne Zersetzung an der Luft lagerfähig ist.

3.1.4 Synthese von Bis[4-(*N*-morpholino)phenyl]methyliumtetrafluoroborat, $(mor)_2CH^+BF_4^-$

Das Benzhydrylkation $(mor)_2CH^+BF_4^-$ ist in drei Reaktionsschritten (Schema 3.7) aus 4,4'-Difluorbenzophenon (**25**) und Morpholin (**26**) analog der in Schema 3.6 dargestellten Synthese von $(mpa)_2CH^+BF_4^-$ zugänglich. Im ersten Schritt findet eine nucleophile

aromatische Substitution unter Addition von Morpholin und anschließendem Austritt von Fluorwasserstoff statt. Wie bereits bei der Synthese von $(mpa)_2CH^+BF_4^-$ erwähnt, ist hierbei keine starke Base wie NaH oder KO^{t}Bu notwendig. Eine Reaktionstemperatur von 140 °C in Sulfolan ist ausreichend und liefert das gewünschte Keton **27** in einer Ausbeute von 66 %.

Schema 3.7. Synthesesequenz von $(mor)_2CH^+BF_4^-$.



Im zweiten Reaktionsschritt wird das Keton **27** mit Natriumborhydrid zum Benzhydrol **28** reduziert. Die Reaktion findet in siedendem Isopropanol statt und liefert 66 % des Benzhydrols **28**. Die Überführung des Alkohols **28** in das entsprechende Benzhydrylkation gelingt nicht wie bisher mit einer etherischen HBF_4-Lösung. Es ist anzunehmen, dass HBF_4 neben der Hydroxygruppe auch den Stickstoff des Morpholin-Rests von **28** protoniert.

Eine Ionisierung des Benzhydrols **28** lässt sich jedoch sehr leicht mit Trityliumtetrafluoroborat in 90 % Ausbeute durchführen, da der pK_{R+}-Wert von $(mor)_2CH^+$ (ca. 5) wesentlich größer ist als der von Ph_3C^+ (–6.6).[27]

3.1.5 Synthese des Kationenvorläufers Bis((4-dimethylamino-3-methyl)phenyl)-methoxytrimethylsilan, $(dmm)_2CHOSiMe_3$

Zur Synthese des bisher nicht bekannten Benzhydrylkations wurden die in Schema 3.8 (S. 28) dargestellten Strategien verfolgt. Analog der Synthese von $(mpa)_2CH^+$ war es vorrangiges Ziel, das entsprechende Benzhydrol **29** zu erhalten.

Ausgehend vom kommerziell erhältlichen Amin **30** kann das am Stickstoff permethylierte Diarylmethanderivat **31** in 90 % Ausbeute gewonnen werden.[28] Die Oxidation der Methylenverbindung **31** mit DDQ in MeOH liefert nicht das gewünschte Keton **32**. Auch die von Kempf[29] und Schimmel[30] eingesetzte Oxidation analoger Methylenverbindungen in stark sauren Medien mit PbO_2 war erfolglos.

Die Oxidation der Methylenverbindung **30** mit Chloranil lieferte das Keton **33** in 63 % Rohausbeute, dessen Reinigung jedoch nicht gelang. Auch die anschließende *N*-Methylierung des verunreinigten Ketons **33** konnte nicht realisiert werden.

Zum Aufbau des Benzhydrylkations wurde auch die in Schema 3.2 (S. 20) dargestellte Phosphoroxychlorid-induzierte Kondensation getestet. Das dazu notwendige Benzaldehydderivat **34** wurde analog Vilsmeier in 37 % aus dem käuflichen 2,*N*,*N*-Trimethylanilin (**35**) erhalten. Dessen Kondensation mit **35** führte jedoch nicht zum gewünschten Benzhydrol **29**, sondern lieferte in 10 % Ausbeute das Triarylmethanderivat **36**.

Die letztendlich erfolgreiche Sequenz zur Synthese der Schlüsselverbindung **29** verlief über Verbindung **37**, welche durch reduktive *N*-Methylierung aus 4-Brom-2-methylanilin (**38**) in 87 % erhalten wurde.[28]

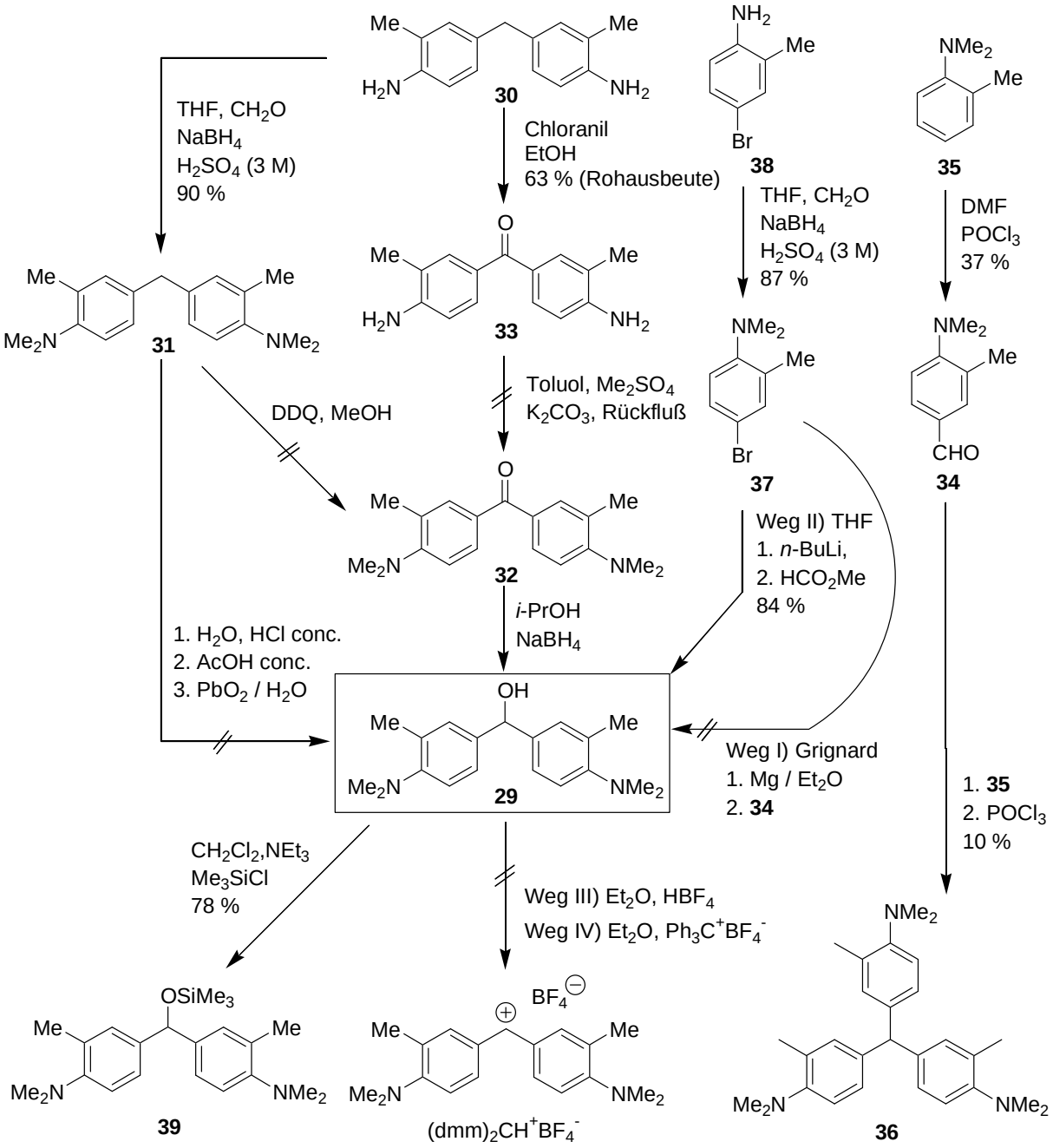
Ausgehend vom Anilin-Derivat **37** ergaben sich zwei metallorganische Reaktionen zum gezielten Aufbau des Benzhydrols **29**.

Zuerst wurde die Bromverbindung **37** mit Magnesium umgesetzt und anschließend mit dem aromatischen Aldehyd **34** versetzt (Weg I). Nach Durchführung der Grignard-Reaktion konnten jedoch nur die Edukte isoliert werden.

Erst die doppelte Addition der aus dem Halogenaromaten **37** hergestellten Lithiumorganischen Verbindung an Ameisensäuremethylester (Weg II) lieferte das Benzhydrol **29** in 84 % Ausbeute.

Die Ionisierung des Benzhydrols **29** führte sowohl mit HBF_4 in Ether (Weg III) als auch mit Trityliumtetrafluoroborat (Weg IV) in Dichlormethan analog der Synthese von $(mor)_2CH^+BF_4^-$ zu einem tief blauen Niederschlag. Nach Absaugen des Niederschlags und Luftkontakt tritt rasche Zersetzung ein.

Schema 3.8. Synthesestrategie zur Darstellung von $(dmm)_2CH^+$ bzw. des Kationenvorläufers **39** (Schlüsselverbindung **29** eingerahmt).



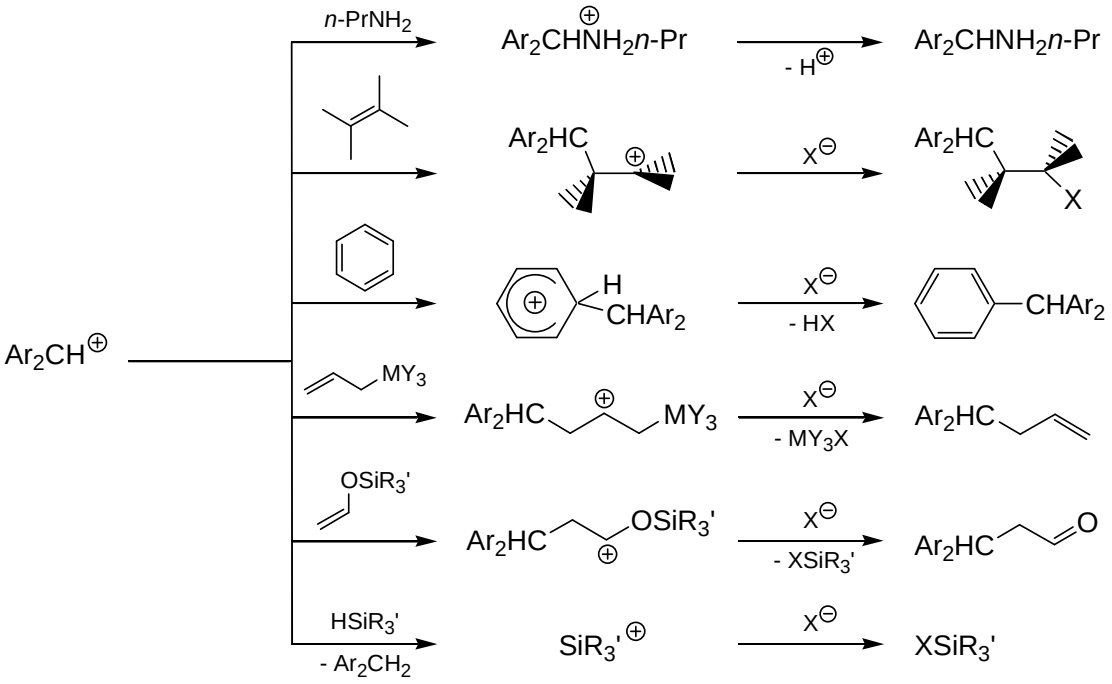
Eine Umgehung dieses Problems liefert die Synthese eines Kationenvorläufers. Wie im Falle von $(fur)_2CH^+$ wurde der Trimethylsilyl-geschützte Alkohol **39** dafür gewählt. Dieser konnte aus **29** mit Standardmethoden ($TMSCl$, NEt_3)[19] in 78 % Ausbeute erhalten werden.

3.2 Präparative Umsetzungen der Benzhydrylkationen mit Referenz-Nucleophilen

Die Umsetzungen von Benzhydrylkationen mit ungeladenen π-Systemen (Alkenen,[3,8,31,32,33,34,35] Alkinen,[36] Arenen,[37] Allylsilanen, -germanen, -stannanen,[38] Silylenolethern, Silylketenacetalen[39]), *n*-Nucleophilen[40] (Aminen,[41] Alkoholen) und Hydriden (Silanen,[42,43] Stannanen,[44] Kohlenwasserstoffen,[45] Aminboranen[46]) wurden intensiv untersucht.

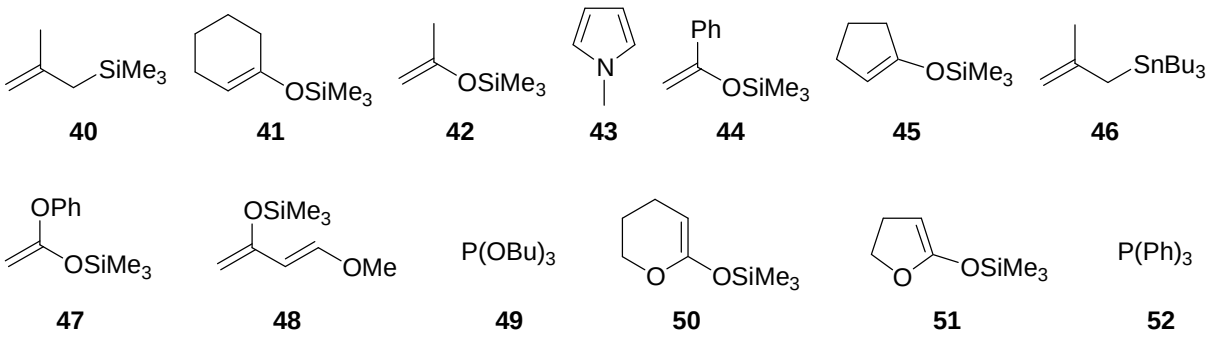
Die Reaktion zwischen Nucleophil und Benzhydrylkation wird dabei immer durch einen Angriff des Nucleophils auf die Benzhydrylposition des Diarylcarbeniumions eingeleitet (Schema 3.9).

Schema 3.9. Intensiv untersuchte Reaktionen von Benzhydrylkationen mit Nucleophilen.



Für die präparativen sowie für die kinetischen Studien mit den Benzhydrylkationen wurden Nucleophile verwendet, die analog den Reaktionen in Schema 3.9 verlaufen.

Es handelt sich dabei in erster Linie um C-C-Doppelbindungssysteme, die am nucleophilen Zentrum ein sp^2-hybridisiertes Kohlenstoffatom haben (Abbildung 3.2). Ausnahmen sind die beiden Phosphorverbindungen **49** und **52**, die für kinetische Messungen zwar verwendet, aber nicht in der Gesamtkorrelation berücksichtigt wurden.



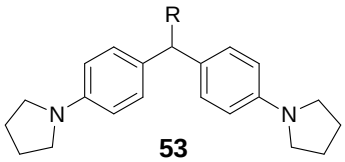
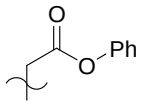
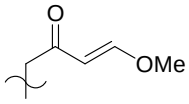
40 **41** **42** **43** **44** **45** **46**

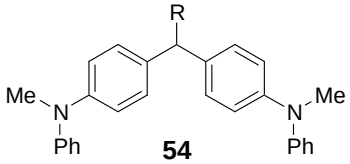
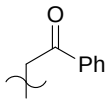
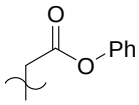
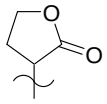
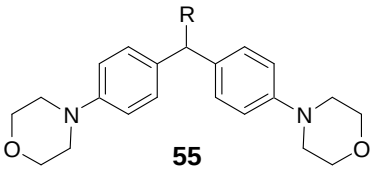
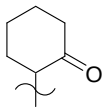
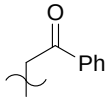
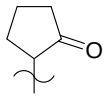
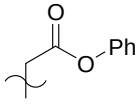
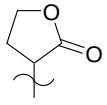
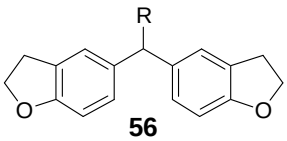
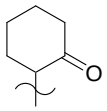
47 **48** **49** **50** **51** **52**

Abbildung 3.2. Zur Charakterisierung der neuen Benzhydrylkationen verwendete Nucleophile.

Auch bei den in der vorliegenden Arbeit untersuchten präparativen Umsetzungen von Neutralnucleophilen mit den Benzhydrylkationen wurden ausschließlich Reaktionsprodukte isoliert, bei denen eine neue C-C-Bindung zwischen der Benzhydrylposition und dem Nucleophil geknüpft wurde (Tabelle 3.1).

Tabelle 3.1. Reaktionsprodukte der Umsetzungen von Benzhydrylkationen mit ungeladenen Nucleophilen (Nu) **40-52** in Dichlormethan (Exp. Teil, Kapitel 8.2.2, S. 141 ff).

Elektrophil	Gegenion	Nu	Produkt		R	Ausbeute
$(pyr)_2CH^+$	BF_4^-	**47**	 **53**	**53h**		47 %
		48		**53i**		62 %

Elektrophil	Gegenion	Nu	Produkt		R	Ausbeute
$(mpa)_2CH^+$	BF_4^-	**40**	 **54**	**54a**		23 %
		44		**54e**		68 %
		47		**54h**		35 %
		51		**54l**		52 %
$(mor)_2CH^+$	BF_4^-	**40**	 **55**	**55a**		47 %
		41		**55b**		66 %
		43		**55d**		61 %
		44		**55e**		75 %
		45		**55f**		50 %
		47		**55h**		26 %
		51		**55l**		30 %
$(fur)_2CH^+$	OTf^-	**41**	 **56**	**56b**		43 %

Die zum Teil sehr unterschiedlichen Ausbeuten sind eine Folge der in keinem Fall optimierten Aufarbeitung. Außerdem wurde darauf verzichtet, die Reaktionsprodukte aller kinetischen Messungen zu untersuchen, da auch hier für die einzelnen Benzhydrylkationen ein analoger Reaktionsverlauf angenommen werden kann.

3.3 Kinetische Messungen und Interpretation der Ergebnisse

In Tabelle 3.2 (S. 33) sind die Geschwindigkeitskonstanten k_2 und Aktivierungsparameter der Reaktionen der neu synthetisierten Referenzbenzhydrylkationen $(pyr)_2CH^+$, $(mpa)_2CH^+$, $(mor)_2CH^+$ und $(fur)_2CH^+$ mit ungeladenen Nucleophilen dargestellt.

Die kinetischen Messungen mit den beiden in *meta*-Position substituierten Benzhydrylkationen $(dmm)_2CH^+$ und $(dmd)_2CH^+$ werden gesondert in Kapitel 3.4 (S. 39 ff) diskutiert. Grund dafür ist, dass bei der Durchführung der kinetischen Messungen mit diesen Benzhydrylkationen Komplikationen auftraten. Deshalb wurden die beiden Systeme nicht in die Gesamtkorrelation mit eingebunden und nicht als Referenzelektrophile verwendet.

Zur Bestimmung von k_2 wurden die in Kapitel 2 vorgestellten Messmethoden angewendet. Alle kinetischen Messungen verliefen nach einem Geschwindigkeitsgesetz zweiter Ordnung, erster Ordnung bezüglich des Elektrophils und erster Ordnung bezüglich des Nucleophils.
Die Bestimmung der *E*-Parameter der neuen Benzhydrylkationen erfolgte nicht auf dem ansonsten angewandten Weg. Bisher wurde der *E*-Parameter eines neuen Systems derart bestimmt, dass eine Reaktionsserie mit unterschiedlichen Nucleophilen-N_j durchgeführt wurde, deren N_j- und s_j-Parameter 1994 publiziert wurden.[1] Mit diesen Angaben konnte für jede Elektrophil-Nucleophil-Kombination gemäß Gleichung (1.1) ein einzelner E_{ij}-Parameter bestimmt werden. Aus einer Reaktionsserie wurde gemäß Gleichung (3.1) das arithmetische Mittel E_i gebildet.

$$E_i = \frac{1}{n}\sum_{j=1}^{n} E_{ij} = \frac{1}{n}\sum_{j=1}^{n}\left(\frac{\log k_{ij}}{s_j} - N_j\right) \tag{3.1}$$

n: Anzahl der Nucleophile die zur Bestimmung verwendet wurden.

E_{ij}: *E*-Parameter von Elektrophil *i* aus der Reaktion mit Nucleophil *j*.

s_j, N_j: Publizierte *N*- und *s*-Parameter von Nucleophil *j* aus 1994.[1]

Tabelle 3.2. Geschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung k_2, Reaktivitäts- und Aktivierungsparameter der Reaktionen der Benzhydrylkationen mit ungeladenen Nucleophilen (Nu). (Exp. Teil, Kapitel 8.2.3, S. 151 ff).

Benzhydryl-kation	Gegenion	Nu[a]	N	s	k_2 (20 °C) / L mol^{-1} s^{-1}	$\Delta H^{\ddagger}$ / kJ mol^{-1}	$\Delta S^{\ddagger}$ / J K^{-1} mol^{-1}
$(pyr)_2CH^+$	BF_4^-	**47**	8.23	0.81	2.36	44.848	–84.659
		48	8.57	0.84	4.41	43.835	–82.900
$(mpa)_2CH^+$	BF_4^-	**40**	4.41	0.96	3.64×10^{-2}	–	–
		41	5.21	1.00	2.14×10^{-1}	–	–
		44	6.22	0.96	2.00	–	–
		45	6.57	0.93	4.52	33.981	–116.318
		46	7.48	0.89	2.76×10^{1}	33.154	–104.106
		47	8.23	0.81	7.49×10^{1}	31.409	–101.753
		49[b]	10.36	0.70	1.33×10^{3}	–	–
		50	10.61	0.86	1.20×10^{4}	–	–
		51	12.56	0.70	4.32×10^{4}	–	–
		52[b]	14.33	0.65	2.91×10^{5}	–	–
$(mor)_2CH^+$	BF_4^-	**40**	4.41	0.96	8.54×10^{-2}	–	–
		41	5.21	1.00	5.18×10^{-1}	–	–
		42	5.41	0.91	7.45×10^{-1} [c]	–	–
		43	5.85	1.03	2.25 [d]	–	–
		44	6.22	0.96	4.36	38.630	–100.740
		45	6.57	0.93	1.05×10^{1}	33.677	–110.336
		46	7.48	0.89	5.53×10^{1}	31.379	–104.382
		47	8.23	0.81	1.38×10^{2}	32.346	–93.501
		48	8.57	0.84	3.81×10^{2}	31.540	–87.805
		49[b]	10.36	0.70	1.86×10^{3}	–	–
		50	10.61	0.86	2.28×10^{4}	–	–
		51	12.56	0.70	8.59×10^{4}	–	–
		52[b]	14.33	0.65	4.24×10^{5}	–	–

Benzhydryl-kation	Gegenion	Nu[a]	*N*	*s*	k_2 (20 °C) / L mol^{-1} s^{-1}	$\Delta H^{\ddagger}$ / kJ mol^{-1}	$\Delta S^{\ddagger}$ / J K^{-1} mol^{-1}
$(fur)_2CH^+$	OTf^-	**40**	4.41	0.96	1.16×10^3	–	–
		41	5.21	1.00	7.61×10^3	–	–
		45	6.57	0.93	9.35×10^4	–	–

[a] Abkürzungen der Nucleophile siehe Abbildung 3.2 (S. 30). [b] Wurden für die Gesamtkorrelation nicht herangezogen. *N*- und *s*-Parameter aus Lit.[47]. [c] Einfachbestimmung. [d] Unter Verwendung von 2,6-Di-*tert*-butyl-pyridin.

Von der herkömmlichen Methode der Bestimmung der *E*-Parameter wurde in dieser Arbeit abgewichen, da es das Ziel war, eine möglichst große und lückenlose Elektrophilieskala zu schaffen. Diese Skala sollte durch eine große Korrelationsanalyse basierend auf alten und neuen Daten erstellt werden, die danach unverändert Bestand haben soll. Für diese Gesamtkorrelation wurden neben älteren Daten und den Ergebnissen dieser Arbeit auch neue Ergebnisse anderer AK-Mitarbeiter[47,48] verwendet. Die neuen Daten stammen aus einer konzertierten Aktion im ersten Halbjahr 2000, die das vorrangige Ziel hatte, die genannten Lücken der Elektrophilieskala für Benzhydrylkationen mit $E < 0$ zu schließen.

Nach Vereinigung aller Daten ergab sich ein Basissatz aus 23 Benzhydrylkationen und 38 π-Nucleophilen (Aromaten, Alkene, Allylsilane und -stannane, Silylenolether, Silylketenacetale und Enamine), der insgesamt durch 209 kinetische Reaktionen beschrieben ist. Dieser Basissatz wurde der Gesamtkorrelation unterworfen.

Als Referenzelektrophile wurden nur solche Benzhydrylkationen verwendet, die mit mindestens drei π-Nucleophilen untersucht waren. Analog zu früheren Berechnungen der Reaktivitätsparameter *E*, *N* und *s* wurde der *E*-Parameter des Bis(*p*-methoxy)benzhydryliumkations $(ani)_2CH^+$ mit $E = 0$ und der Nucleophil-spezifische Steigungsparameter *s* von 2-Methylpent-1-en mit $s = 1.00$ fixiert. Elektrophil-Nucleophil-Kombinationen, deren Geschwindigkeitskonstanten $k_2 > 10^8$ L mol^{-1} s^{-1} waren, wurden außer Betracht gelassen. Dies begründet sich dadurch, dass in früheren Arbeiten eine Abweichung von der Korrelationsgeraden gefunden wurde, sobald man sich der Diffusionsgrenze (5×10^9 L mol^{-1} s^{-1}) nähert.[49]

Aufbauend auf diesen Nebenbedingungen wurden alle anderen Reaktivitätsparameter *E*, *N* und *s* gemäß Gleichung (1.1) berechnet.

Dazu wurde eine Korrelationsanalyse unter Verwendung des Programms "What's*Best!* 4.0 Commercial" von LINDO Systems Inc. durchgeführt, bei der Δ^2 gemäß Gleichung (3.2) minimiert wurde.

$$\Delta^2 = \Sigma(\log k_{exp} - \log k_{calc})^2 = \Sigma(\log k_{exp} - s(E + N))^2 \qquad (3.2)$$

Eine graphische Darstellung der Korrelationsanalyse der Reaktionen von Benzhydrylkationen mit ungeladenen π-Nucleophilen ist in Abbildung 3.3 gezeigt. Der Auftragung log k = f (E), in der jede Korrelationsgerade einem Nucleophil entspricht, ist zu entnehmen, dass für unterschiedliche Nucleophile nahezu gleiche Steigungen vorliegen.

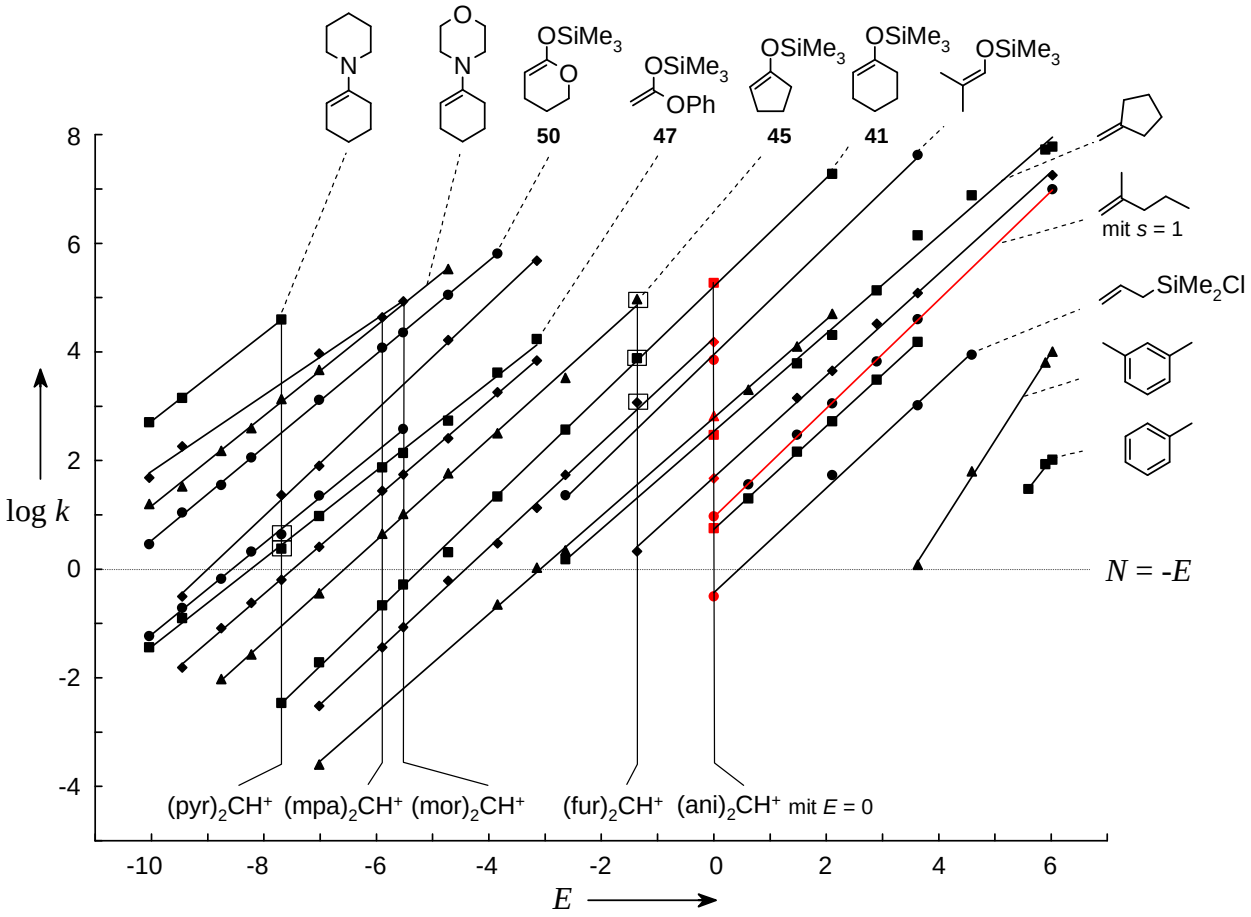


Abbildung 3.3. Auftragung von log k gegen E der Reaktionen von Benzhydrylkationen mit π-Nucleophilen (Dichlormethan, 20 °C). Alle Daten von $(mpa)_2CH^+$ und $(mor)_2CH^+$ aus dieser Arbeit, ebenso die Datenpunkte von $(pyr)_2CH^+$ und $(fur)_2CH^+$, die durch Kästchen hervorgehoben sind. Alle anderen Datenpunkte aus Lit.[7].

Aus diesen ähnlichen Steigungen und dem engen Bereich, der durch kinetische Messungen unter Bedingungen zweiter Ordnung ($-6 < \log k < 9$) zugänglich ist, ergibt sich, dass eine Kreuzung zweier Korrelationsgeraden nur bei Nucleophilen mit ähnlichen *N*-Parametern möglich ist. Gleichzeitig bedeutet dies, dass sich bei Nucleophilen mit stark unterschiedlichen *N*-Parametern die relativen Reaktivitäten im experimentell relevanten Bereich nicht umkehren können.

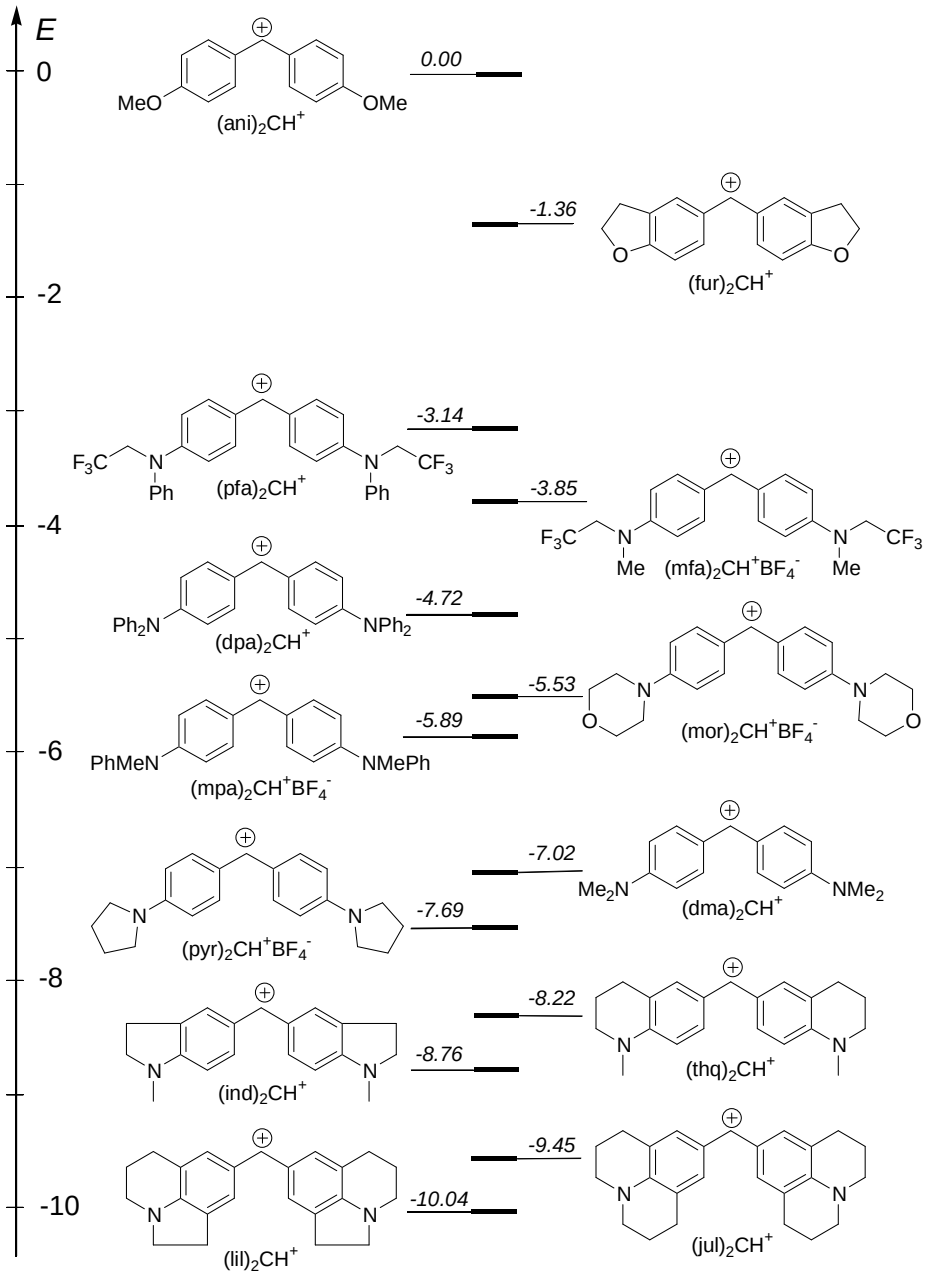


Abbildung 3.4. Elektrophilieskala der Benzhydrylkationen mit $E < 0$ und deren berechnete *E*-Parameter. $(fur)_2CH^+$, $(mor)_2CH^+$, $(mpa)_2CH^+$ und $(pyr)_2CH^+$ aus dieser Arbeit. Alle nicht in dieser Arbeit ermittelten Daten aus Lit.[7].

Alle Benzhydrylkationen mit $E < 0$, die aus der Gesamtkorrelation stammen, sind in Abbildung 3.4 dargestellt. Zusammen mit der lückenlosen Elektrophilieskala mit $6 > E > 0$ kann nun über Elektrophile eines einheitlichen Strukturtyps (Benzhydrylkationen) mit einem Reaktivitätsbereich von mehr als 16 logarithmischen Einheiten ($6 > E > -10$) verfügt werden.

Unter der Vereinfachung von Gleichung (1.1) (Vernachlässigung des Steigungsparameters *s*) kann die semiquantitative Aussage getroffen werden, dass Elektrophil-Nucleophil-Kombinationen bei 20 °C stattfinden, wenn $\log k_2 = E + N > -5$ ist. Mit dieser Faustregel und der weiteren technischen Nebenbedingung, dass nur Reaktionen mit $\log k < 6$ mit den uns zugänglichen Messmethoden verfolgbar sind, können mit dieser neuen Elektrophilieskala Nucleophile im Bereich $16 > N > -11$ untersucht werden.
Dieser Bereich deckt einen Großteil der in der organischen präparativen Synthese verwendeten Nucleophile ab. Als Beispiele für schwache Nucleophile können Aromaten, Alkene oder Silane erwähnt werden. Mit Hilfe der gut stabilisierten Benzhydrylkationen ($E < 0$) können ebenso starke Nucleophile wie die Klassen der Enamine, Silylketenacetale oder auch „freie“ Carbanionen untersucht werden.

Auf die Verwendung der neu charakterisierten Benzhydrylkationen wird in den folgenden Kapiteln bei der Bestimmung der Nucleophilie von Diazoverbindungen in Dichlormethan (Kapitel 4) und Carbanionen in Wasser (Kapitel 5 und 6) eingegangen.

Neben der Charakterisierung der neuen Benzhydrylkationen als Referenzelektrophile ergab sich unter Verwendung der neuen Daten die Möglichkeit der Quantifizierung neuer σ^+-Parameter gemäß Hammett. Das Interesse an neuen σ^+-Parametern ergibt sich daraus, dass die Hammett-Gleichung die am weitesten entwickelte empirische Gleichung ist, welche kinetische, thermodynamische und spektroskopische Daten miteinander korreliert. Während es eine Fülle von Substituentenkonstanten von elektronenziehenden Resten gibt, waren nur wenige Substituenten bekannt, die stärkere Elektronendonoren sind als Alkoxygruppen.
Frühere Studien zeigten eine mäßige Korrelation ($r = 0.9955$)[50] zwischen σ^+ der *p*-Substituenten in Benzhydrylium-Ionen und dem Elektrophilieparamter *E*, was durch unterschiedliche Verdrillungswinkel der beiden Arylreste in unsymmetrisch substituierten Benzhydrylkationen hervorgerufen wurde.[51]

Die Charakterisierung der neuen Benzhydrylkationen lieferte eine Vielzahl symmetrisch substituierter Systeme mit gleichbleibendem sterischen Anspruch am Reaktionszentrum, die eine vergleichsweise bessere Korrelation $\sigma^+ = f(E)$ mit $r = 0.9986$ lieferten (Abbildung 3.5). Die erhaltene Geradengleichung erlaubt es, anhand der experimentell bestimmten E-Parameter σ^+-Parameter neuer Substituenten zu bestimmen. In Abbildung 3.5 sind die drei σ^+-Parameter der in dieser Arbeit neu bestimmten Substituenten in Klammern angegeben.

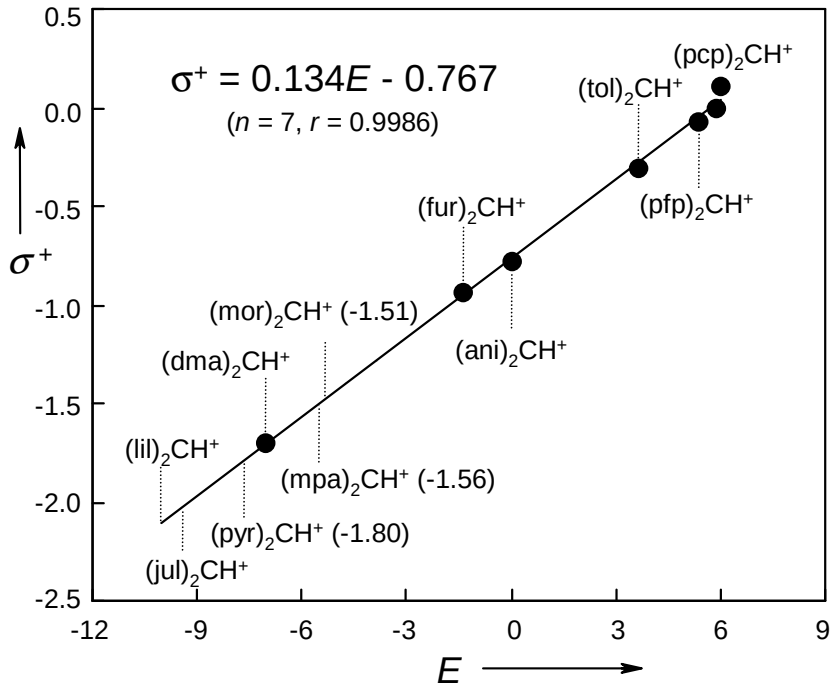
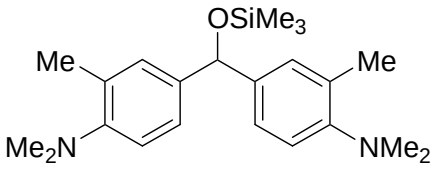


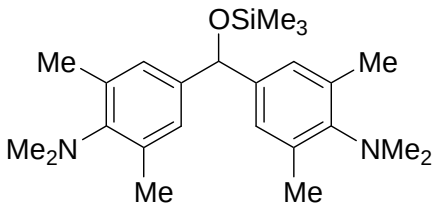
Abbildung 3.5. Auftragung von σ^+-Paramtern[52] gegen die Elektrophilieparameter E symmetrisch substituierter Benzhydrylkationen. σ^+-Paramter (in Klammern) wurden in dieser Arbeit mittels der angegebenen Geradengleichung ermittelt.

3.4 Charakterisierung *meta*-substituierter Benzhydrylkationen

Wie zu Beginn dieses Kapitels erwähnt, wird noch auf die kinetischen Untersuchungen der *para*-Dimethylamino-*meta*-methyl-substituierten Benzhydrylkationen $(dmm)_2CH^+$ und $(dmd)_2CH^+$ eingegangen (Strukturen S. 43). Ausgangsverbindung der Untersuchungen war das Trimethylsilylgeschützte Benzhydrol **39**, da die Synthese des entsprechenden Benzhydrylkations $(dmm)_2CH^+$ erfolglos war (Kapitel 3.1.5, S. 26 ff). Außer Verbindung **39** wurde auch der Trimethylsiloxy-geschützte Vorläufer **57** von $(dmd)_2CH^+$ untersucht, welcher von Dr. G. Remennikov[53] synthetisiert wurde.



39



57

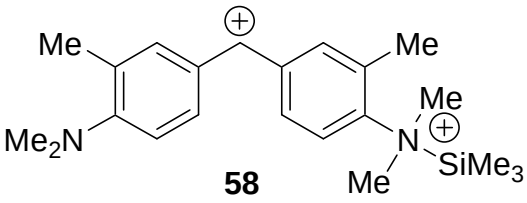
Die beiden Kationenvorläufer **39** und **57** zeigten bei den kinetischen Experimenten in Dichlormethan gleiche Verhaltensmuster. Die folgende Schilderung bezieht sich vorerst auf Verbindung **39**:

Beim Zugeben von Trimethylsilyltriflat (TMSOTf) zur Ionisierung von **39** konnte in Dichlormethan keine farbliche Veränderung beobachtet werden. Ebenso ist keine Verfärbung dieser Lösung bei Einwirkung von HBF_4 oder konz. HCl zu beobachten. Gibt man hingegen einen Tropfen der Lösung von **39** in Dichlormethan auf eine Kieselgel-Platte und erhitzt mit dem Heißluftfön, tritt eine Blaufärbung auf. Dies war ein Indiz dafür, dass grundsätzlich eine Spezies erzeugt werden kann, die ein Absorptionsmaximum im Bereich der bekannten stabilen Referenzbenzhydrylkationen zeigt.

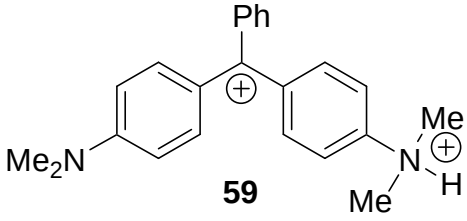
Nach diesen Vorversuchen wurde UV/Vis-spektroskopisch mittels J&M das Verhalten von **39** im Bereich $250 < \lambda < 800$ nm untersucht. Verbindung **39** zeigt Absorptionsmaxima bei 228 und 266 nm in Dichlormethan. Die portionsweise Zugabe von TMSOTf (bis 10 Äquivalente) führt zu einer kontinuierlichen Zunahme eines Peaks bei 419 nm. Eine blaue Verfärbung, die für das Entstehen eines *p*,*p*'-Dimethylamino-substituierten Benzhydrylkations sprechen würde, war nicht feststellbar.

Die anschließende Zugabe von Triethylamin führt jedoch zu einem zusätzlichen Peak bei 637 nm, der für die blaue Farbe verantwortlich ist. Mit zunehmender Menge an NEt_3 verschwindet der Peak bei 419 nm während der Peak bei 637 nm immer intensiver wird. Nach Zugabe einer äquivalenten Menge NEt_3 bezüglich TMSOTf erreicht der Peak bei 637 nm sein Absorptionsmaximum. Eine weitere Zugabe von NEt_3 führt zur Abnahme der Absorption, was für eine Reaktion des überschüssigen NEt_3 mit dem erzeugten Benzhydrylkation spricht. Ein Kontrollexperiment mit je 5 Äquivalenten TMSOTf und NEt_3 lieferte das gleiche Ergebnis wie mit jeweils 10 Äquivalenten.
Analoge Verhaltensweisen zeigt der höher methylierte Kationenvorläufer **57**. Die beiden relevanten Absorptionen liegen allerdings bei 430 nm und 683 nm.

Die Quintessenz der Vorversuche mit **39** ist, dass bei Zugabe äquivalenter Mengen an TMSOTf und NEt_3 zu **39** eine Spezies entsteht, welche bei 637 nm absorbiert. Aufgrund der Vielzahl *p*-Amino-substituierter Benzhydrylkationen, deren Absorptionsspektren bekannt sind, kann der Peak bei 637 nm dem aus **39** entstandenen Benzhydrylkation $(dmm)_2CH^+$ (Formel S. 43) zugeordnet werden.
Die bei der Umsetzung von **39** mit TMSOTf beobachtete Absorptionsbande bei 419 nm ist vermutlich auf Verbindung **58** zurückzuführen, bei der eine Dimethylaminogruppe des Kations $(dmm)_2CH^+$ silyliert ist. Einen Hinweis dafür liefert die strukturanaloge dikationische Verbindung **59**, ein Abkömmling von Malachit-Grün, welche ein Absorptionsmaximum bei 460 nm hat.[54]



58

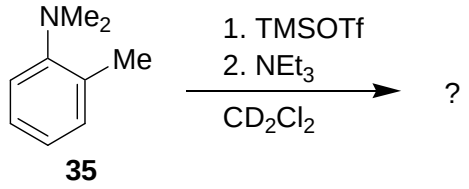


59

Zusätzliche NMR-Experimente sollten einen Hinweis erbringen, ob TMSOTf in der Lage ist, eine aromatische Dimethylamino-Gruppe mit *ortho*-Methylsubstituenten in das quartäre Ammonium-Salz zu überführen.

Versuche, das Dikation **58** bzw. das *N*-Silylierungsprodukt von $(dmd)_2CH^+$ NMR-spektroskopisch nachzuweisen, waren erfolglos, da beim Behandeln der beiden Benzhydrylkationen-Vorläufer **39** bzw. **57** mit TMSOTf in CD_2Cl_2 komplexe Spektren mit einer Vielzahl von Signalen auftraten, was eine Auswertung unmöglich machte.
Deshalb wurden entsprechende NMR-Experimente mit 2,*N*,*N*-Trimethylanilin (**35**) in CD_2Cl_2 durchgeführt, da hier eine zu **39** analoge *ortho*-substituierte Struktur vorliegt. (Schema 3.10).

Schema 3.10. NMR-Experiment des Anilinderivats **35** mit TMSOTf und NEt_3.



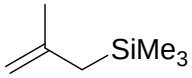
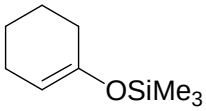
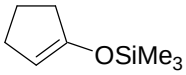
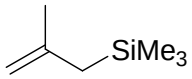
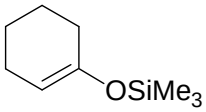
35

Folgender Verlauf wurde dabei festgestellt: Bei Zugabe von TMSOTf zu **35** verändert sich die Struktur des Peaks der Dimethylaminogruppen. Es tritt eine Signalverbreiterung und ein Tieffeldshift von 2.69 ppm auf 2.80 ppm ein. Dies deutet darauf hin, dass ein Angriff der Trimethylsilylgruppe am Stickstoff stattgefunden hat. Die anschließende Zugabe der äquivalenten Menge an NEt_3 liefert das Ausgangs-NMR.

Aufgrund der geschilderten Vorversuche und der Zuweisung der beiden Absorptionsbanden bei 637 und 683 nm zu den beiden Benzhydrylkationen $(dmm)_2CH^+$ und $(dmd)_2CH^+$, können die beiden Systeme mit Referenznucleophilen kinetisch vermessen werden.

Die Durchführung der kinetischen Experimente erfolgte mit der üblichen Technik (J&M). Die Daten konnten anschließend gemäß zweiter Ordnung ausgewertet werden (Tabelle 3.3). Die Vorgehensweise bei den kinetischen Messungen erfolgte analog der vorher geschilderten Aufklärung der Reaktionsmechanismen, wobei ungefähr äquimolare Mengen an Kationenvorläufer (**39** bzw. **57**), TMSOTf und NEt_3 verwendet wurden. Die Qualität der kinetischen Messungen entsprachen nicht denen der bereits geschilderten Referenzbenzhydrylkationen, die Reaktionen waren jedoch teilweise bis zu 90 % Umsatz auswertbar. Im Vergleich zu den Referenzbenzhydrylen wurden keine präparativen Studien zur Produktanalyse gemacht.

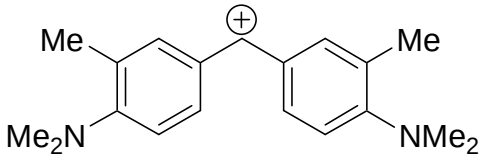
Tabelle 3.3. Geschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung (k_2 (20 °C)) der Reaktionen von *meta*-substituierten Benzhydrylkationen außerhalb des Basissatzes mit ungeladenen π-Nucleophilen (Exp. Teil, Kapitel 8.2.3.5 und 8.2.3.6, S. 168 ff).

Benzhydrylkation und Gegenion	π-Nucleophil	N	s	k_2 (20 °C) / L mol^{-1} s^{-1}
$(dmm)_2CH^+OTf^-$	 **40**	4.41	0.96	8.98×10^{-2}
	 **41**	5.21	1.00	6.26×10^{-1}
	 **45**	6.57	0.93	1.02×10^{1}
$(dmd)_2CH^+OTf^-$	 **40**	4.41	0.96	5.49
	 **41**	5.21	1.00	4.46×10^{1}

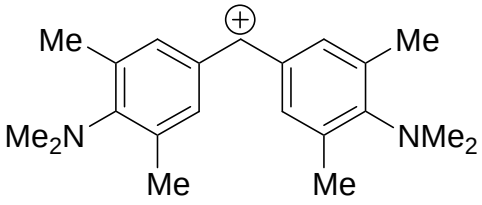
Die *E*-Parameter der beiden neuen Benzhydrylkationen können nun unter Verwendung der *N*- und *s*-Parameter der π-Referenznucleophile und der Geschwindigkeitskonstanten (k) (Tabelle 3.3) durch Minimierung von Δ^2 (Gleichung 3.3) berechnet werden.[55]

$$\Delta^2 = \Sigma(\log k - s(E + N))^2 \qquad (3.3)$$

Für die beiden Benzhydrylkationen $(dmm)_2CH^+$ und $(dmd)_2CH^+$ wurden folgende *E*-Parameter ermittelt:



$(dmm)_2CH^+$



$(dmd)_2CH^+$

	$(dmm)_2CH^+$	$(dmd)_2CH^+$
E (berechnet)	–5.47	–3.60

Ist Gleichung (1.1) erfüllt, muss die Auftragung (log *k*)/*s* = f (*N*) eine Gerade mit der Steigung 1 ergeben. Abbildung 3.6 zeigt, dass die experimentell bestimmten Geschwindigkeitskonstanten von den durch Minimierung der kleinsten Fehlerquadrate ermittelten Einheitsgeraden kaum abweichen.

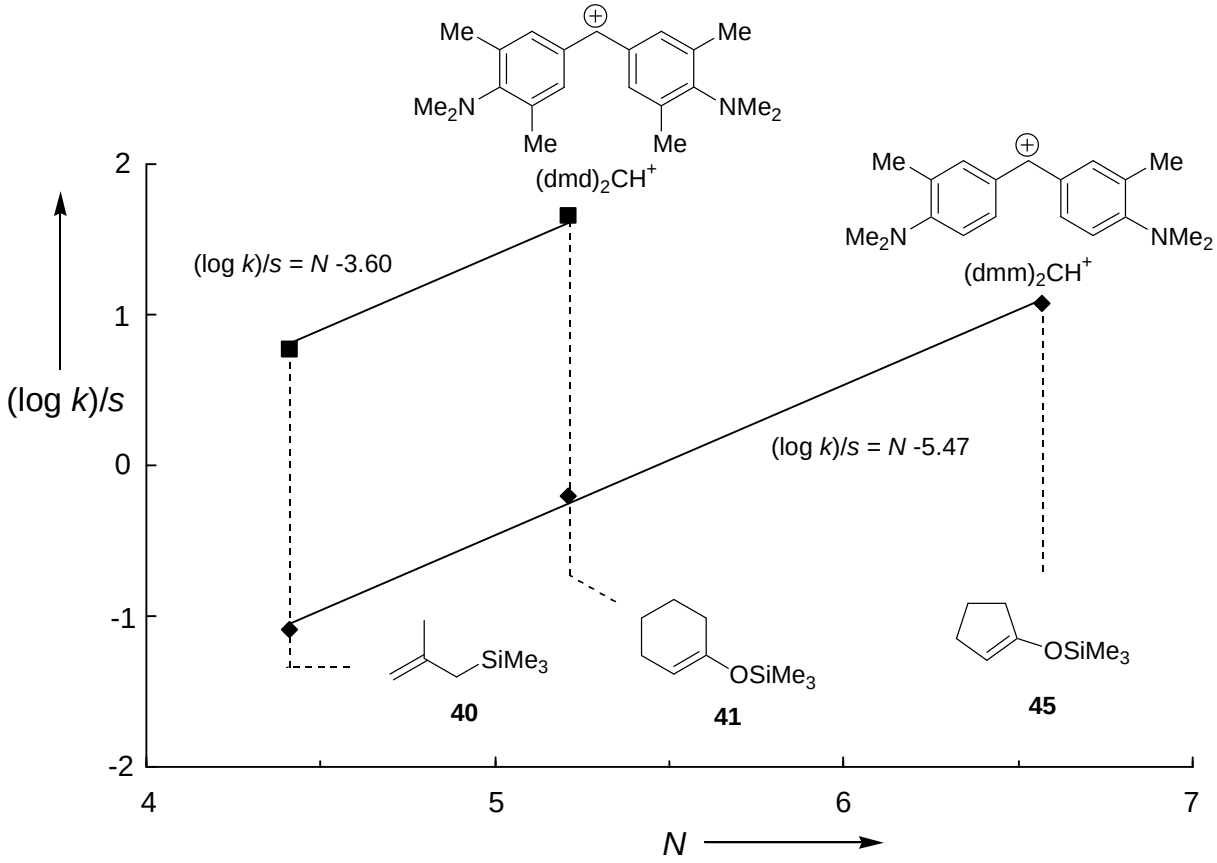
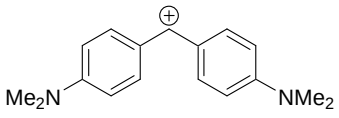
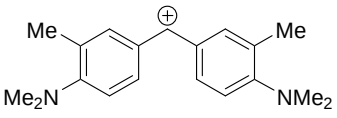
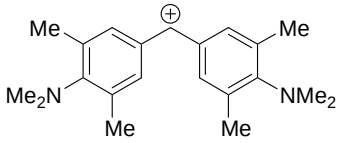


Abbildung 3.6. Auftragung von (log *k*)/*s* gegen *N* bei den Reaktionen von *meta*-substituierten Benzhydrylkationen $(dmd)_2CH^+$ und $(dmm)_2CH^+$ mit π-Referenznucleophilen (Dichlormethan, 20 °C).

Die beiden in *meta*-Position substituierten Benzhydrylkationen können aufgrund der ermittelten *E*-Parameter mit den Referenzbenzhydrylkationen verglichen werden. Die Einführung je einer Methylgruppe pro Arylrest in *meta*-Position (→$(dmm)_2CH^+$) des unsubstituierten Dimethylamino-System $(dma)_2CH^+$ führt zu einer Reaktivitätserhöhung von 1.55 Zehnerpotenzen (Tabelle 3.4). Dies entspricht einer Erhöhung der Geschwindigkeitskonstanten um ungefähr den Faktor 30. $(dmm)_2CH^+$ mit $E = -5.47$ ist bezüglich seiner Reaktivität mit den ebenfalls in dieser Arbeit charakterisierten Referenzbenzhydrylen $(mpa)_2CH^+$ ($E = -5.89$) und $(mor)_2CH^+$ ($E = -5.53$) vergleichbar. Zwei weitere Methylgruppen in den beiden verbleibenden *meta*-Positionen (→$(dmd)_2CH^+$) führen zu einer zusätzlichen Reaktivitätserhöhung von 1.87 logarithmischen Einheiten. Vergleichbare Reaktivität aus dem Elektrophilie-Basissatz haben die beiden Fluor-substituierten Benzhydrylkationen $(mfa)_2CH^+$ ($E = -3.85$) und $(pfa)_2CH^+$ ($E = -3.14$).

Tabelle 3.4. Vergleich der Reaktivitäten der Benzhydrylkationen $(dmm)_2CH^+$ und $(dmd)_2CH^+$ mit dem Referenzsystem $(dma)_2CH^+$.

			
	$(dma)_2CH^+$	$(dmm)_2CH^+$	$(dmd)_2CH^+$
E	−7.02	−5.47	−3.60
k_2 mit **40**	3.04×10^{-3}	8.98×10^{-2}	5.49
k_{rel}	1	30	1806
k_2 mit **41**	1.91×10^{-2}	6.26×10^{-1}	4.46×10^{-1}
k_{rel}	1	33	2335

Wegen der oben beschriebenen Probleme der Generierung dieser Carbokationen werden sie nicht als Referenzelektrophile eingesetzt.

4 Nucleophilie von Diazoverbindungen

4.1 Einleitung

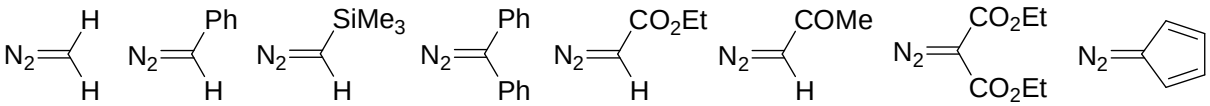
Diazoverbindungen sind ambivalente Reagenzien,[56] deren Chemie intensiv untersucht wurde.[57,58,59] Während Elektrophile üblicherweise am nucleophilen Kohlenstoff angreifen,[60] ist der terminale Stickstoff der Diazogruppe die bevorzugte Angriffsstelle von Nucleophilen.[61] Ihr ambivalentes Verhalten wurde auch bei [3+2]-Cycloadditionen mit Dipolarophilen beobachtet (Huisgen-Reaktion).[62,63,64]

So reagiert beispielsweise Diazoessigsäuremethylester sowohl schnell mit starken Nucleophilen (z.B. Enaminen) als auch mit starken Elektrophilen (z.B. ungesättigte Ester und Nitrile), während die Cycloaddition mit Enolethern und Alkyl-substituierten Ethylenen langsam verläuft.[65]

Dieses Verhaltens wurde durch die Störungs-MO-Theorie erklärt.[65,66,67]

Im Rahmen dieser Arbeit sollte die nucleophile Reaktivität der Diazoverbindungen **60a-h** (Schema 4.1) gegenüber den in Kapitel 3 beschriebenen Benzhydrylkationen untersucht werden.

Schema 4.1. Für kinetische Studien ausgewählten Diazoverbindungen **60a-h**.



60a **60b** **60c** **60d** **60e** **60f** **60g** **60h**

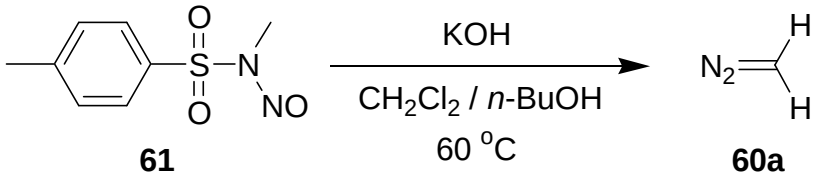
Da Diazocyclopentadien (**60h**) von Benzhydrylkationen nicht, wie **60a-g** am Diazokohlenstoff angegriffen wird, wird es gesondert in Kapitel 4.10 (S. 67 ff) diskutiert.

4.2 Synthese der Diazoverbindungen

Trimethylsilyldiazomethan (**60c**) und Diazoessigsäureethylester (**60e**) wurden kommerziell erworben, wohingegen alle anderen Diazoverbindungen synthetisiert werden mussten.

Diazomethan (**60a**) wird aus *N*-Methyl-*N*-nitroso-*p*-toluolsulfonamid (**61**) mit KOH in Dichlormethan und *n*-Butanol hergestellt (Schema 4.2). Das üblicherweise verwendete Verfahren mit Ethanol und Diethylether wurde nicht verwendet,[68] da eine alkoholfreie Lösung erwünscht war. Die Reaktionstemperatur wird bei 60 °C gehalten, wobei das entstehende Diazomethan (**60a**) sofort entweicht. In den präparativen Reaktionen wurde das Dichlormethan mittels eines Kühlers zurückgehalten und das Diazomethan (**60a**) direkt in die Lösung des Benzhydrylkations eingeleitet. Für die kinetischen Messungen wurde eine Lösung des Diazomethans in Dichlormethan verwendet.

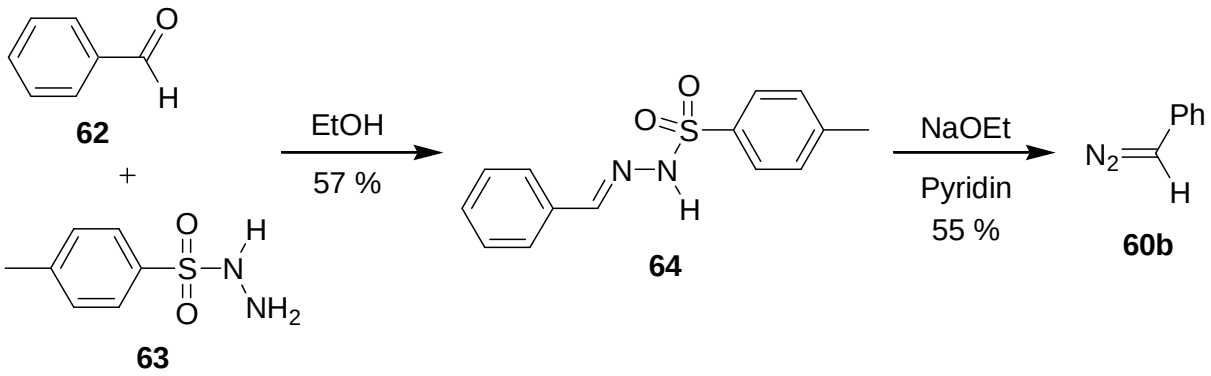
Schema 4.2. Synthese von Diazomethan (**60a**).[68]



Die Konzentrationen der Lösungen von **60a**, **60c** und **60e** wurden direkt vor den kinetischen Messungen durch Umsetzung mit überschüssiger Benzoesäure und anschließender Rücktitration mit NaOH bestimmt.[69]

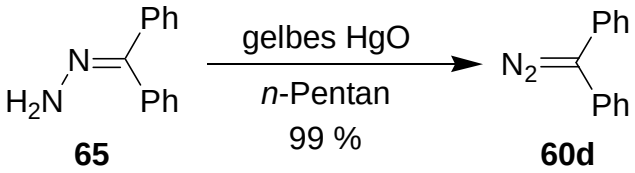
Phenyldiazomethan (**60b**) wird in zwei Syntheseschritten erhalten (Schema 4.3). Im ersten Schritt erhält man aus Benzaldehyd (**62**) und *p*-Toluolsulfonsäurehydrazid (**63**) in 57 % Ausbeute Benzaldehyd-*p*-toluolsulfonylhydrazon (**64**). Die Behandlung von **64** mit Natriumethanolat in Pyridin liefert **60b** in 55 % Ausbeute.[70]

Schema 4.3. Synthese von Phenyldiazomethan (**60b**).[70]



Diphenyldiazomethan (**60d**) wird aus kommerziell erhältlichem Benzophenonhydrazon (**65**) durch Oxidation mit gelbem Quecksilberoxid nach Smith und Howard in 99 % Ausbeute erhalten (Schema 4.4).[71]

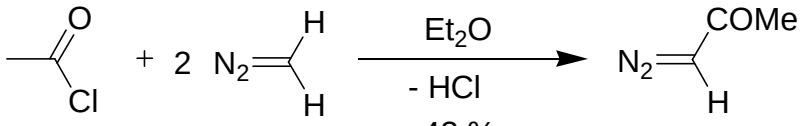
Schema 4.4. Synthese von Diphenyldiazomethan (**60d**).[71]



65 **60d**

Diazoaceton (**60f**) wird aus Acetylchlorid (**66**) und zwei Äquivalenten Diazomethan (**60a**) in Diethylether gemäss Arndt und Amende in 43 % dargestellt (Schema 4.5).[72]

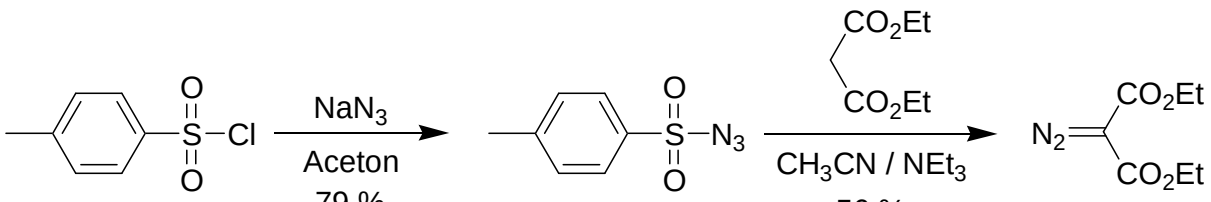
Schema 4.5. Synthese von Diazoaceton (**60f**).[72]



66 **60a** **60d**

Im ersten Schritt der Synthese von Diazomalonsäurediethylester (**60g**) wird *p*-Toluolsulfonsäurechlorid (**67**) mit Natriumazid in 79 % Ausbeute zu Tosylazid (**68**) umgesetzt (Schema 4.6).[73] Im Anschluss wird durch Diazogruppenübertragung von **68** auf Malonsäurediethylester unter Baseneinwirkung die gewünschte Verbindung **60g** in 56 % Ausbeute erhalten.[74]

Schema 4.6. Synthese von Diazomalonsäurediethylester (**60g**).[73,74]



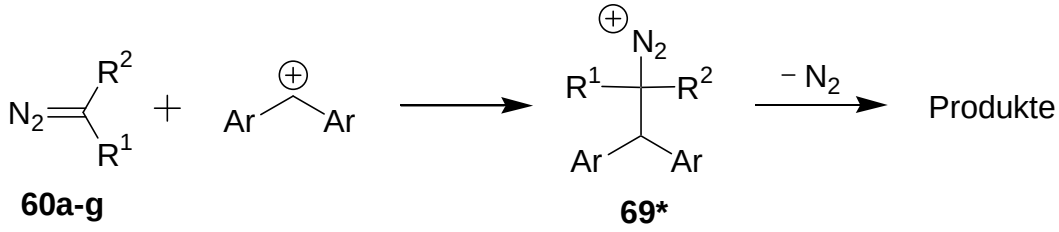
67 **68** **60g**

4.3 Präparative Umsetzungen der Diazoverbindungen mit Benzhydryl-kationen

4.3.1 Reaktionsprodukte der präparativen Umsetzungen

Bei den Reaktionen der Diazoverbindungen **60a-g** mit den Benzhydrylkationen Ar_2CH^+ kann angenommen werden, dass zuerst die Diazonium-Salze **69*** entstehen, aus denen die isolierten Produkte gebildet werden (Schema 4.7 und Tabelle 4.1 auf S. 51).

Schema 4.7. Reaktion von Benzhydrylkationen mit den Diazoverbindungen **60a-g**.



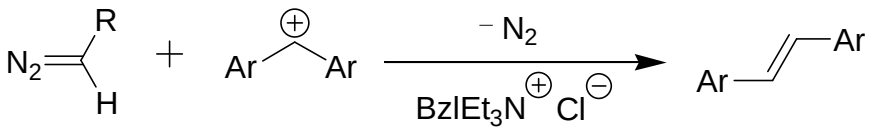
60a-g **69***

Obgleich in der folgenden Diskussion die Diazonium-Ionen **69*** als Intermediate betrachtet werden, wären die Ergebnisse ebenso mit einem Mechanismus im Einklang, bei dem sich die C-N_2-Bindung zu lösen beginnt, bevor der Angriff des Elektrophils abgeschlossen ist. Nach quantenchemischen Berechnungen soll das Benzyldiazonium-Ion nicht existieren.[75,76]

Da der Substitutionstypus der verwendeten Benzhydrylkationen wenig Einfluss auf die Reaktionsprodukte hat, wurden nicht alle kinetisch untersuchten Elektrophil-Nucleophil-Kombinationen auch präparativ untersucht. Jedoch wurde jede Diazoverbindung mit mindestens einem Elektrophil umgesetzt.

Bei den Umsetzungen von Benzhydryliumtetrafluoroboraten oder -triflaten mit Diazomethan (**60a**), Phenyldiazomethan (**60b**) oder Trimethylsilyldiazomethan (**60c**) wurden analog der BF_3-katalysierten Bildung von Polymethylen aus Diazomethan (**60a**)[77,78] nur unlösliche polymere Produkte erhalten. Die *E*-Stilbene **70-Ar** wurden jedoch gebildet (Schema 4.8), als die Reaktionen der Benzhydryl-Salze mit **60a** und **60c** unter sonst gleichen Bedingungen in Gegenwart von 5 Äquivalenten Benzyltriethylammoniumchlorid ($BzlEt_3N^+Cl^–$) durchgeführt wurden, wobei das quartäre Ammoniumsalz als Base fungiert (Tabelle 4.1).

Schema 4.8. Reaktionsprodukte **70-Ar** der Reaktion von Benzhydrylkationen mit **60a** oder **60c** unter Verwendung von Benzyltriethylammoniumchlorid ($BzlEt_3N^+Cl^-$).

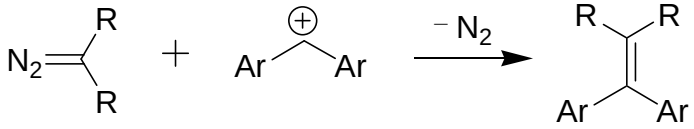


60a: R = H
60c: R = $SiMe_3$

70-Ar

Der Strukturbeweis für **70-dma**[79,80] erfolgte durch unabhängige Synthese nach einer Literatur-bekannten McMurry-Reaktion mit 4-(Dimethylamino)benzaldehyd.[81] Analoge spektroskopische Daten wurden für die *E*-Stilbene **70-jul**,[81] **70-mpa** und **70-thq**[82] erhalten.
Die Umsetzungen von Phenyldiazomethan (**60b**) mit Benzhydrylkationen lieferten auch bei Verwendung von $BzlEt_3N^+Cl^-$ keine isolierbaren Produkte, obwohl eine Rohproduktanalyse im GC/MS das Vorhandensein von Diarylphenylethenen bestätigte.
Die Reaktionen von Benzhydrylkationen mit Diphenyldiazomethan (**60d**) oder Diazomalonsäurediethylester (**60g**), den einzigen beiden disubstituierten Diazoverbindungen, führt zu den Diarylethenen **71***, bei denen das ursprüngliche Benzhydrylfragment erhalten bleibt (Schema 4.9). Das Auftreten von zwei ^{13}C NMR-Signalen für die Vinylkohlenstoffe steht in Einklang mit dem Strukturvorschlag **71***.

Schema 4.9. Reaktionsprodukte **71*** der Reaktion von Benzhydrylkationen mit **60d** oder **60g**.

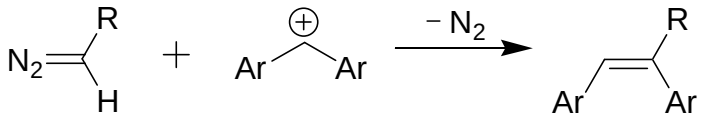


60d: R = Ph
60g: R = CO_2Et

71d-Ar: R = Ph
71g-Ar: R = CO_2Et

Die Reaktionen von Benzhydrylkationen mit 1–2 Äquivalenten Diazoessigsäureethylester (**60e**) oder Diazoaceton (**60f**) liefern Verbindung **72*** (Schema 4.10).

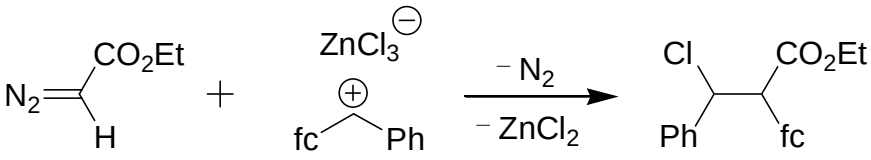
Schema 4.10. Reaktionsprodukte **72*** der Reaktion von Benzhydrylkationen mit **60e** oder **60f**.



60e: R = CO_2Et **72e-Ar**: R = CO_2Et
60f : R = COMe **72f-Ar** : R = COMe

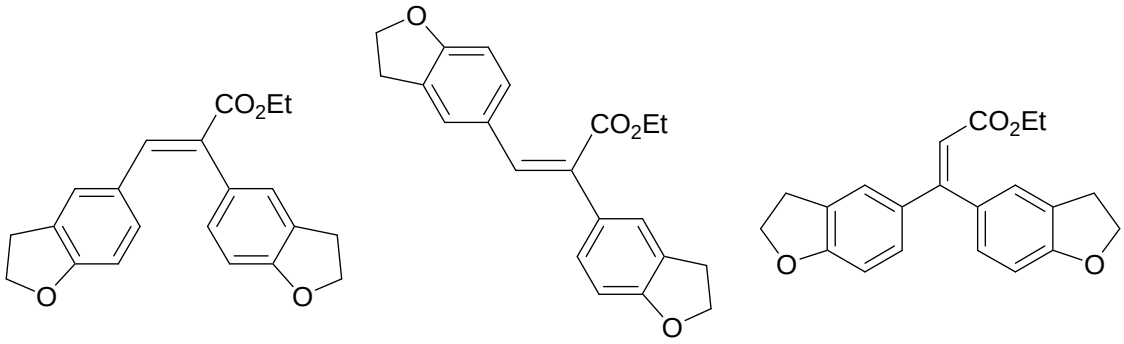
Bei der Umsetzung von fc(Ph)$CH^+ZnCl_3^-$ mit Diazoessigsäureethylester (**60e**) erhält man die Chlor-substituierte Verbindung **73e** (Schema 4.11).[83]

Schema 4.11. Reaktionsprodukt **73e** aus **60e** und fc(Ph)$CH^+ZnCl_3^-$.[83]



60e **73e**

Die ^1H und ^{13}C NMR spektroskopischen Daten des Reaktionsprodukts aus $(fur)_2CH^+OTf^-$ mit Diazoessigsäureethylester (**60e**) spricht für eine Bildung von **72e-fur**, **74e-fur** oder **75e-fur**.



72e-fur **74e-fur** **75e-fur**

Das NOESY-NMR-Spektrum liefert schwache Kreuzpeaks zwischen dem vinylischen Proton und allen Protonen der Ethoxygruppe. Aufgrund der großen Entfernung zwischen den genannten Protonen in **74e-fur** kann diese Verbindung ausgeschlossen werden. Die Strukturformel **75e-fur** kann ebenso nicht zutreffen, da ^3J-Kopplungen zwischen dem vinylischen CH-Kohlenstoff und mehreren aromatischen Protonen detektiert wurden (gHSQC- und gHMBC-Methoden).

Daraus kann Struktur **72e-fur** abgeleitet werden.

Tabelle 4.1. Ausbeuten der Reaktionen der Diazoverbindungen **60a,c-g** mit den Benzhydryl-Salzen $Ar_2CH^+X^-$ (Exp. Teil, Kapitel 8.3.2, S. 175).

Diazoverbindung **60**	$Ar_2CH^+X^-$	Produkt[a]	Ausbeute (%)
Diazomethan (**60a**)	$(dma)_2CH^+OTf^-$	**70-dma**	32[b]
	$(thq)_2CH^+BF_4^-$	**70-thq**	57[b]
	$(jul)_2CH^+BF_4^-$	**70-jul**	26[b]
Trimethylsilyldiazomethan (**60c**)	$(dma)_2CH^+OTf^-$	**70-dma**	60[b]
	$(mpa)_2CH^+BF_4^-$	**70-mpa**	36[b]
Diphenyldiazomethan (**60d**)	$(dma)_2CH^+OTf^-$	**71d-dma**	43
Diazoessigsäureethylester (**60e**)	$(dma)_2CH^+OTf^-$	**72e-dma**	37[c,d]
	$fc(Ph)CH^+ZnCl_3^-$	**73e**	76[d]
	$(fur)_2CH^+OTf^-$	**72e-fur**	31
Diazoaceton (**60f**)	$(dma)_2CH^+OTf^-$	**72f-dma**	26
Diazomalonsäurediethylester (**60g**)	$(fur)_2CH^+OTf^-$	**71g-fur**	31
	$(ani)_2CH^+ZnCl_3^-$	**71g-ani**	29[d]

[a] Abkürzungen siehe Lit.[10]. [b] Unter Verwendung von 5 Äquivalenten Benzyltriethylammoniumchlorid ($BzlEt_3N^+Cl^-$). [c] **72e-dma** ist das Hauptprodukt eines 9:1 Isomeren-Gemisches. [d] Aus Lit.[83].

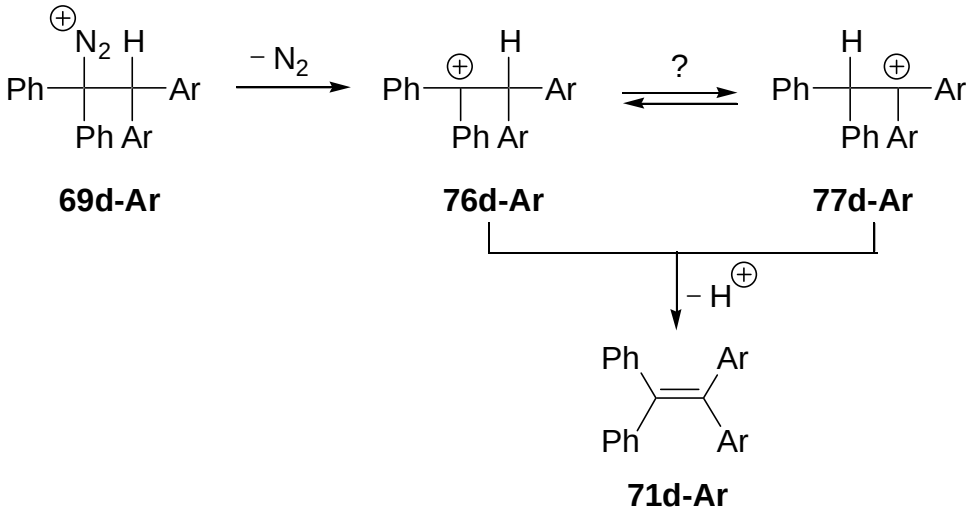
Die Simulation der ^{1}H NMR-Spektren mit Hilfe des ACD/LABS NMR Spectrum Generator lieferte für die vinylischen Protonen von **72e-fur**, **74e-fur** und **75e-fur** chemische Verschiebungen von δ = 7.84, 7.02 und 6.39, ähnlich den experimentell beobachteten Werten für die entsprechenden Diphenylsubstituierten Ethylacrylate (δ = 7.79,[84] 7.02[85] und 6.37[86]). Die strukturelle Zuordnung für **72e-fur** wird somit durch die beobachtete chemische Verschiebung des vinylischen Singuletts bei δ = 7.72 ppm bestätigt.

Zur Strukturaufklärung von **72f-dma** wurden die bereits geschilderten Methoden (NOESY, gHSQC, gHMBC, NMR Spectrum Generator) in analoger Weise verwendet.

4.3.2 Reaktionsmechanismus der präparativen Umsetzungen

Aus Tabelle 4.1 ist ersichtlich, dass die Produkte der Umsetzungen mit Diazomethan (**60a**) und den monosubstituierten Diazoverbindungen (**60c**, **60e**, **60f**) mit Benzhydrylkationen durch eine 1,2-Aryl-Wanderung entstanden sind.
Die Verbindungen **71*** hingegen, welche aus den disubstituierten Diazoverbindungen **60d** und **60g** entstanden sind, verlaufen ohne Arylwanderung.
Eine Deutung dieses Sachverhaltes liefern Schema 4.12, Schema 4.13 und Schema 4.14.
Das aus Diphenyldiazomethan (**60d**) und Benzhydrylkationen entstehende Diazoniumion **69d-Ar** führt nach Stickstoffabspaltung zum Diaryl-substituierten Carbenium-Ion **76d-Ar** (Schema 4.12). Sowohl **76d-Ar** als auch **77d-Ar**, welches durch Hydridwanderung aus **76d-Ar** gebildet werden könnte, liefern nach Deprotonierung die isolierte Verbindung **71d-Ar**.

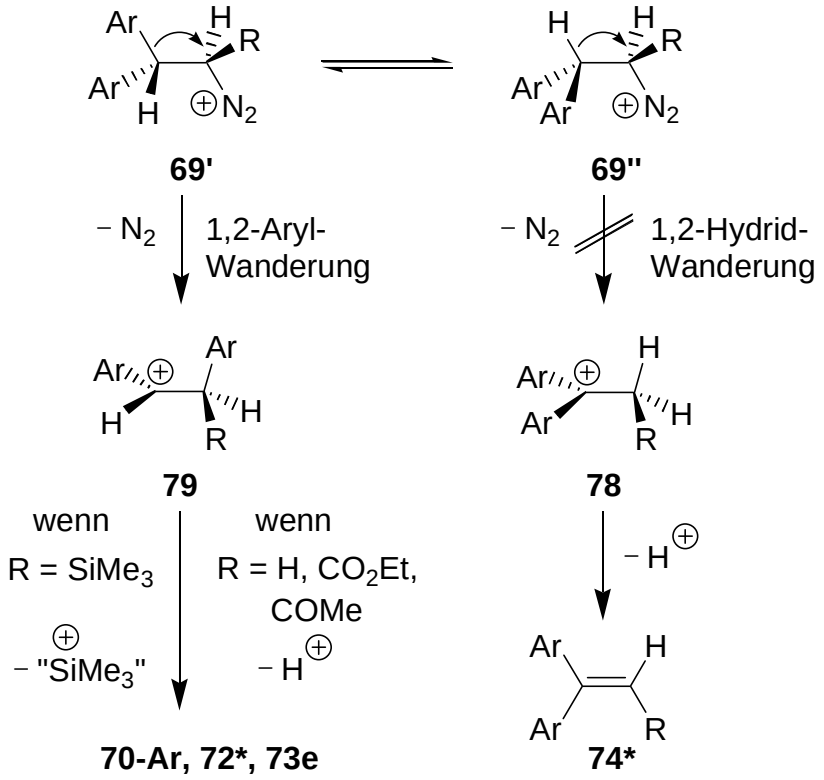
Schema 4.12. Umsetzung von Diphenyldiazomethan (**60d**) mit Benzhydrylkationen und Mechanismus zur Synthese von **71d-Ar**.



In allen anderen Fällen geht der Stickstoffverlust mit einer Hydrid- oder Arylwanderung einher, was zu besser stabilisierten Carbokationen führt. Obgleich eine 1,2-Hydrid-Wanderung zu einem besser stabilisierten Carbokation **78** (Schema 4.13) als eine 1,2-Arylwanderung zu **79** führt, muss die Arylwanderung kinetisch bevorzugt sein, da die Umsetzungen von Benzhydrylkationen mit den Diazoverbindungen **60a**, **60c**, **60e** und **60f** die Produkte **70-Ar**, **72*** und **73e** liefern.

Offensichtlich kann der Übergangszustand der Stickstoffabspaltung durch eine verbrückende Arylgruppe (Phenonium-Ion)[87] stabilisiert werden, was im Einklang mit den Beobachtungen bei Solvolysereaktionen von β-Arylalkyl-Systemen steht.[88]

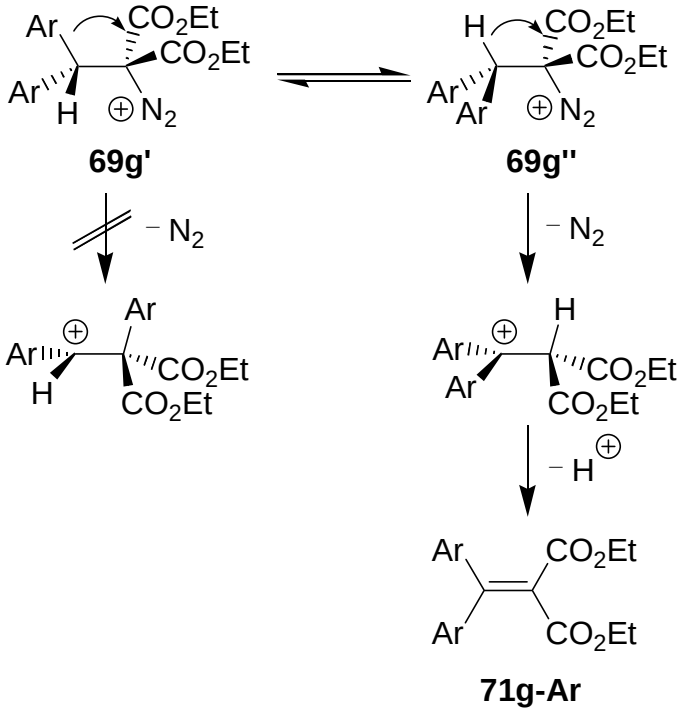
Schema 4.13. Mechanismus der Stickstoffabspaltung, begleitet von einer 1,2-Arylwanderung.



Warum findet jedoch keine 1,2-Arylwanderung in den Reaktionen der Benzhydrylkationen mit Diazomalonsäurediethylester (**60g**) statt?

Für die 1,2-Arylwanderung ist eine Konformation notwendig, bei der die Arylgruppe *anti* zur N_2^+-Gruppe steht (**69'** in Schema 4.13). Im Falle der Umsetzungen mit Diazomalonsäure-diethylester (**60g**) treten in dieser Konformation sterische Spannungen auf, was dazu führt, dass **69g''** gegenüber **69g'** bevorzugt ist (Schema 4.14). Die Stickstoffabspaltung aus **69g''** führt nach einer Hydridabspaltung letztendlich zum tetrasubstituierten Alken **71g-Ar**.

Schema 4.14. Mechanismus der Stickstoffabgabe gefolgt von einer 1,2-Hydridwanderung.



Streng genommen verletzt diese Analyse das Curtin-Hammett-Prinzip. Man kann jedoch annehmen, dass der Übergangszustand, welcher aus **69g'** und **69g''** hervorgeht, teilweise die konformativen Spannungen in **69g'** und **69g''** widerspiegelt.

4.4 Kinetische Messungen

Die Geschwindigkeitskonstanten der Reaktionen von Benzhydrylkationen Ar_2CH^+ mit den Diazoverbindungen **60a-g** wurden durch photometrische Verfolgung der Absorptionsabnahme der Elektrophile ermittelt. Es wurden dazu alle drei in Kapitel 2 beschriebenen Messmethoden verwendet. Die photometrische Verfolgung der Reaktionen ist möglich, da die Kombination der blau und rot gefärbten Elektrophile mit den Diazoverbindungen **60a-g** zu farblosen Produkten führt. Sämtliche Reaktionen verliefen nach zweiter Ordnung, erster Ordnung bezüglich des Elektrophils und erster Ordnung bezüglich des Nucleophils. Da die Diazoverbindungen in großem Überschuss verwendet wurden (10–120 Äquivalente), kann ihre Konzentration als konstant betrachtet werden, was zu Geschwindigkeitskonstanten pseudo-erster Ordnung ($k_{1\Psi}$) führt. Die in den folgenden Kapiteln angegebenen Geschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung (k_2) wurden aus $k_{1\Psi}$ und den Anfangskonzentrationen der Diazoverbindungen **60a-g** berechnet.

4.5 Gegenion-Effekte

Wie aus Tabelle 4.2 ersichtlich, reagiert $(dma)_2CH^+OTf^-$ doppelt so schnell wie $(dma)_2CH^+BF_4^-$ mit Diazoessigsäureethylester (**60e**).[83] Ein möglicher Grund dafür ist die schwach stabilisierende Lewis-Säure-Base-Wechselwirkung des Diazonium-Ions **69*** mit dem Triflat-Anion. Diese Deutung steht in Analogie zur nucleophilen Solvatation der Diazonium-Ionen, die in Kapitel 4.6 diskutiert wird.

Tabelle 4.2. Einfluss des Gegenions auf die Geschwindigkeitskonstante der Reaktionen von Benzhydrylkationen mit Diphenyldiazomethan (**60d**) und Diazoessigsäureethylester (**60e**) in Dichlormethan bei 20 °C.

Diazoverbindung	Ar_2CH^+	Gegenion	k_2 / L mol^{-1} s^{-1}
Diazoessigsäureethylester (**60e**)	$(dma)_2CH^+$	OTf^-	$(2.88 \pm 0.13) \times 10^{-2}$ [a]
	$(dma)_2CH^+$	BF_4^-	$(1.40 \pm 0.03) \times 10^{-2}$ [a]
Diphenyldiazomethan (**60d**)	$(mpa)_2CH^+$	OTf^-	$(3.16 \pm 0.17) \times 10^{-1}$ [b]
	$(mpa)_2CH^+$	BF_4^-	$(2.88 \pm 0.18) \times 10^{-1}$ [c]

[a] Lit.[83]. [b] Tabelle 8.45 (S. 187). [c] Tabelle 8.44 (S. 187).

Die im Rahmen der Fehlergrenze gleiche Reaktivität von $(mpa)_2CH^+BF_4^-$ und OTf^- mit Diphenyldiazomethan (**60d**) ist analog den Gegenion-unabhängigen Geschwindigkeitskonstanten der Reaktionen von Carbokationen mit Alkenen[8] und Enolethern.[39] Da die Gegenioneffekte auf die Geschwindigkeitskonstanten klein sind im Vergleich zu den Auswirkungen der strukturellen Variationen, wurden die Anion-Effekte nicht im Detail untersucht.
Der geringe Einfluss des Gegenions in den hier untersuchten Reaktionen zeigt sich außerdem in der hohen Güte der in Abbildung 4.1 (S. 59) gezeigten Korrelationen, bei denen innerhalb der verschiedenen Reaktionsserien unterschiedliche Gegenionen verwendet wurden.

4.6 Lösungsmitteleffekte

Bei den Reaktionen von Benzhydrylkationen mit Alkenen (C-C-Bindungsbildung)[8] und Trialkylsilanen (Hydridabstraktion)[42] wurde festgestellt, dass die Verwendung unterschiedlicher Lösungsmittel keinen großen Einfluss auf die Geschwindigkeitskonstante hat.

So nimmt die Geschwidingkeitskonstante in der Reaktion von $(ani)_2CH^+BCl_4^-$ mit 2-Methylpent-1-en mit zunehmender Polarität des Lösungsmittel ($CHCl_3 \rightarrow CH_2Cl_2 \rightarrow (CH_2Cl)_2 \rightarrow CH_3CH_2NO_2 \rightarrow CH_3NO_2$)[8] um den Faktor 5 zu, wohingegen die Hydridabstraktion von Dimethylphenylsilan mit dem analogen Carbokation ($(ani)_2CH^+OTf^-$) in einer ähnlichen Lösungsmittelserie ($CH_2Cl_2 \rightarrow CH_3CN \rightarrow CH_3NO_2$)[42] nur um den Faktor 1.5 beschleunigt wird.

Im Gegensatz dazu wurde ein erheblicher Lösungsmitteleffekt auf die Reaktion von $(dma)_2CH^+OTf^-$ mit Diazoessigsäureethylester (**60e**) gefunden (Tabelle 4.3).[83]

Tabelle 4.3. Geschwindigkeitskonstanten der Reaktionen von $(dma)_2CH^+OTf^-$ mit Diazoessigsäureethylester (**60e**) in verschiedenen Lösungsmitteln.

Lösungsmittel	DN[a,b]	$E_T(30)$[a]	k_2 / L mol^{-1} s^{-1} [c]
Dichlormethan	0	40.7	2.88×10^{-2}
Acetonitril	14.1	45.6	4.98×10^{-2}
Ethylacetat	17.1	38.1	9.92×10^{-1}
Tetrahydrofuran	20.0	37.4	4.55×10^{-1}

[a] Lit.[89]. [b] DN = Gutmann Donorzahl. [c] Lit.[83].

Die Beobachtung, dass die Reaktion in Ethylacetat und Tetrahydrofuran zusehends schneller verläuft als in Dichlormethan und Acetonitril, zeigt, dass die durch $E_T(30)$ charakterisierte Lösungsmittelpolarität nicht die Ursache für die Reaktivitätsunterschiede sein kann. Die mäßige Korrelation zwischen log *k* und der Gutmann Donorzahl (DN) deutet auf eine Stabilisierung des intermediären Diazoniumions **69*** durch Wechselwirkung mit Donorsolventien hin.

Im Einklang mit dieser Interpretation steht die umgekehrte Abhängigkeit zwischen den Geschwindigkeitskonstanten der Azokupplungen und der Gutmann'schen Donorzahl, da hierbei die Wechselwirkung zwischen Diazonium-Ionen und Donorsubstituenten die Reaktanten stabilisiert.[90]

4.7 Struktur-Reaktivitäts-Beziehungen

Aufgrund der unterschiedlichen Nucleophilie der Diazoverbindungen **60a-g** wurden verschiedene Benzhydrylkationen für die kinetischen Untersuchungen verwendet (Tabelle 4.4).

Tabelle 4.4. Geschwindigkeitskonstanten und Aktivierungsparameter der Reaktionen von Diazoverbindungen **60a-g** mit Benzhydrylkationen in Dichlormethan. (Exp. Teil, Kapitel 8.3.3, S. 182 ff).

Diazoverbindung	$Ar_2CH^+X^-$		k_2 (20 °C) / L mol^{-1} s^{-1}	$\Delta H^‡$ / kJ mol^{-1}	$\Delta S^‡$ / J K^{-1} mol^{-1}
Diazomethan (**60a**)	$(jul)_2CH^+$	BF_4^-	6.64	–	–
	$(thq)_2CH^+$	BF_4^-	5.57×10^1	35.898	–88.908
	$(dma)_2CH^+$	OTf^-	3.59×10^2 [a]	28.080	–100.103
	$(mpa)_2CH^+$	BF_4^-	5.88×10^3	–	–
	$(dpa)_2CH^+$	BF_4^-	2.43×10^4	–	–
Phenyldiazomethan (**60b**)	$(jul)_2CH^+$	BF_4^-	7.56×10^{-1}	–	–
	$(dma)_2CH^+$	OTf^-	1.19×10^2 [a]	34.593	–87.047
	$(mpa)_2CH^+$	BF_4^-	5.80×10^2	–	–
	$(dpa)_2CH^+$	BF_4^-	6.85×10^3	–	–
	$(pfa)_2CH^+$	BF_4^-	1.45×10^5	–	–
Trimethylsilyl-diazomethan (**60c**)	$(jul)_2CH^+$	BF_4^-	4.50×10^{-1}	–	–
	$(pyr)_2CH^+$	BF_4^-	8.72 [a]	40.322	–89.256
	$(dma)_2CH^+$	OTf^-	3.10×10^1 [a]	35.708	–94.449
	$(dpa)_2CH^+$	BF_4^-	1.62×10^3	–	–
Diphenyldiazomethan (**60d**)	$(dma)_2CH^+$	OTf^-	2.71×10^{-2} [a]	–	–
	$(mpa)_2CH^+$	BF_4^-	2.88×10^{-1}	–	–
	$(dpa)_2CH^+$	BF_4^-	2.93	–	–
	$(mfa)_2CH^+$	BF_4^-	2.30×10^1	–	–

Diazoverbindung	$Ar_2CH^+X^-$		k_2 (20 °C) / L mol^{-1} s^{-1}	$\Delta H^‡$ / kJ mol^{-1}	$\Delta S^‡$ / J K^{-1} mol^{-1}
Diazoessigsäure-ethylester (**60e**)	$(dma)_2CH^+$	OTf^-	1.40×10^{-2} [a]	–	–
	$(dpa)_2CH^+$	BF_4^-	8.46×10^{-1}	–	–
	$(mfa)_2CH^+$	BF_4^-	8.56	–	–
	$fc(Ph)CH^+$	OTf^-	1.80×10^{2} [a]	33.089	–88.756
	$(fur)_2CH^+$	OTf^-	2.72×10^{3} [a]	21.704	–105.011
Diazoaceton (**60f**)	$(mpa)_2CH^+$	BF_4^-	1.21×10^{-2}	–	–
	$(dpa)_2CH^+$	BF_4^-	3.25×10^{-1}	–	–
	$(mfa)_2CH^+$	BF_4^-	1.30	–	–
	$(fur)_2CH^+$	OTf^-	1.98×10^{2}	19.851	–133.119
	$(ani)_2CH^+$	OTf^-	4.06×10^{3}	–	–
Diazomalonsäure-diethylester (**60g**)	$(fur)_2CH^+$	OTf^-	2.63×10^{-2}	–	–
	$(ani)_2CH^+$	OTf^-	4.77×10^{-1}	–	–

[a] Lit.[83].

Die Auftragung der Geschwindigkeitskonstanten (log k_2) der Reaktionen von Diazoverbindungen **60a-g** mit den Benzhydrylkationen gegen deren *E*-Parameter liefert lineare Korrelationen (Abbildung 4.1). Mit Hilfe dieser Beziehung können gemäß Gleichung (1.1) die Reaktivitätsparameter *N* und *s* der Diazoverbindungen **60a-g** bestimmt werden.

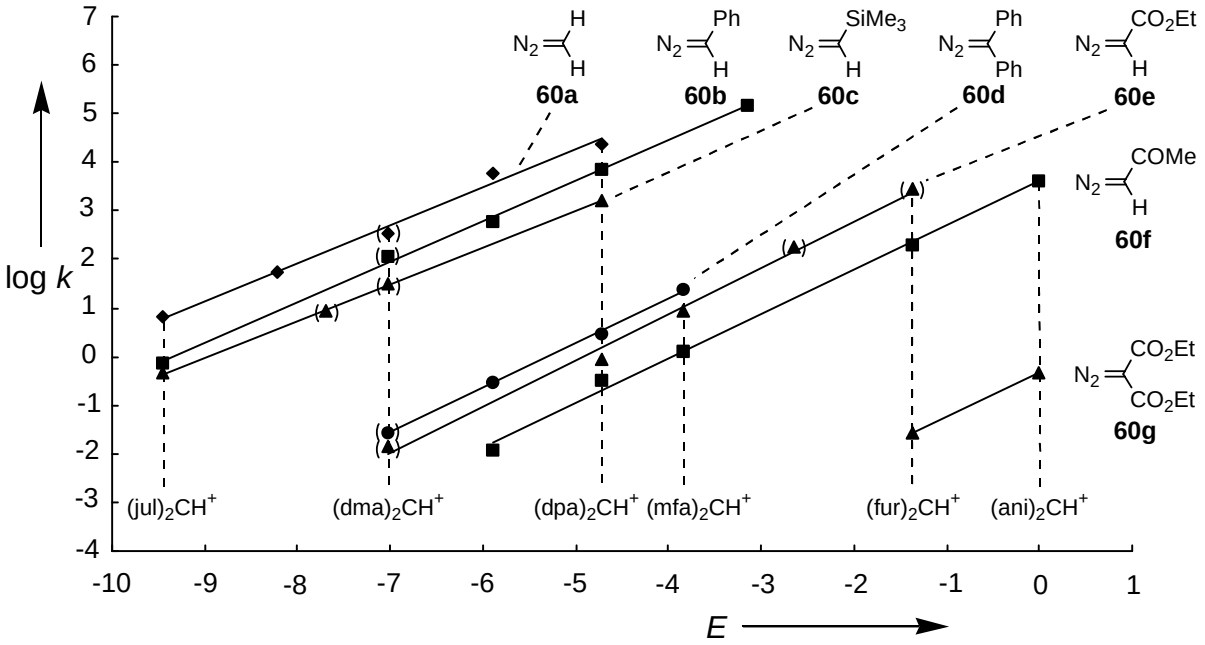
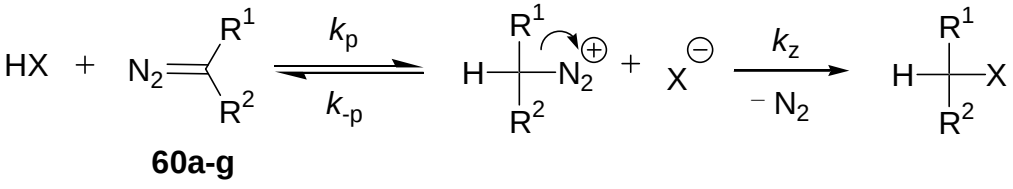


Abbildung 4.1. Korrelation der Geschwindigkeitskonstanten (log k_2, 20 °C, CH_2Cl_2) der Reaktionen der Diazoverbindungen **60a-g** mit Benzhydrylkationen gegen deren *E*-Parameter. Datenpunkte in Klammern aus Lit.[83].

4.8 Diskussion

Die katalytische Zersetzung von Diazoverbindungen mit Brønsted-Säuren kann nach verschiedenen Mechanismen verlaufen.[57,91,92,93] So besteht die Möglichkeit, dass die Protonierung ($k_z > k_{-p}$) oder die Stickstoffabspaltung ($k_z < k_{-p}$) der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist, wobei im letztgenannten Fall ein schnelles vorgelagertes Gleichgewicht vorliegt (Schema 4.15).

Schema 4.15. Brønsted-Säure-katalysierte Zersetzung der Diazoverbindungen **60a-g**.



Analog zu dem in Schema 4.15 vorgestellten Mechanismus können die in dieser Arbeit untersuchten Reaktionen der Diazoverbindungen **60a-g** mit den Benzhydrylkationen verlaufen. Es besteht die Möglichkeit, dass die C-C-Bindungsbildung oder der Bruch der C-N_2-Bindung geschwindigkeitsbestimmend ist. Aus Abbildung 4.1 geht hervor, dass die Korrelationsgeraden keinen „Knick“ haben, was einen Mechanismenwechsel in allen Reaktionen ausschließt. Dies bedeutet, dass der geschwindigkeitsbestimmende Schritt innerhalb jeder der in Abbildung 4.1 gezeigten Reaktionsserien entweder die C-C-Knüpfung oder die Stickstoffabspaltung ist. Die Steigungen der Korrelationsgeraden sind ähnlich denen von Enolethern[7] und Enaminen,[94] was für eine geschwindigkeitsbestimmende C-C-Bindungsknüpfung spricht. Würden die Reaktionen gemäß einer schnellen reversiblen Bildung von Diazonium-Ionen mit langsamer Stickstoffabspaltung ($k_z < k_{-p}$) verlaufen, würden Steigungen ≈ 1.33 erwartet werden,[95] da hierbei im Übergangszustand die Benzhydryl-Kohlenstoffe weitgehend ungeladen wären.

Da sich die Steigungsparameter *s* der Diazoverbindungen **60a-g** in einem engen Bereich bewegen ($0.75 < s < 0.95$), können die ermittelten *N*-Parameter der Diazoverbindungen dazu verwendet werden, deren Nucleophilie sowohl untereinander als auch mit anderen bereits bekannten Nucleophilen zu vergleichen.

Bereits vor mehr als 80 Jahren beobachtete Staudinger unterschiedliche Zersetzungsgeschwindigkeiten von Diazoverbindungen mit unsubstituierter und halogenierten Essigsäuren.[96] Er stellte folgende Reaktivitätsreihe (**60a** > **60b** > **60d** > **60e** > **60g**) auf, welche den in dieser Arbeit gefundenen Reaktivitäten entspricht (Abbildung 4.2).
Die Variation der Substituenten am Diazokohlenstoff hat einen großen Einfluss auf die Nucleophilie der Diazoverbindungen, was sich durch Unterschiede von 10 Größenordnungen im Nucleophilieparameter *N* ausdrückt.
Diazomethan (**60a**) ist erwartungsgemäß die reaktivste Verbindung in dieser Serie.
Wie kürzlich an Furanen und Thiophenen beobachtet wurde, hat eine Trimethylsilylgruppe an der Position des elektrophilen Angriffs nur geringen Einfluss auf die Nucleophilie des π-Systems.[97]

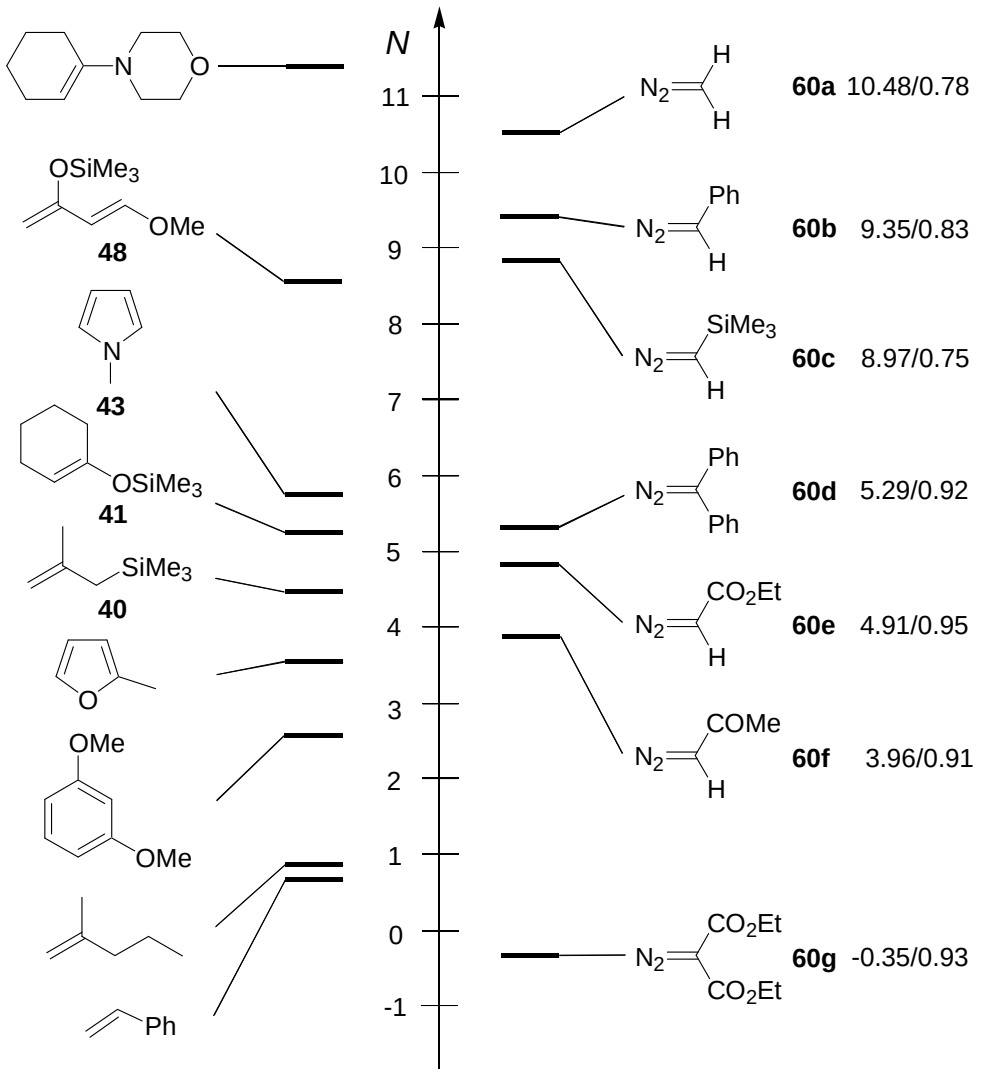


Abbildung 4.2. Nucleophilie- und Steigungsparameter *N*/*s* der Diazoverbindungen **60a-g** im Vergleich mit anderen π-Systemen (*N*-Parameter der Nucleophile ohne Angabe aus Lit.[7]).

Phenyldiazomethan (**60b**) ist nur eine Größenordnung weniger nucleophil als Diazomethan (**60a**). Eine wesentlich größere Deaktivierung verursacht eine zweite Phenylgruppe, welche dazu führt, dass der *N*-Parameter von Diphenyldiazomethan (**60d**) fünf Größenordnungen kleiner ist als der von Diazomethan (**60a**). Der größere Einfluss des zweiten Phenylrestes ist vermutlich auf sterische Effekte zurückzuführen.

Der deaktivierende Effekt der induktiv und mesomer elektronenziehenden Ethoxycarbonylgruppe zeigt sich beim Vergleich von Diazomethan (**60a**) (N = 10.48) mit Diazoessigsäureethylester (**60e**) (N = 4.91) und Diazomalonsäurediethylester (**60g**) (N = –0.35), was einer Abnahme in der Geschwindigkeitskonstanten um ungefähr den Faktor 10^5 pro Estergruppe entspricht.

Der Befund, dass Diazoaceton (**60f**) eine logarithmische Einheit weniger nucleophil als Diazoessigsäureethylester (**60e**) ist, steht im Einklang mit der größeren Hammett-Substituenten-Konstante der Acetylgruppe (σ_p^- = 0.82)[52] verglichen mit der der Ethoxycarbonylgruppe (σ_p^- = 0.74).[52]

Des Weiteren ist aus Abbildung 4.2 zu entnehmen, dass Diazomethan (**60a**), Phenyldiazomethan (**60b**) und Trimethylsilyldiazomethan (**60c**) hinsichtlich ihrer Reaktivität mit Silylketenacetalen (z.B. Danishevsky's Dien (**48**)) vergleichbar sind.
Die weniger reaktiven Verbindungen Diphenyldiazomethan (**60d**), Diazoessigsäureethylester (**60e**) und Diazoaceton (**60f**) mit *N*-Parametern zwischen 4 und 5 sind mit typischen Silylenolethern (z.B. **41**) und aktivierten Allylsilanen (z.B. **40**) vergleichbar.
Zwei Estergruppen deaktivieren so stark, dass die Nucleophilie von Diazomalonsäurediethylester (**60g**) ähnlich der von 1,1-Dialkylethenen und Styrolen ist.

4.9 Konsequenzen

In älteren Arbeiten wurde die Faustregel erstellt, dass Elektrophil-Nucleophil-Kombinationen bei 20 °C ablaufen, wenn $E + N > -5$,[1,55] d.h., wenn in Abbildung 4.3 das Nucleophil unterhalb des Elektrophils positioniert ist.

Die Anwendbarkeit dieser Faustregel auf die Reaktionen der Diazoverbindungen **60a-g** mit Elektrophilen resultiert aus der Tatsache, dass alle in dieser Arbeit untersuchten Diazoverbindungen durch einen ähnlichen *s*-Parameter (ca. 0.87) charakterisiert sind. Dies führt dazu, das Elektrophil-Nucleophil-Kombinationen, die in Abbildung 4.3 auf gleicher Höhe stehen, eine Geschwindigkeitskonstante von $\log k = -5 \times 0.87 = -4.35$ besitzen. Bei einer Anfangskonzentration von 0.1 M für beide Reaktanten berechnet sich daraus eine Halbwertszeit $\tau_{1/2} = 1/(kc_0)$ von 3 Tagen, was einer langsamen Reaktion bei 20 °C entspricht.

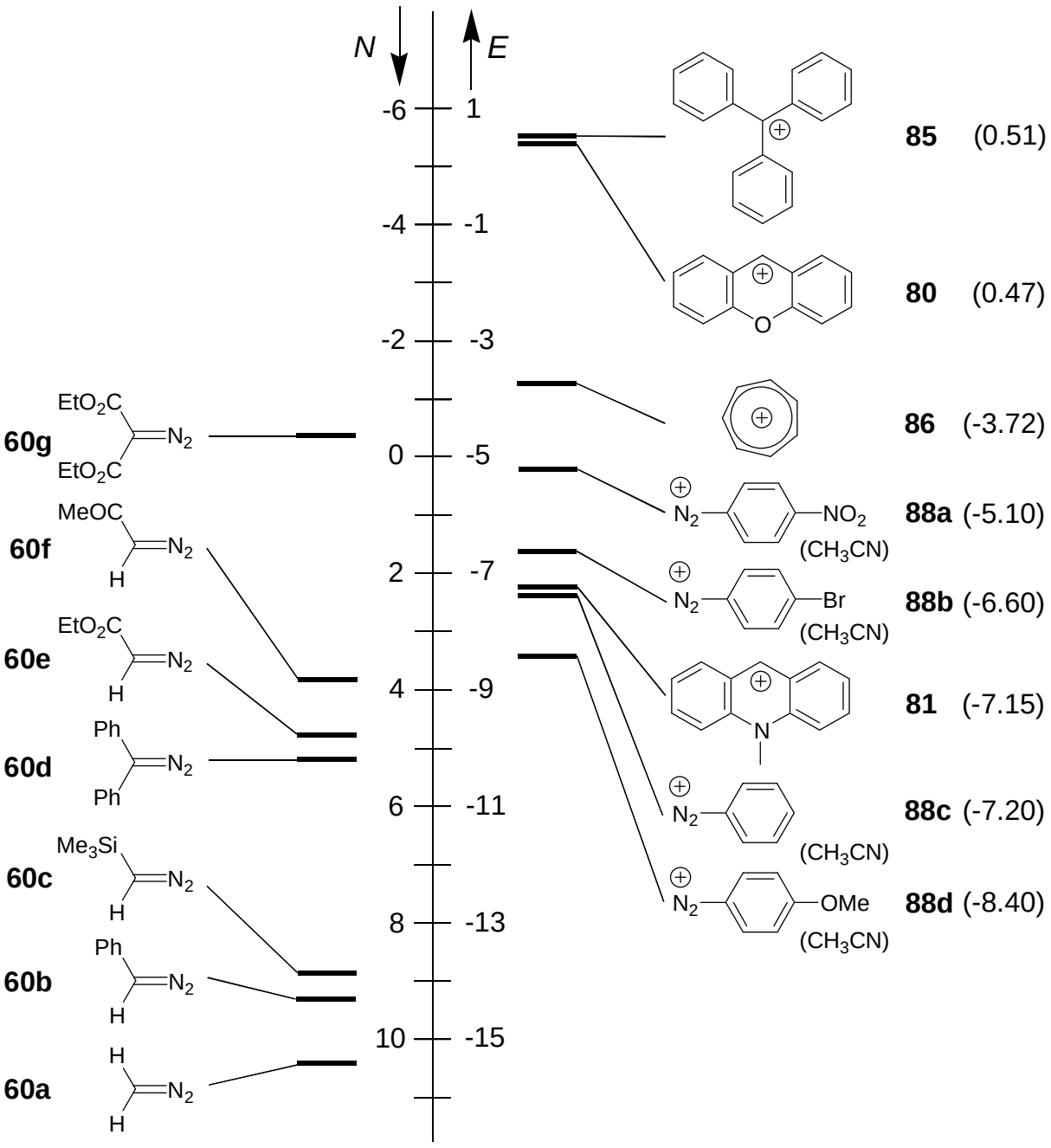
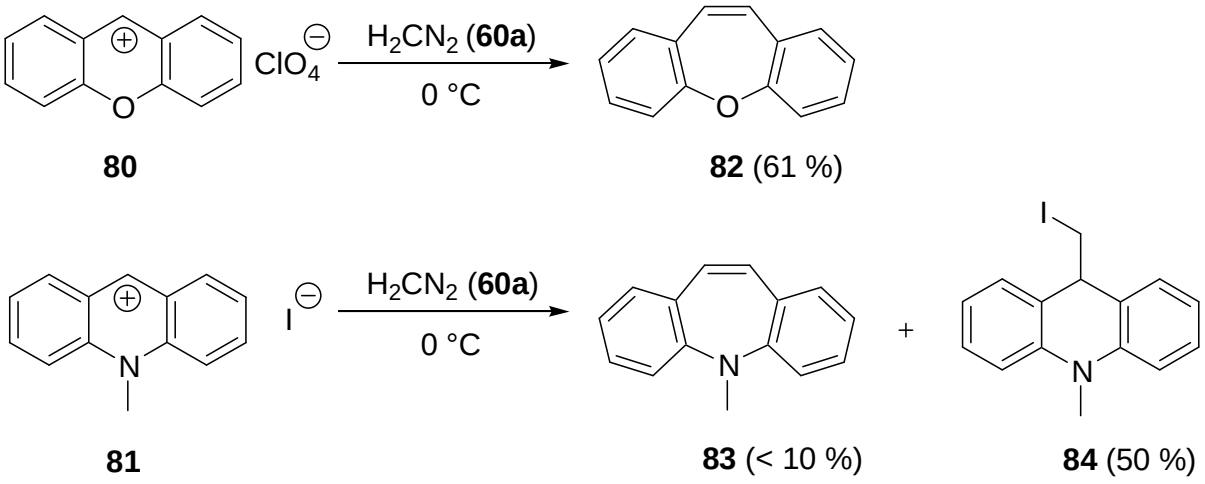


Abbildung 4.3. Analyse von Literatur-Befunden über Reaktionen von Diazoverbindungen mit Elektrophilen auf der Basis von Gleichung (1.1). *E*-Parameter (in Klammern) aus Lit.[98] (**80** und **85**); Lit.[55] (**81** und **86**); Lit.[90] (**88a-d**).

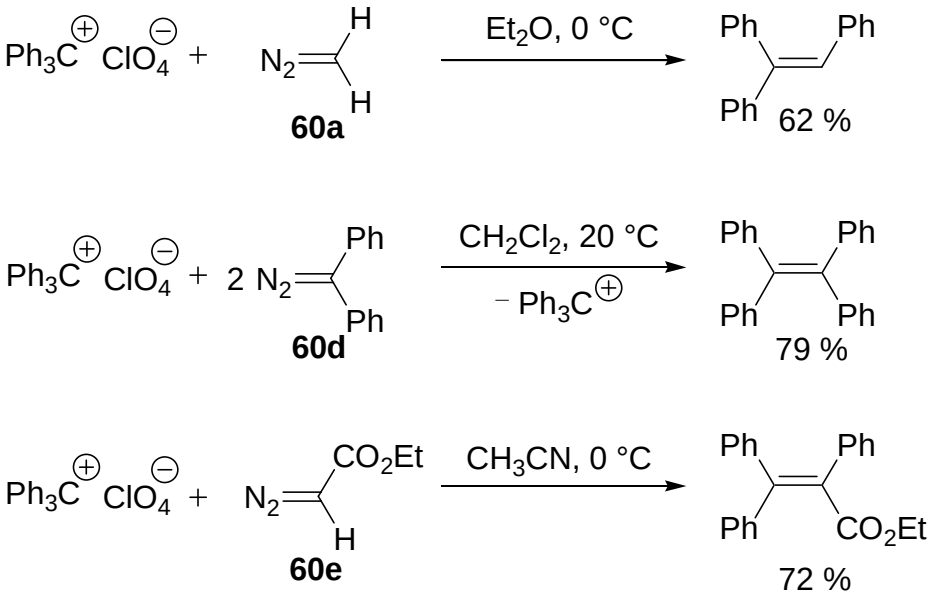
Im Einklang mit den Berichten von Whitlock ist die Stellung von **80** und **81** oberhalb von Diazomethan (**60a**) in Abbildung 4.3. Es wird berichtet, dass Xanthyliumperchlorat (**80**) mit **60a** Verbindung **82** liefert und *N*-Methylacridiniumiodid (**81**) mit dem gleichen Nucleophil eine Mischung aus **83** und **84** (Schema 4.16).[99]

Schema 4.16. Reaktionen von Diazomethan (**60a**) mit heteroaromatischen Kationen.[99]



Obwohl die Anwendung von Gleichung (1.1) auf Reaktionen von Trityliumionen mit π-Nucleophilen nicht empfohlen wird,[98,100,101] steht die Position von Ph_3C^+ (**85**) weit oberhalb von Diazoessigsäureethylester (**60e**) ($E + N = 5.42$), Diphenyldiazomethan (**60d**) ($E + N = 5.80$) und Diazomethan (**60a**) ($E + N = 11.0$) im Einklang mit Berichten von Whitlock[102] und Olah[87] (Schema 4.17).

Schema 4.17. Reaktionen des Trityliumkations (**85**) mit Diazoverbindungen.[87,102]

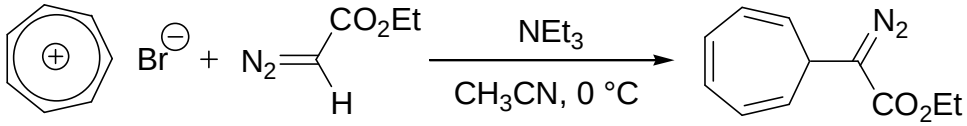


Die Reaktion des Trityliumperchlorats $Ph_3C^+ClO_4^-$ (E = 0.51) mit Phenyldiazomethan (**60b**) lieferte eine Mischung aus 10 % *trans*-Stilben und 6 % Tetraphenylethen.[102] Dementsprechend wurde in dieser Arbeit bei der Reaktion von Phenyldiazomethan (**60b**) mit $(dma)_2CH^+OTf^-$ (E = 7.02) ein komplexes Produktgemisch erhalten, aus dem keine Reinverbindung isoliert werden konnte.

In Übereinstimmung mit Gleichung (1.1) beobachtete Regitz bei der Reaktion von Tropyliumbromid (**86**) mit Diazoessigsäureethylester (**60e**) ($E + N$ = 1.19) in Gegenwart von Triethylamin die Bildung von Cycloheptatrienyldiazoessigsäureethylester (**87**) (Schema 4.18).[103]

Um Reaktionen mit schwächeren Elektrophilen (z.B. 2,4,6-Trialkylpyryliumionen) zu erhalten, wurden die entsprechenden metallierten Diazoverbindungen verwendet.[60]

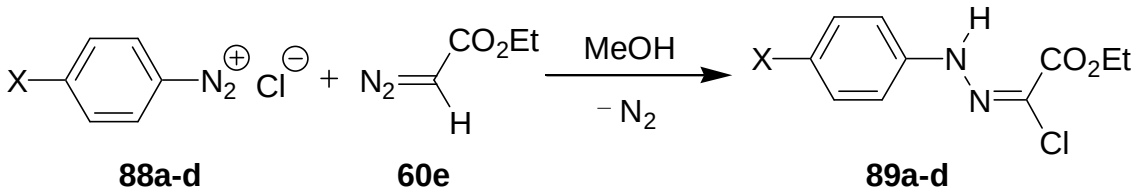
Schema 4.18. Reaktion von Tropyliumbromid (**86**) mit Diazoessigsäureethylester (**60e**).



86 **60e** **87** (35 %)

Aufgrund der bereits beschriebenen Lösungsmittelabhängigkeit (Kapitel 4.6, S. 55) der Elektrophilie der Diazonium-Ionen[90] kann nur ein qualitativer Vergleich mit den Ergebnissen von Azokupplungen durchgeführt werden. Die Reaktionen der Aryldiazoniumchloride **88a-d** mit Diazoessigsäureethylester (**60e**) in Methanol zeigen eine beachtenswerte Übereinstimmung mit den Erwartungen aufgrund von Abbildung 4.3.[104] Huisgen und Koch berichten, dass **60e** mit 4-Nitrobenzoldiazoniumchlorid (**88a**) bei 0 °C in wenigen Minuten in 64 % Ausbeute zu **89a** umgewandelt wird (Schema 4.19). Nach 24 h bei Raumtemp. erhält man 62 % des Kupplungsproduktes **89b** ausgehend von **60e** und **88b**, während 14 h bei 15 °C notwendig waren, um aus **60e** und **88c** eine Ausbeute von 16 % an **89c** zu erhalten. Das am wenigsten reaktive 4-Methoxyphenyldiazoniumchlorid **88d** konnte nicht mit **60e** gekoppelt werden.

Schema 4.19. Reaktionen der Diazonium-Ionen **88a-d** mit Diazoessigsäureethylester (**60e**).[104]



88a-d **60e** **89a-d**

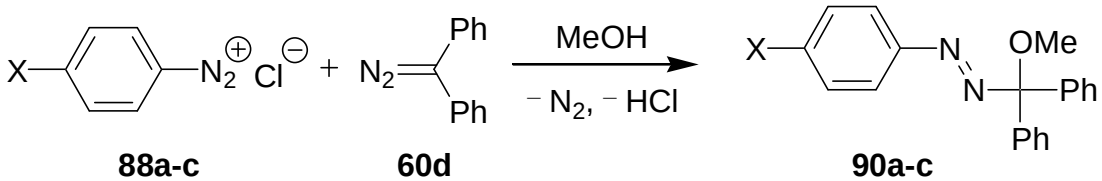
89a X = NO_2 (64 %)
89b X = Br (62 %)
89c X = H (16 %)
89d X = OMe (0 %)

Mit der Annahme, dass die Nucleophilie von Dibenzoyldiazomethan der von Diazomalonsäurediethylester (**60g**) ähnelt, wird aus Abbildung 4.3 verständlich, warum diese Verbindung nicht mit dem 4-Nitrobenzoldiazoniumchlorid (**88a**) reagiert.[104]

Da davon ausgegangen werden kann, dass das 2,4-Dichlorbenzoldiazoniumion einen ähnlichen *E*-Parameter wie das 4-Nitro-substituierte Benzoldiazoniumion **88a** besitzt (basierend auf Hammetts σ-Parametern), steht die von Huisgen und Koch beobachtete Azokupplung mit Diazoaceton (**60f**) in Übereinstimmung mit Abbildung 4.3.[104]

Die größere Nucleophilie von Diphenyldiazomethan (**60d**) verglichen mit der von Diazoessigsäureethylester (**60e**) steht im Einklang mit dem Befund, dass **60d** mit den Benzoldiazonium-Ionen **88a-c** in wenigen Minuten zu den entsprechenden α-Phenylazobenzhydrolethern **90a-c** in 54-70 % reagiert (Schema 4.20).[104]

Schema 4.20. Reaktionen der Diazonium-Ionen **88a-c** mit Diphenyldiazomethan (**60d**).[104]



88a-c **60d** **90a-c**

90a X = NO_2 (54 %)
90b X = Br (66 %)
90c X = H (70 %)

Abbildung 4.3 sagt auch voraus, dass **88a** schnell mit Phenyldiazomethan (**60b**) reagiert; jedoch konnte analog den Reaktionen von **60b** mit Tritylium- und Benzhydrylkationen kein Reaktionsprodukt isoliert und charakterisiert werden.[104]
Das sehr nucleophile Diazomethan (**60a**) reagiert mit dem 4-Nitrobenzoldiazonium-Ion (**88a**) sowie mit dem unsubstituierten Benzoldiazonium-Ion (**88c**).[104] Da Produktstudien jedoch einen anderen Mechanismus in diesen Reaktionen anzeigen ([3 + 2]-Cycloadditionen), ist die Anwendung von Gleichung (1.1) nicht möglich.

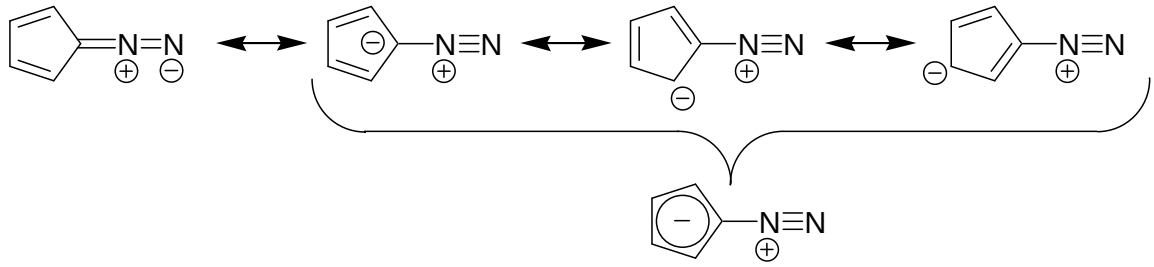
In zukünftigen Arbeiten sollten die experimentell bestimmten Geschwindigkeiten von 1,3-dipolaren Cycloadditionen mit den nach Gleichung (1.1) berechneten verglichen werden. Dies könnte dazu beitragen, den Mechanismus dieser Reaktionen besser zu verstehen.

4.10 Nucleophilie von Diazocyclopentadien

4.10.1 Einleitung und Synthese

Diazocyclopentadien (**60h**), das durch mehrere mesomere Grenzstrukturen dargestellt werden kann (Schema 4.21), wird von Benzhydrylkationen, anders als die Diazoverbindungen **60a-g** nicht am Diazokohlenstoff sondern in 2-Position angegriffen. Der in Schema 4.21 gezeigte aromatische Charakter führt zu einer besonderen Stabilität von Diazocyclopentadien (**60h**), die sogar eine Destillation im Vakuum erlaubt.

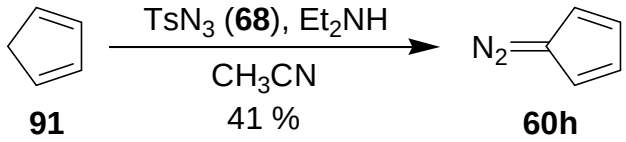
Schema 4.21. Mesomere Grenzformeln von Diazocyclopentadien (**60h**).



Dem aromatischen Charakter entsprechend geht Diazocyclopentadien (**60h**) elektrophile Substitutionen ein.[105] So berichten Cram und Partos über zahlreiche Nitrierungen, Bromierungen und Mercurierungen in 2-Position von Diazocylopentadien (**60h**).[105]

Die herkömmliche Synthese von Diazocyclopentadien (**60h**) wird mit Cyclopentadien (**91**), Tosylazid (**68**) und Phenyllithium als Base durchgeführt.[106] Die aufwendigen Arbeiten mit Phenyllithium lassen sich jedoch durch Verwendung von Diethylamin vermeiden. Die besten Ausbeuten durch Diazogruppenübertragung mit **68** ergab eine Acetonitril/Diethylamin-Mischung,[107] die in dieser Arbeit 41 % an reinem Diazocyclopentadien (**60h**) lieferte (Schema 4.22).

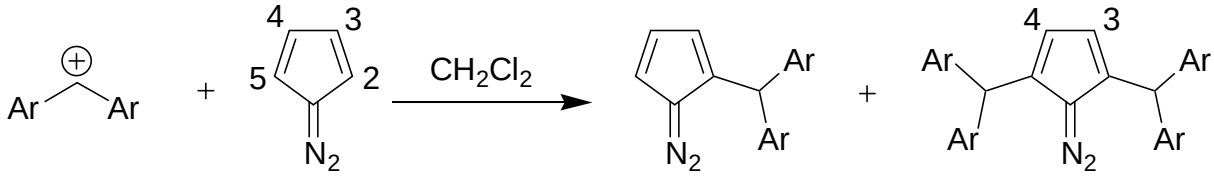
Schema 4.22. Synthese von Diazocyclopentadien (**60h**) nach Regitz.[107]



4.10.2 Präparative Umsetzungen mit Diazocyclopentadien

Bei den präparativen Umsetzungen von Benzhydrylium-Salzen mit Diazocyclopentadien (**60h**) (1.1–3.0 Äquivalente) wurden Produkte isoliert, bei denen **60h** nicht, wie bei den bereits diskutierten Diazoverbindungen **60a-g**, am Diazokohlenstoff angegriffen wird. Die Umsetzungen analog Schema 4.23 lieferten bis auf eine Ausnahme (letzter Eintrag in Tabelle 4.5)[83] die in 2,5-Position disubstituierten Diazocyclopentadiene **93-Ar** in guten Ausbeuten.

Schema 4.23. Reaktionsprodukte der Umsetzungen von Diazocyclopentadien (**60h**) mit Benzhydrylkationen.



Auch die Verwendung hoher Diazocyclopentadienüberschüsse ermöglichte nicht die ausschließliche Isolierung der 1:1-Produkte **92-Ar**.[83]

Tabelle 4.5. Ausbeuten der Reaktionsprodukte **92-Ar** und **93-Ar** der Umsetzungen von Diazocyclopentadien (**60h**) mit Benzhydrylkationen.

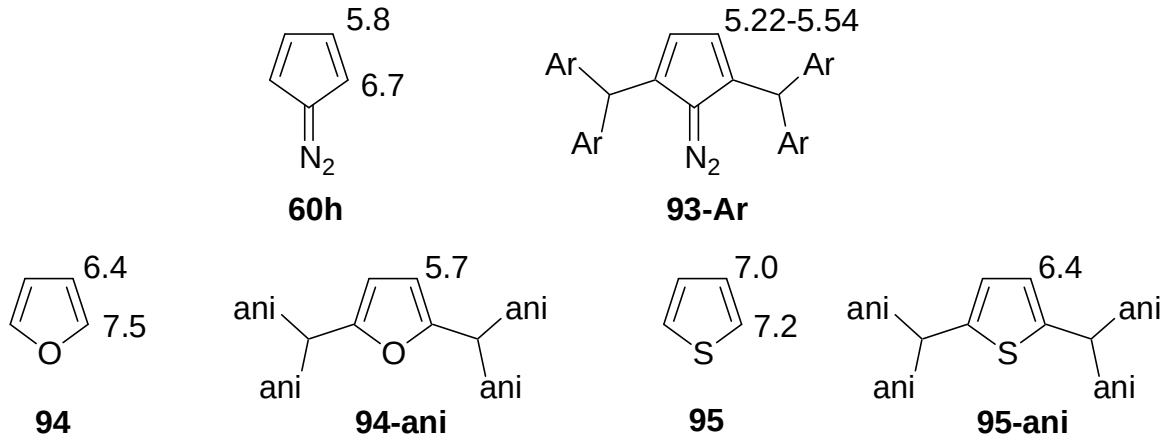
Benzhydrylkation	Gegenion	**92-Ar** (%)	**93-Ar** (%)	δ (**93-Ar**, 3,4-H)
$(dma)_2CH^+$	OTf^-	–	**93-dma** (63)	5.36
		–	**93-dma** (93)[a]	5.37[a]
$fc(Ph)CH^+$	OAc^-	–	**93-fc(Ph)** (81)[a]	5.48/5.54[a,b]
$fc(ani)CH^+$	OAc^-	–	**93-fc(ani)** (43)[a]	5.45/5.51[a,b]
$(ani)_2CH^+$	Cl^-	**92-ani** (38)[a]	**93-ani** (35)[a]	5.22[a]

[a] Lit.[83]. [b] Diastereomerengemische im Verhältnis 1:1.

Die Position der Substituenten am Diazocyclopentadiensystem **93-Ar** wurde durch NMR-Analyse bestimmt. Dazu dienten die charakteristischen Singuletts zwischen 5.22 und 5.54 ppm (Tabelle 4.5, δ (**93-Ar**, 3,4-H)), welche eindeutig für eine symmetrische Substitution am Diazocyclopentadiensystem sprechen. Zur Klärung, ob Disubstitution in 2,5- oder in 3,4-Position vorliegt, wurde auf literaturbekannte ^{1}H NMR-Spektren zurückgegriffen.

Im Diazocyclopentadien (**60h**) haben die Protonen in 3- und 4-Position eine chemische Verschiebung von δ = 5.8 ppm (Schema 4.24). Im Vergleich zu **60h** kann davon ausgegangen werden, dass die beiden zusätzlichen Reste in 2,5-Position von **93-Ar** einen geringen Hochfeldshift der Protonen in 3,4-Position verursachen, wie aus dem Vergleich der Furan- und Thiophen-Derivate in Schema 4.24 hervorgeht. Die beobachteten ^{1}H NMR-Signale von **93-Ar** (δ = 5.22–5.54 ppm) sind deshalb im Einklang mit einer Disubstitution in 2,5-Position. Hätte doppelte Substitution in 3,4-Position stattgefunden, würde man für die beiden Protonen in 2,5-Position ein Singulett bei δ ≈ 6 ppm erwarten. Die ^{1}H NMR chemischen Verschiebungen von **94-ani**[108] und **95-ani**[108] zeigen, dass sich die Protonen in 3,4-Position durch die doppelte Substitution in 2,5-Position um ungefähr 0.65 ppm zu höherem Feld bewegen.

Schema 4.24. ^{1}H NMR-Verschiebungen von Diazocyclopentadienen (**60h**) und Heteroaromaten. Daten aus: **60h** (diese Arbeit); **93-Ar** (siehe Tabelle 4.5); Furan (**94**) und Thiophen (**95**) (Lit.[109]); **94-ani**, **95-ani** (Lit.[108]).



4.10.3 Kinetische Messungen und Interpretation der Ergebnisse

Die kinetischen Messungen wurden wie bei der Untersuchung der Diazoverbindungen **60a-g** in Dichlormethan durchgeführt (Kapitel 4.4, S. 54). Die Messungen waren bis zu hohen Umsätzen auswertbar und verliefen sauber nach zweiter Ordnung (Tabelle 4.6).

Tabelle 4.6. Geschwindigkeitskonstanten und Aktivierungsparameter der Reaktionen von Diazocyclopentadien (**60h**) mit Benzhydrylkationen $Ar_2CH^+X^-$ in Dichlormethan bei 20 °C (Exp. Teil, Kapitel 8.3.4.3, S. 195).

Benzhydrylkation Ar_2CH^+	Gegenion X^-	E	k_2 (20 °C) / L mol^{-1} s^{-1}	$\Delta H^{\ddagger}$ / kJ mol^{-1}	$\Delta S^{\ddagger}$ / J K^{-1} mol^{-1}
$(dma)_2CH^+$	OTf^-	–7.02	3.45×10^{-3} [a]	–	–
$(dpa)_2CH^+$	BF_4^-	–4.72	1.89×10^{-1}	–	–
$(mfa)_2CH^+$	BF_4^-	–3.85	6.53×10^{-1}	–	–
$(pfa)_2CH^+$	BF_4^-	–3.14	7.36	–	–
fc(ani)CH^+	OAc^-	–2.90[b]	2.88×10^{2} [a]	37.5	–69.7
fc(Ph)CH^+	OAc^-	–2.64[b]	3.20×10^{2} [a]	35.1	–77.1
$(fur)_2CH^+$	OTf^-	–1.36	1.92×10^{3} [a]	24.5	–98.3

[a] Lit.[83]. [b] Lit.[7].

Zur Bestimmung der *N*- und *s*-Parameter von Diazocyclopentadien **60h** wurden die in Tabelle 4.6 angegebenen Geschwindigkeitskonstanten k_2 (20 °C) der Reaktionen von **60h** mit verschiedenen Benzhydrylkationen gegen deren *E*-Parameter aufgetragen (Abbildung 4.4).

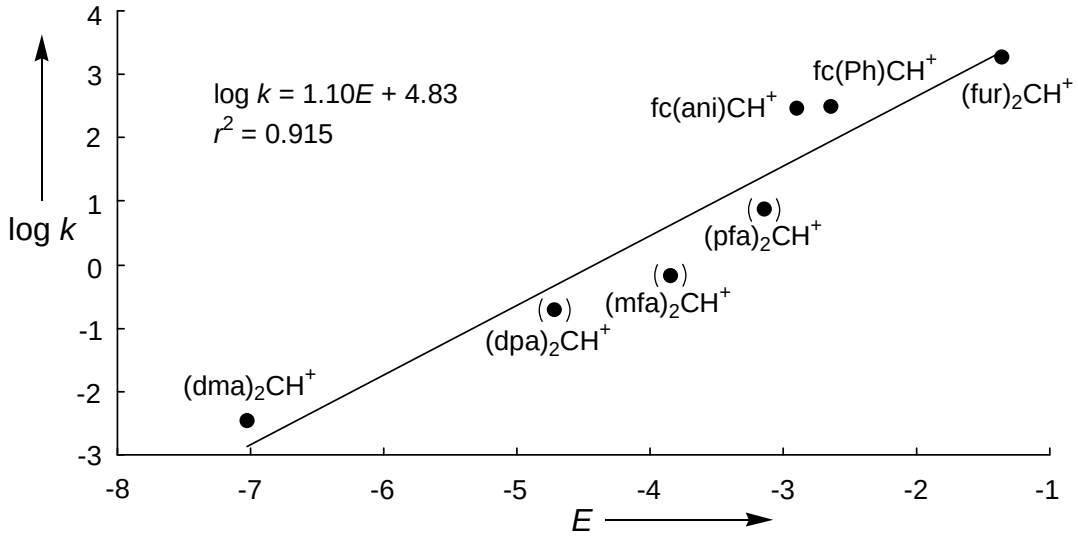
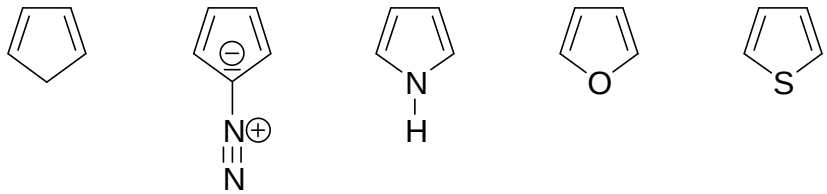


Abbildung 4.4. Auftragung von log *k* (20 °C, CH_2Cl_2) der Reaktionen von Diazocyclopentadien (**60h**) mit Benzhydrylkationen gegen deren *E*-Parameter. Daten in Klammern aus dieser Arbeit; alle anderen aus Lit.[83].

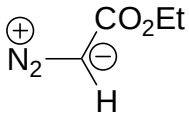
Die Auftragung liefert für Diazocyclopentadien (**60h**) die beiden Reaktivitätsparameter $N = 4.41$ und $s = 1.10$, woraus hervorgeht, dass Diazocyclopentadien (**60h**) in seinem Reaktionsverhalten den elektronenreichen fünfgliedrigen Heteroaromaten, insbesondere dem Pyrrol entspricht (Schema 4.25).

Schema 4.25. Vergleich der Nucleophilie von Diazocyclopentadien (**60h**) mit anderen cyclischen ungesättigten Systemen. Reaktivitätsparameter *N* und *s* aus folgender Literatur: Cyclopentadien (**91**),[55] Pyrrol,[94] Furan (**94**),[7] Thiophen (**95**).[55]

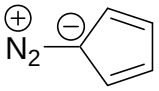


	91	**60h**		**94**	**95**
N	2.30	4.41	4.63	1.36	–1.01
s	1.06	1.10	1.00	1.31	1.10

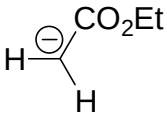
Diazocyclopentadien (**60h**) besitzt somit einen ähnlichen Nucleophilieparameter wie Diazoessigsäureethylester (**60e**). Aufgrund ihrer pK_a-Werte ist zu erwarten, dass das Anion des Essigsäureethylesters (p$K_a \approx 25$) eine deutlich höhere Nucleophilie besitzt als das Cyclopentadienyl-Anion (p$K_a \approx 16$).



60e



60h



Anion von

Essigsäureethylester	Cyclopentadien
pK_a ≈ 25	≈ 16

Betrachtet man Diazoessigsäureethylester (**60e**) und Diazocyclopentadien (**60h**) als N_2^+-Substitutionsprodukte dieser beiden Carbanionen, würde man erwarten, dass der elektrophile Angriff auf die N_2^+-substituierte Position des Derivats des weniger basischen Anions (Diazocyclopentadien (**60h**)) deutlich langsamer ist als auf die entsprechende Position am Diazoessigsäureethylester (**60e**). Die ähnlich große Nucleophilie von **60e** und **60h** kommt daher dadurch zustande, dass Elektrophile am Diazocyclopentadien (**60h**) ein Reaktionszentrum finden (2-Position), das deutlich nucleophiler ist als C-1.

5 Nucleophilie von Carbanionen in Wasser: Das einzigartige Verhalten des Malonsäuredinitril-Anions

5.1 Einleitung

Die Entdeckung von Ritchie, dass die Geschwindigkeiten der Reaktionen stabilisierter Carbokationen und Diazonium-Ionen mit einer Vielzahl unterschiedlichster Nucleophile durch die sogenannte „Konstante Selektivitätsbeziehung“ (Gleichung 5.1) beschrieben werden kann, führt zu der Schlussfolgerung, dass Nucleophilie eine intrinsische Eigenschaft der Reaktanten ist, die abhängig vom Medium aber unabhängig von der Natur der Reaktionspartner ist.[110,111]

$$\log (k / k_0) = N_+ \qquad (5.1)$$

$\log k_0$ = Elektrophil-abhängiger Parameter

N_+ = Nucleophil-abhängiger Parameter

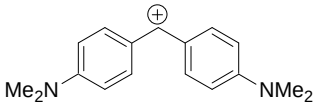
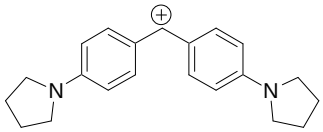
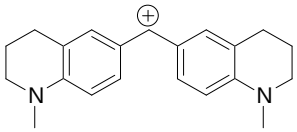
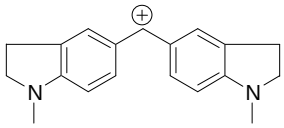
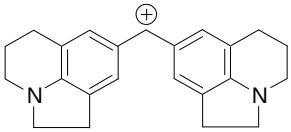
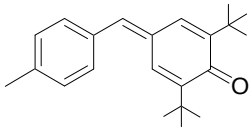
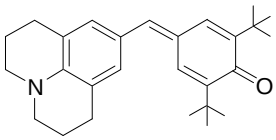
Aufgrund dieser Beziehung (5.1) wurden unterschiedlichste Nucleophile wie Amine, Alkohole, Alkoxide und Thiole charakterisiert.[112] Bemerkenswerterweise war das Cyanid-Anion das einzige Kohlenstoff-Nucleophil das von Ritchie untersucht wurde.[111] Dies ist deswegen überraschend, da Carbanionen die Nucleophile sind, die für den Organiker von größtem Interesse sind.[113]

Aus diesem Grund wurden in dieser Arbeit die nucleophilen Reaktivitäten der Carbanionen **96a-i** in Wasser untersucht, die durch zwei Cyano-, Ester- oder Ketogruppen stabilisiert sind (Tabelle 5.3, S. 79).

Die Ergebnisse dieser Studien werden anschließend sowohl mit Ritchies N_+-Parametern von Heteronucleophilen als auch mit den nucleophilen Reaktivitäten dieser Carbanionen in Dimethylsulfoxid[6,114] verglichen.

Wie im vorangegangenen Kapitel werden Benzhydrylkationen als Referenzelektrophile verwendet (Tabelle 5.1), woraus sich die Möglichkeit ergibt, die gewonnenen Daten in die Reaktivitätsskalen von π-Nucleophilen[55,94,115] und Hydrid-Donoren[7,42,46,100] einzubinden.
Zur Bestimmung der Nucleophilieparameter der tertiären Carbanionen **96d** und **96h** in Dimethylsulfoxid wurden die beiden Chinonmethide (tol)CM und (jul)CM als zusätzliche Elektrophile verwendet (Zwei letzte Einträge in Tabelle 5.1). Die beiden ungeladenen Chinonmethide wurden in älteren kinetischen Untersuchungen von Carbanionen in Dimethylsulfoxid etabliert, in denen Elektrophile mit $E < -10$ notwendig waren.[114]

Tabelle 5.1. Elektrophilieparameter E, log k_0- und λ_{max}-Werte der verwendeten Referenzelektrophile in Wasser zur Bestimmung der Nucleophilie der Carbanionen **96a-i**.

	Referenzelektrophile	E	log k_0[a]	λ_{max} / nm
$(dma)_2CH^+$		–7.02[b]	–2.64	604[a]
$(pyr)_2CH^+$		–7.69[b]	–3.08	611[a]
$(thq)_2CH^+$		–8.22[b]	–3.34	618[a]
$(ind)_2CH^+$		–8.76[b]	–3.73	614[a]
$(lil)_2CH^+$		–10.04[b]	–4.44	630[a]
(tol)CM[c]		–15.83[d]	–	371[e]
(jul)CM[c]		–17.90[d]	–	521[e]

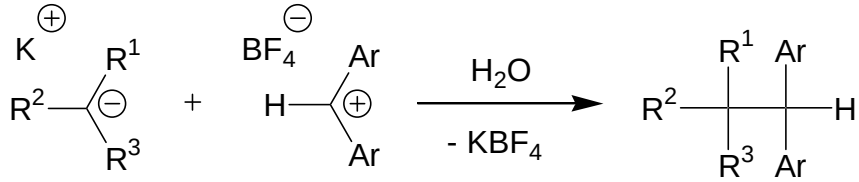
[a] In Wasser aus Lit.[98]. [b] Lit.[7]. [c] CM = Chinonmethid. [d] Lit.[9].
[e] In Dimethylsulfoxid aus Lit.[9].

5.2 Ergebnisse in Wasser

5.2.1 Präparative Umsetzungen der Carbanionen

Die Reaktionen der Carbanionen **96a-i** mit den Benzhydrylkationen in Wasser liefern die [1:1]-Additionsprodukte **97*-Ar** (Schema 5.1), deren Ausbeuten in Tabelle 5.3 (S. 79) zusammengefasst sind.

Schema 5.1. Umsetzungen der Carbanionen **96a-i** mit den Benzhydrylkationen $Ar_2CH^+BF_4^-$ in Wasser bei 20 °C.



96a-i **97*-Ar**

5.2.2 Kinetische Messungen der Carbanionen

Die Geschwindigkeitskonstanten der Reaktionen der Carbanionen **96a-i** mit den farbigen Benzhydrylkationen in Wasser (Tabelle 5.3, S. 79) ließen sich photometrisch verfolgen, da die Reaktionsprodukte farblose Verbindungen sind. Die Carbanionen wurden in allen Fällen aus den entsprechenden CH-Säuren **98a-i** (Tabelle 5.5, S. 87) mit einer wässrigen KOH-Lösung erzeugt.

Die kinetischen Messungen wurden mit den beiden Messmethoden J&M und Stopped-flow (Kapitel 2) durchgeführt.

Für die Messungen am J&M-System ($\tau_{½}$ > 10 s) wurden drei Stammlösungen verwendet: Eine Lösung des Benzhydrylkations in Acetonitril, die CH-Säure in Wasser (mit einem Tropfen Acetonitril) und eine kommerziell erhältliche wässrige KOH-Maßlösung. In den Reaktionen mit dem in dieser Serie reaktivsten Benzhydrylkation ($(dma)_2CH^+$), wurde zuerst das Carbanion aus der CH-Säure mit KOH im Reaktionsgefäß erzeugt. Nach der Zugabe des farbigen Benzhydryl-Salzes wurde mit der kinetischen Messung begonnen.

In den kinetischen Messungen mit allen anderen Benzhydryl-Salzen wurde nach folgender Zugabe-Reihenfolge verfahren: Benzhydryl-Salz, CH-Säure, KOH.

Bei den Stopped-flow-Messungen ($\tau_{½}$ < 10 s) wurden nur zwei Stammlösungen verwendet. Eine wässrige Lösung des Benzhydrylkations (mit Acetonitril als Cosolvens) und eine wässrige Lösung des Carbanions, welches aus der CH-Säure und KOH erzeugt wird.

Aufgrund der geringen Löslichkeit der Benzhydrylkationen in Wasser war die Verwendung von Acetonitril als Cosolvens bis zu 1.6 % (v/v) notwendig. In früheren Studien mit anionischen Nucleophilen in Wasser wurde gezeigt, dass eine geringe Menge an Acetonitril keinen Einfluss auf die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion mit Benzhydrylium-Ionen hat.[98]

In einigen Experimenten mit $(dma)_2CH^+$ wurde Benzolsulfonsäure (BSA) zur Stabilisierung der wässrigen Stammlösung verwendet. In diesen Fällen entspricht die Konzentration $[OH^-]_0$ der verbliebenen Hydroxidkonzentration nach Neutralisation durch BSA.

Alle Reaktionen in diesem Kapitel verliefen nach zweiter Ordnung, erster Ordnung bezüglich der Konzentration des Elektrophils und erster Ordnung bezüglich der Carbanionenkonzentration. Da die Carbanionen **96a-i** meistens im Überschuss im Vergleich zu den Elektrophilen verwendet wurden, kann deren Konzentration als konstant betrachtet werden. Dies führt zu Reaktionen pseudo-erster Ordnung mit einem exponentiellen Abfall der Elektrophil (E)-Konzentration (Gleichung 5.2).

$$-d[E]/dt = k_{1\Psi,obs}[E] \tag{5.2}$$

In allen Reaktionen der Benzhydrylkationen mit den Carbanionen **96a-i** in Wasser müssen die Konkurrenzreaktionen des Elektrophils mit Wasser und OH^- berücksichtigt werden. Die gemessene Geschwindigkeitskonstante pseudo-erster Ordnung ($k_{1\Psi,obs}$) setzt sich somit aus der Reaktion des Benzhydrylkations mit dem Carbanion ($k_{1\Psi,C}$-), OH^- ($k_{1\Psi,OH}$-), und Wasser ($k_{1\Psi,W}$) zusammen (Gleichung 5.3).

$$\begin{aligned} k_{1\Psi,obs} &= k_{1\Psi,C}\text{-} + k_{1\Psi,OH}\text{-} + k_{1\Psi,W} \\ &= k_{2,C}\text{-}[C^-] + k_{2,OH}\text{-}[OH^-] + k_{1\Psi,W} \end{aligned} \tag{5.3}$$

$$k_{1\Psi} = k_{1\Psi,obs} - k_{2,OH}\text{-}[OH^-] = k_{2,C}\text{-}[C^-] + k_{1\Psi,W} \tag{5.4}$$

$[C^-]$ ist die Konzentration des Carbanions, welches aus der CH-Säure und KOH erzeugt wird. Wegen der geringen Konzentration an schwachen Basen (C^-) kann die üblicherweise verwendete Näherungsformel zur Berechnung des Hydrolysegrads nicht verwendet werden.

Die Konzentrationen von [C^-] und [OH^-] können aus [CH-Säure]$_0$, [OH^-]$_0$ und dem pK_a gemäß folgenden Gleichungen berechnet werden:[116]

$$\text{CH-Säure} + OH^- \rightleftharpoons C^- + H_2O$$

1) $K_B = ([\text{CH-Säure}] \times [OH^-]) / [C^-]$

2) $[OH^-]_0 = [OH^-] + [C^-]$

$[C^-] = [OH^-]_0 - [OH^-]$ (5.5)

3) $[\text{CH-Säure}]_0 = [\text{CH-Säure}] + [C^-]$ (5.6)

$[\text{CH-Säure}] = [\text{CH-Säure}]_0 - [C^-]$ | (5.5) in (5.6)

$[\text{CH-Säure}] = [\text{CH-Säure}]_0 - [OH^-]_0 + [OH^-]$ (5.7)

(5.5) und (5.7) in 1)

$K_B = (([\text{CH-Säure}]_0 - [OH^-]_0 + [OH^-]) \times [OH^-]) / ([OH^-]_0 - [OH^-])$

$K_B \times [OH^-]_0 - K_B \times [OH^-] = [OH^-]^2 + [OH^-] \times ([\text{CH-Säure}]_0 - [OH^-]_0)$

$0 = [OH^-]^2 + [OH^-] \times ([\text{CH-Säure}]_0 - [OH^-]_0 + K_B) - K_B \times [OH^-]_0$

Das Lösen der quadratischen Gleichung ergibt nur bei Verwendung von „+“ ein logisches Ergebnis für [OH^-].

$[OH^-] = ½ (-([\text{CH-Säure}]_0 - [OH^-]_0 + K_B) + (([\text{CH-Säure}]_0 - [OH^-]_0 + K_B)^2 + 4 K_B [OH^-]_0)^{1/2})$

[C^-] kann nunmehr mittels (5.5) berechnet werden.

Mit den bereits publizierten Geschwindigkeitskonstanten $k_{2,OH}$-[98] (Tabelle 5.2) und den berechneten Konzentrationen an OH^- kann $k_{1\Psi,OH}$- gemäß $k_{1\Psi,OH}$- = $k_{2,OH}$- × [OH^-] berechnet werden.

Tabelle 5.2. Geschwindigkeitskonstanten der Reaktionen von Benzhydryliumtetrafluoroboraten $Ar_2CH^+BF_4^-$ mit Wasser und OH^- bei 20 °C.

$Ar_2CH^+BF_4^-$	$k_{1\Psi,W}$ / s^{-1}	$k_{2,OH}$- / L mol^{-1} s^{-1}
$(dma)_2CH^+$	2.6×10^{-2} [a]	1.31×10^{2} [b]
$(pyr)_2CH^+$	5.57×10^{-3} [b]	4.85×10^{1} [b]
$(thq)_2CH^+$	2.20×10^{-3} [b]	2.36×10^{1} [c]
$(ind)_2CH^+$	–	1.08×10^{1} [b]
$(lil)_2CH^+$	–	2.16 [b]

[a] Lit.[117]. [b] Lit.[98]. [c] Berechnet mit *N* und *s* aus Lit.[98] und Gleichung (1.1).

Die berechneten Daten $k_{1\Psi,OH^-}$ und [C$^-$] ermöglichen die Auftragungen $k_{1\Psi} = k_{1\Psi,obs} - k_{1\Psi,OH^-}$ (Gleichung 5.4) gegen [C$^-$]. Die Steigungen dieser Auftragungen liefern die entsprechen Geschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung, was exemplarisch in Abbildung 5.1 dargestellt ist.

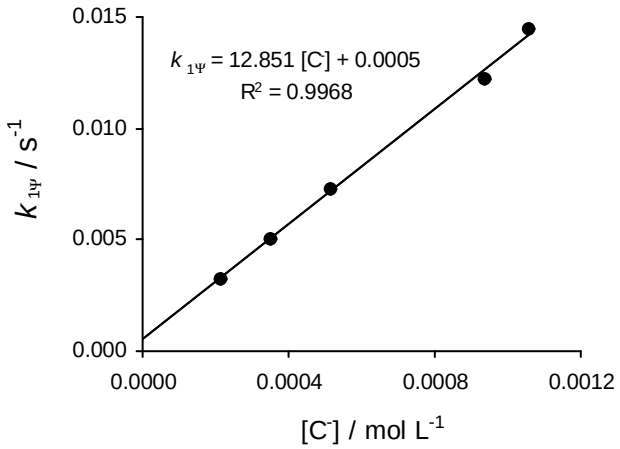


Abbildung 5.1. Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung k_{2,C^-} = 12.9 L mol^{-1} s^{-1} der Reaktion des Carbanions von Dimedon (**96a**) mit $(lil)_2CH^+$ in Wasser bei 20 °C.

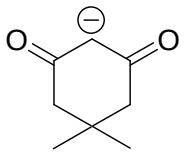
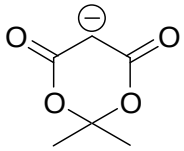
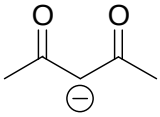
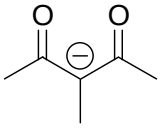
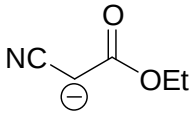
Der y-Achsenabschnitt, welcher durch die Reaktion des Benzhydrylkations mit Wasser zustande kommt, ist vernachlässigbar. Dies steht im Einklang mit den direkt bestimmten Reaktivitäten der Benzhydrylkationen mit Wasser in der mittleren Spalte von Tabelle 5.2.
Wie aus dem Experimentellen Teil hervorgeht, ist nur in einigen Reaktionen mit **96h** (S. 230 ff) $k_{1\Psi,OH^-}$ ähnlich groß wie $k_{1\Psi,C^-}$. In allen anderen Fällen ist $k_{1\Psi,C^-} >> k_{1\Psi,OH^-}$, was zu dem Schluss führt, dass meist $k_{1\Psi} \approx k_{1\Psi,obs}$.

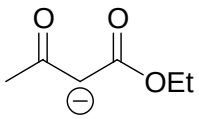
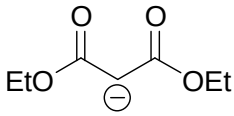
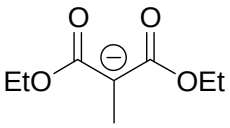
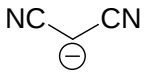
Die pK_a-Werte der CH-Säuren **98a-f** und **98i** wurden in der Literatur mehrfach bestimmt und bewegen sich im Rahmen von ± 0.2 Einheiten in pK_a. Aufgrund der hohen Aciditäten dieser CH-Säuren (pK_a ≤ 11.2, Tabelle 5.5, S. 87), sind die daraus resultierenden Fehler der berechneten Carbanionenkonzentrationen als auch von k_{2,C^-} und N durch die eventuellen Abweichungen in pK_a vernachlässigbar. Für Malonsäurediethylester (**98g**) wurde ein pK_a-Wert von 12.9[118] verwendet, der ebenfalls mehrfach bestätigt wurde. Deshalb kann der aus den Messungen bestimmte N-Parameter ebenfalls als sicher betrachtet werden. Da es keinen experimentell bestimmten pK_a-Wert für Methylmalonsäurediethylester (**98h**) gibt,

wurde der von ACD berechnete Wert von 13.1[119] verwendet, weswegen $k_{2,C}$- als auch der daraus resultierende *N*-Parameter von **96h** mit Vorsicht behandelt werden sollte.

Bei Verwendung der schwachen CH-Säuren **98g** und **98h** (Tabelle 5.5, S. 87) sind die berechneten Konzentrationen der Carbanionen kleiner als die der Benzhydrylkationen. Jedoch zeigt der exponentielle Abfall der Absorption des Benzhydrylkations die Konstanz an [C$^-$]. Dies ist ein Indiz dafür, dass die Deprotonierung der CH-Säure durch KOH wesentlich schneller verläuft als die Reaktion der Benzhydrylkationen mit dem Carbanion oder OH$^-$ (rasches vorgelagertes Gleichgewicht).

Tabelle 5.3. Geschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung (Exp. Teil, Kapitel 8.4.3, S. 207 ff) der Reaktionen der Carbanionen **96a-i** mit den Benzhydrylkationen in Wasser bei 20 °C und die Ausbeuten der isolierten Produkte **97*-Ar** (Exp. Teil, Kapitel 8.4.1, S. 197 ff).

Carbanion	$Ar_2CH^+BF_4^-$	$k_{2,C}$- / L mol^{-1} s^{-1}	Produkt	Ausbeute / % [a]
 **96a**	$(dma)_2CH^+$	1.04×10^3	–	–
	$(pyr)_2CH^+$	3.90×10^2	**97a-pyr**	23
	$(ind)_2CH^+$	7.61×10^1	–	–
	$(lil)_2CH^+$	1.29×10^1	**97a-lil**	62
 **96b**	$(dma)_2CH^+$	2.50×10^3	**97b-dma**	30
	$(pyr)_2CH^+$	7.03×10^2	–	–
	$(ind)_2CH^+$	1.53×10^2	–	–
	$(lil)_2CH^+$	2.30×10^1	–	–
 **96c**	$(dma)_2CH^+$	2.12×10^4	**97c-dma**	85
	$(thq)_2CH^+$	3.00×10^3	–	–
	$(lil)_2CH^+$	2.41×10^2	–	–
 **96d**	$(dma)_2CH^+$	1.14×10^5	**97d-dma**	94
	$(thq)_2CH^+$	1.29×10^4	–	–
	$(lil)_2CH^+$	9.36×10^2	–	–
 **96e**	$(dma)_2CH^+$	8.49×10^4	**97e-dma**	38
	$(thq)_2CH^+$	2.23×10^4	–	–
	$(lil)_2CH^+$	1.54×10^3	–	–

 **96f**	$(dma)_2CH^+$	3.88×10^5	**97f-dma**	68
	$(thq)_2CH^+$	6.46×10^4	–	–
	$(lil)_2CH^+$	5.09×10^3	–	–
 **96g**	$(dma)_2CH^+$	9.61×10^5	**97g-dma**	58
	$(thq)_2CH^+$	1.64×10^5	–	–
	$(lil)_2CH^+$	1.01×10^4	–	–
 **96h**	$(dma)_2CH^+$	1.76×10^5 [b]	**97h-dma**	38
	$(thq)_2CH^+$	5.65×10^4 [b]	–	–
	$(lil)_2CH^+$	5.78×10^3 [b]	–	–
 **96i**	$(dma)_2CH^+$	6.73×10^6	**97i-dma**	57
	$(thq)_2CH^+$	1.56×10^6	–	–
	$(lil)_2CH^+$	1.50×10^5	–	–

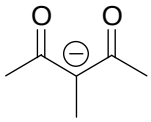
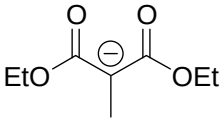
[a] Ausbeuten nicht optimiert. [b] Unsicherer Wert; siehe Text.

5.3 Ergebnisse in Dimethylsulfoxid

Um die Reaktivitäten der Carbanionen **96a-i** in Wasser aus Tabelle 5.3 mit den Daten in Dimethylsulfoxid vergleichen zu können, war es notwendig, den kürzlich publizierten Datensatz in Dimethylsulfoxid[6] durch die Bestimmung der nucleophilen Reaktivitäten von **96d** und **96h** in Dimethylsulfoxid zu komplettieren (Tabelle 5.4).

Die kinetischen Messungen in Dimethylsulfoxid wurden analog der Vorgehensweise in Wasser durchgeführt. Jedoch wurden die Carbanionen nicht in situ erzeugt, sondern Stammlösungen der Kaliumsalze und der Benzhydrylkationen in Dimethylsulfoxid verwendet.

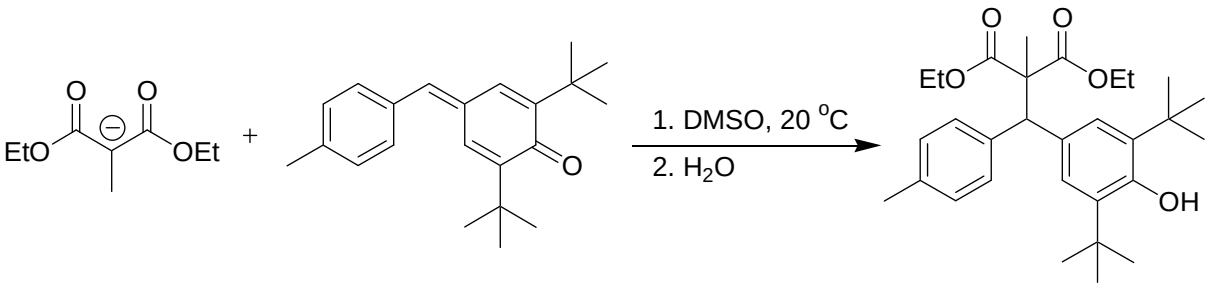
Tabelle 5.4. Geschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung k_2 (Exp. Teil, Kapitel 8.4.4, S. 236 ff) der Reaktionen der Carbanionen **96d,h** mit Elektrophilen in Dimethylsulfoxid bei 20 °C und Auflistung der isolierten Verbindungen **97*** (Exp. Teil, Kapitel 8.4.2, S. 205 ff).

Carbanion	Electrophil	$k_{2,C}$- / L mol^{-1} s^{-1}	Produkt	Ausbeute / % [a]
 **96d**	$(lil)_2CH^+BF_4^-$	1.09×10^6	**97d-lil**	27
	(tol)CM	7.02×10^1	–	–
 **96h**	(tol)CM	4.08×10^3	**97h-(tol)CM**	39
	(jul)CM	1.59×10^2	–	–

[a] Ausbeuten nicht optimiert.

Die präparative Umsetzung des tertiären Carbanions **96h** mit dem Chinonmethid (tol)CM in Dimethylsulfoxid liefert wie in Wasser das entsprechende [1:1]-Additionsprodukt (Schema 5.2).

Schema 5.2. Präparative Umsetzung des tertiären Carbanions **96h** mit (tol)CM in Dimethylsulfoxid bei 20 °C.



96h **(tol)CM** **97h-(tol)CM**

5.4 Diskussion

Aus Abbildung 5.2 geht hervor, dass die Reaktionen der Carbanionen **96a-i** mit den Benzhydrylkationen in Wasser dem Ritchie-Formalismus (5.1) gehorchen. Die Qualität der Korrelationen entspricht denen von Ritchie untersuchten Nucleophile.[110,111]

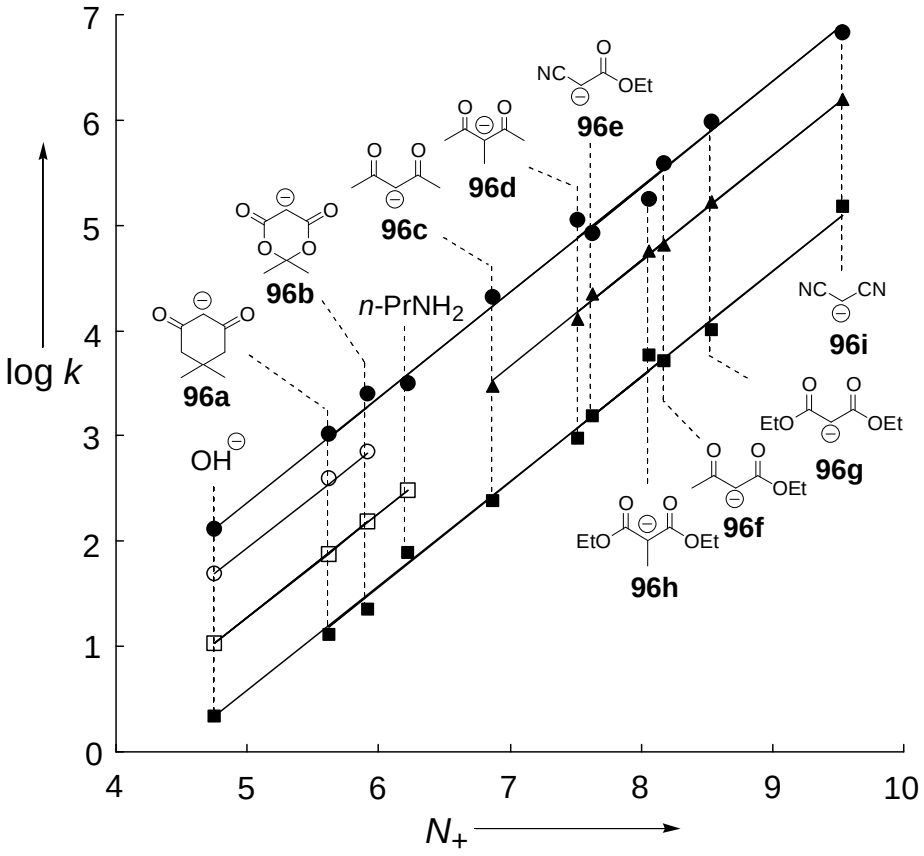


Abbildung 5.2. Analyse der Geschwindigkeitskonstanten der Reaktionen der Carbanionen **96a-i** in Wasser gemäß dem Ritchie-Formalismus. Daten von OH^- und *n*-$PrNH_2$ aus Lit.[98]. Jede Korrelationsgerade entspricht einem Benzhydrylkation: ● $(dma)_2CH^+$, ○ $(pyr)_2CH^+$, ▲ $(thq)_2CH^+$, □ $(ind)_2CH^+$, ■ $(lil)_2CH^+$.

Die N_+-Parameter der Carbanionen **96a-i** in Wasser (Abbildung 5.3), die jeweils der Abszisse in Abbildung 5.2 entsprechen, wurden mit der Ritchie-Gleichung (5.1) bestimmt (log k_0-Werte aus Tabelle 5.1, S. 74)

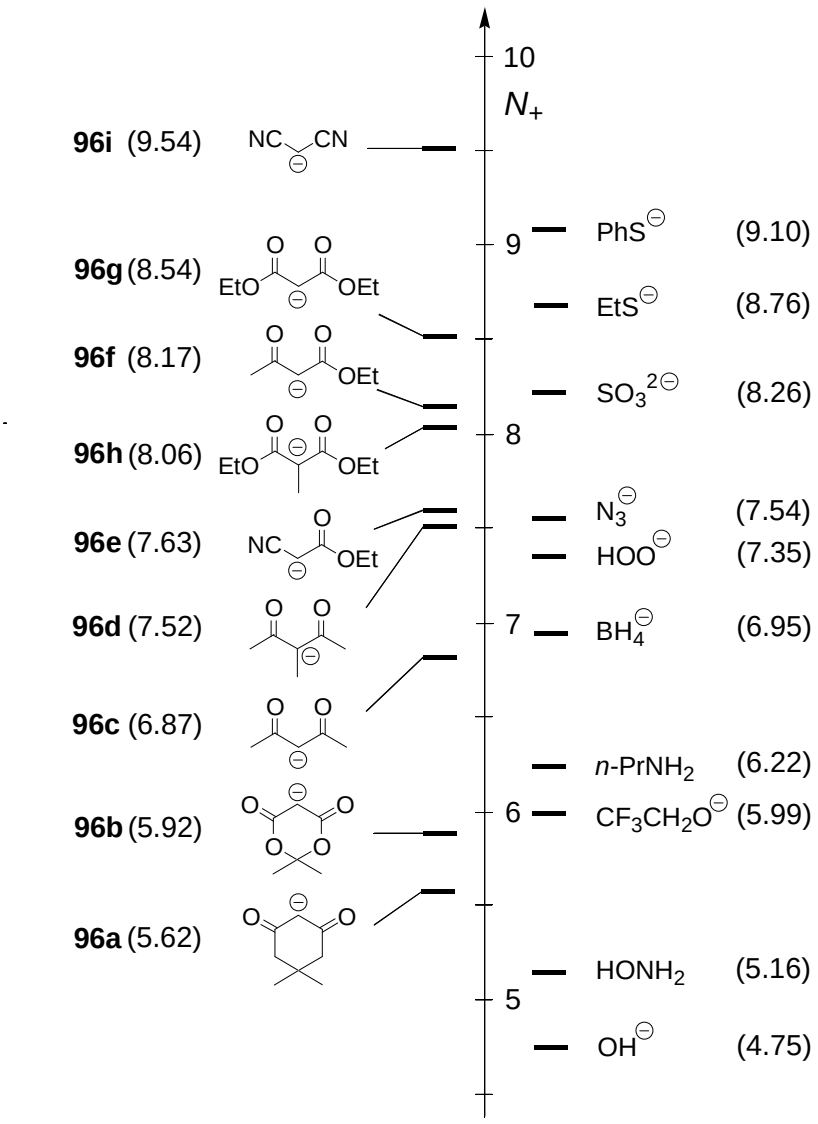


Abbildung 5.3. Vergleich der N_+-Parameter der Carbanionen **96a-i** mit denen anderer Nucleophile in Wasser. N_+ von PhS^-, EtS^-, N_3^-, BH_4^-, und OH^- aus Lit.[111]; N_+ von SO_3^{2-}, HOO^-, *n*-$PrNH_2$, $CF_3CH_2O^-$, und $HONH_2$ aus Lit.[98].

Es ist bemerkenswert, dass sogar die Carbanionen von Dimedon (**96a**) und Meldrumsäure (**96b**), die am wenigsten reaktiven Carbanionen dieser Serie, nucleophiler sind als OH^- in Wasser (Abbildung 5.3).

Die Thiolat-Anionen (PhS^- und EtS^-) sind nucleophiler als die meisten der in dieser Arbeit untersuchten Carbanionen. Einzig das Malonsäuredinitril-Anion (**96i**) zeigt eine höhere Reaktivität als alle hier abgebildeten Heteronucleophile.

Eine Vielzahl von Reaktionen von Carbokationen mit π-Nucleophilen (Alkenen,[3,8,31,32,33,34,35] Arenen[37] und Hydrid-Donoren (Silane,[42,43] Stannane,[44] Aminoborane,[46] ungesättigte Kohlenwasserstoffe[100]) hat gezeigt, dass die Zwei-Parameter-Gleichung (5.1) von Ritchie unzureichend ist, um die Geschwindigkeitskonstanten all dieser Reaktionen korrekt zu beschreiben.[1,4,5,55]

Jedoch wurden exzellente Korrelationen der oben genannten Reaktionen unter Anwendung der Gleichung (1.1) erhalten, die den zusätzlichen Nucleophil-spezifischen Parameter *s* enthält. Da die Ritchie-Gleichung (5.1) ein spezieller Fall (*s* = konstant) der breiter anwendbaren Gleichung (1.1) ist, wurde Gleichung (1.1) kürzlich dazu verwendet, um die N_+-Parameter von Ritchie mit den Nucleophilieskalen von π-Nucleophilen zu verknüpfen.[98]
In Analogie zu den in Kapitel 3 und 4 gezeigten Korrelationen lieferte die Auftragung der Geschwindigkeitskonstanten (log k_2) der Reaktionen der Carbanionen **96a-i** mit den Benzhydrylkationen in Wasser gegen deren *E*-Parameter (Abbildung 5.4) die Reaktivitätsparameter *N* und *s* von **96a-i**.

Obwohl die nach N_+ (Abbildung 5.2) bzw. *N* (Abbildung 5.4) geordneten Nucleophilie-Reihen einander ähnlich sind, sind sie nicht proportional zueinander. Während N_+ die gemittelte relative Reaktivität der Nucleophile gegenüber den in dieser Arbeit eingesetzten Elektrophilen widerspiegelt, gibt *N* die extrapolierte Reaktivitätsordnung von Nucleophilen gegenüber hypothetischen Elektrophilen wieder, welche mit Geschwindigkeitskonstanten von 1 L mol^{-1} s^{-1} (log k = 0) reagieren. Wie kürzlich berichtet wurde,[98] können die *N*-Parameter zu einem direkten Vergleich der Reaktivitäten von Nucleophilen verwendet werden, die nicht der Ritchie-Gleichung (5.1) gehorchen (z.B. Alkene und Arene).

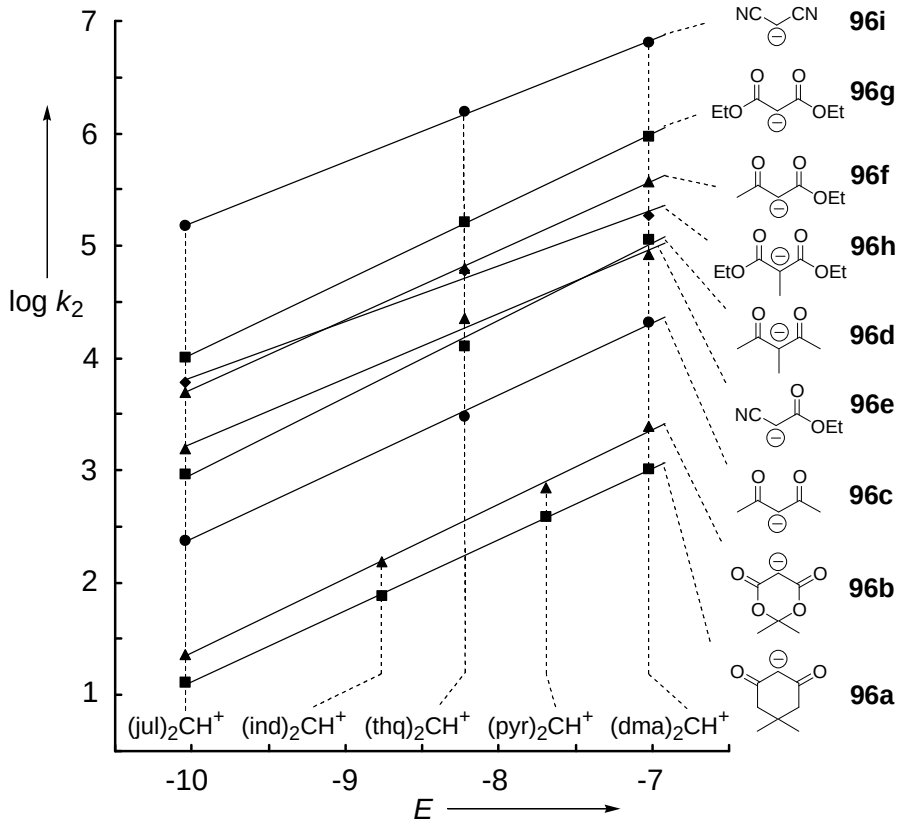


Abbildung 5.4. Korrelation der Geschwindigkeitskonstanten (log k_2, 20 °C) der Reaktionen der Carbanionen **96a-i** mit den Benzhydrylkationen in Wasser gegen deren *E*-Parameter.

Die Geschwindigkeitskonstanten der Reaktionen der Carbanionen **96a-i** mit Benzhydrylkationen (Tabelle 5.3, S. 79) in Wasser sind um eine bis drei Größenordnungen kleiner als die entsprechenden Werte in Dimethylsulfoxid (Abbildung 5.5, S. 86).

Die Reaktivitätsunterschiede resultieren in erster Linie aus der unterschiedlichen Solvatation der Carbanionen. Unterschiedliche Carbokationen-Solvatation kann als Ursache für die Reaktivitätsunterschiede ausgeschlossen werden, da bei den Reaktionen von Carbanionen mit Benzhydrylkationen und Chinomethiden ähnliche Lösungsmitteleffekte beobachtet werden. So ist beispielsweise die Reaktion des Ethylcyanacetat-Anions (**96e**) mit $(dma)_2CH^+$ wie mit den Chinonmethiden (tol)CM und (jul)CM in Methanol[120] fünfmal langsamer als in Dimethylsulfoxid.

Aus Abbildung 5.5 ist ersichtlich, dass die *N*-Parameter aller Carbonyl- und Ester-substituierten Carbanionen in Wasser um zwei bis vier Einheiten kleiner sind als in Dimethylsulfoxid. Möglicherweise ist die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen zum negativ geladenen Sauerstoff für die verminderte Reaktivität dieser Carbanionen in Wasser verantwortlich.

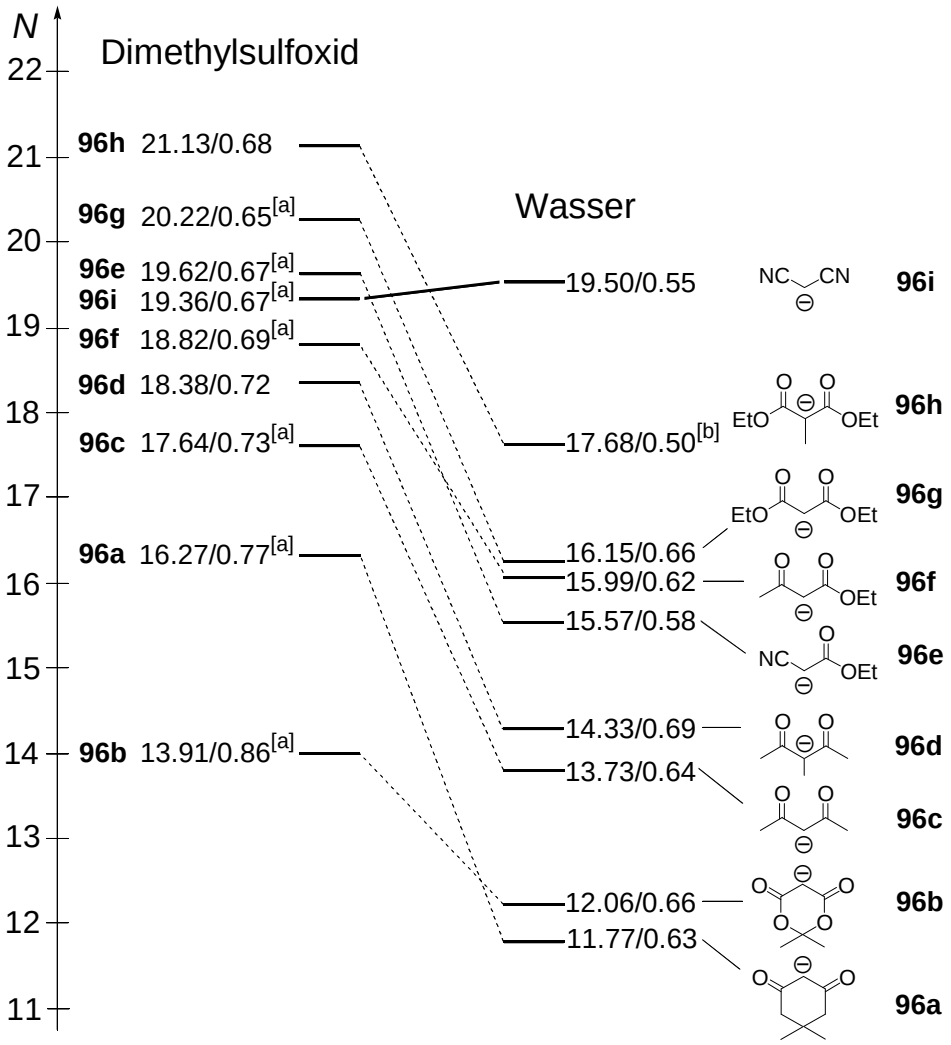


Abbildung 5.5. Vergleich der Reaktivitätsparameter (*N*/*s*) der Carbanionen **96a-i** in Wasser und Dimethylsulfoxid. [a] Daten aus Lit.[6]. [b] Unsicherer Wert; siehe Text.

Was immer die Ursache dieses Verhaltens ist, das Anion von Malonsäuredinitril (**96i**) unterscheidet sich von allen anderen Carbanionen dadurch, dass es in Wasser wie auch in Dimethylsulfoxid vergleichbare *N*-Parameter hat. Der kleine Reaktivitätsunterschied von **96i** gegenüber $(lil)_2CH^+$ (k(DMSO)/k(H_2O) = 12) ergibt sich aus dem Unterschied im Steigungsparameter *s*. Der bemerkenswert geringe Einfluss des Lösungsmittels auf die Nucleophilie des Malonsäuredinitril-Anions (**96i**) steht im Einklang mit dem geringen Maß an Ladungsdelokalisation in Cyano-substituierten Carbanionen.[121,122,123] Die geringe Stabilisierung durch Wasserstoffbrücken ist für die identischen pK_a-Werte von Malonsäuredinitril (**98i**) in Wasser und Dimethylsulfoxid verantwortlich (Tabelle 5.5).[124] Alle anderen CH-Säuren, die in diesem Kapitel untersucht wurden, sind in Wasser signifikant acider als in Dimethylsulfoxid.

Tabelle 5.5. pK_a-Werte der CH-Säuren **98a-i** in Wasser und Dimethylsulfoxid.

CH-Säure	pK_a(H_2O)	pK_a(DMSO)	pK_a(DMSO) – pK_a(H_2O)
Dimedon (**98a**)	5.3[a]	11.2[b]	5.9
Meldrumsäure (**98b**)	4.8[a]	7.3[b]	2.5
Acetylaceton (**98c**)	9.0[c]	13.3[d]	4.3
Methylacetylaceton (**98d**)	10.8[e]	15.1[f]	4.3
Ethylcyanacetat (**98e**)	11.2[g]	13.1[h]	1.9
Acetessigester (**98f**)	10.7[i]	14.2[b]	3.5
Malonsäurediethylester (**98g**)	12.9[c]	16.4[d]	3.5
Methylmalonsäurediethylester (**98h**)	13.1[j]	18.7[d]	5.6
Malonsäuredinitril (**98i**)	11.2[c]	11.1[d]	–0.1

[a] Lit.[125]. [b] Lit.[126]. [c] Lit.[118]. [d] Lit.[127]. [e] Lit.[128]. [f] Lit.[129]. [g] Lit.[130]. [h] Lit.[131]. [i] Lit.[132]. [j] Lit.[119].

Die neu ermittelten *N*-Parameter der Carbanionen **96a-i** in Wasser und die zugehörigen pK_a-Werte können nun für Korrelationen zwischen Reaktivität und Brønsted-Basizität verwendet werden.[133]

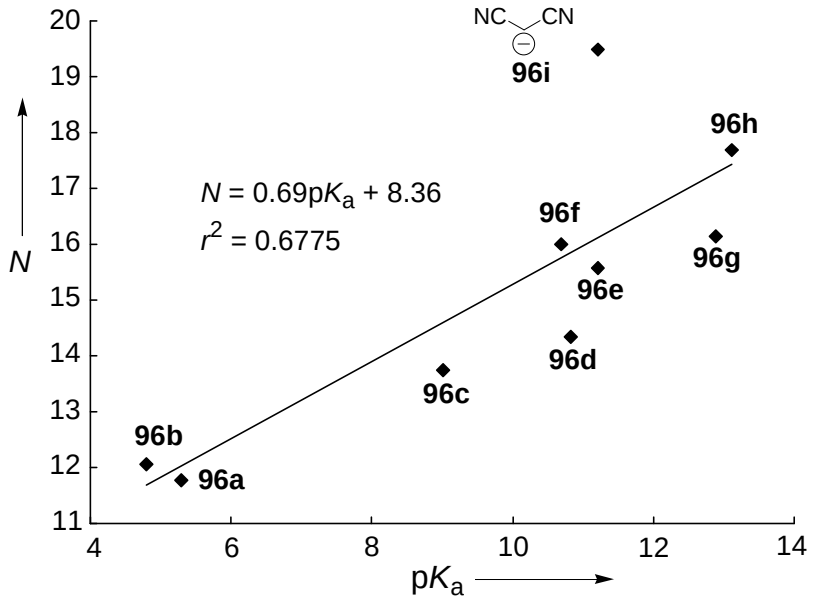


Abbildung 5.6. Auftragung der Nucleophilieparameter *N* der Carbanionen **96a-i** gegen pK_a der korrespondierenden CH-Säuren **98a-i** in Wasser bei 20 °C.

Da alle Nucleophile **96a-i** zum gleichen Strukturtyp gehören (Carbanionen)[134] und deren *s*-Parameter sich in einem engen Bereich ($0.50 \leq s \leq 0.69$) bewegen, können gute Korrelationen zwischen N und pK_a erwartet werden. Jedoch sind die beiden Korrelationen (N = f (pK_a)) in Wasser (Abbildung 5.6, r = 0.6775) als auch in Dimethylsulfoxid (Abbildung 5.7, r^2 = 0.7293) von bescheidener Qualität.

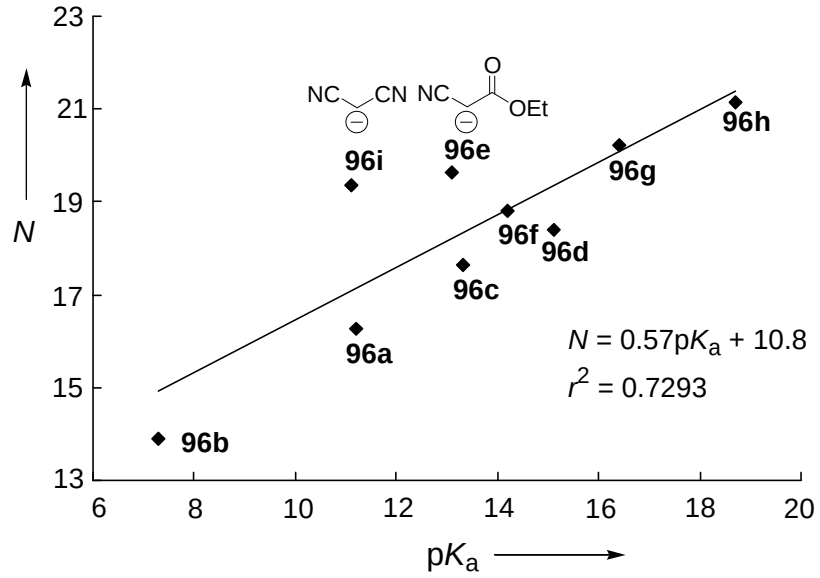


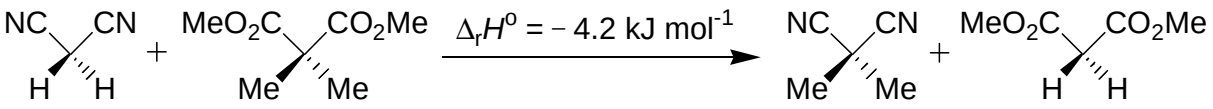
Abbildung 5.7. Auftragung der Nucleophilieparameter N[6] der Carbanionen **96a-i** gegen pK_a der korrespondierenden CH-Säuren **98a-i** in Dimethylsulfoxid bei 20 °C.

Aus beiden Abbildungen (5.6 und 5.7) geht hervor, dass speziell das Malonsäuredinitril-Anion (**96i**) in beiden Lösungsmitteln reaktiver ist als aufgrund des entsprechenden pK_a-Werts erwartet. Somit nimmt das Malonsäuredinitril-Anion (**96i**) ein weiteres Mal eine Sonderstellung ein.

Da in Abbildung 5.6 wie in Abbildung 5.7 Nucleophilie gegenüber dem Kohlenstoff mit der Basizität gegenüber dem Proton korreliert wird, kann eine thermodynamische Ursache für das Abweichen des Malonsäuredinitril-Anions a priori nicht ausgeschlossen werden. Rüchardt berichtet nämlich davon, dass der destabilisierende inverse anomere Effekt geminaler Nitrile durch Alkylgruppen abgemildert wird.[135] Das Ausmaß dieses Effekts wird durch $\Delta_r H^0$ der isodesmischen Reaktion in Schema 5.3 wiedergegeben. Hieraus geht hervor, dass der Austausch der Methylenprotonen durch Methylgruppen Malonsäuredinitril nur geringfügig mehr stabilisiert als Malonsäuredimethylester. Der geringe Wert von $\Delta_r H^0$ in Schema 5.3

schließt die Unterschiede der Kohlenstoff- und Protonenbasizitäten der Anionen von Malonsäuredinitril und Malonsäureestern als Ursprung für die außergewöhnlich hohe Nucleophilie des Malonsäuredinitril-Anions (**96i**) aus (Thermodynamische Daten für den Austausch von nur einer Methylgruppe sind nicht verfügbar).

Schema 5.3. Auswirkung der Methylsubstitution auf die geminale Wechselwirkung zweier Ester- oder Cyanogruppen. Thermochemische Gasphasendaten aus Lit.[135] (Nitril) und Lit.[136] (Ester). Zahlenwerte entsprechen $\Delta_f H^0$ in kJ mol^{-1}.



Man muss daher annehmen, dass die intrinsische Barriere der Reaktionen des Malonsäuredinitril-Anions (**96i**) bedeutend niedriger ist als die der anderen hier untersuchten Carbanionen. Diese Schlussfolgerung deckt sich mit den Befunden von Bernasconi, wonach das Anion von Malonsäuredinitril (**96i**) Michael-Additionen mit niedrigeren intrinsischen Barrieren eingeht als die meisten anderen Carbanionen.[137] Die Tatsache, dass sich Cyanokohlenstoffverbindungen von den meisten CH-Säuren dadurch unterscheiden, dass ihre Protonentransfer-Reaktionen weitgehend „normal“ im Sinn von Eigen sind,[138,139,140,141] deutet erneut auf niedrigere intrinsische Barrieren hin.[122]
Beide Phänomene wurden auf das geringe Ausmaß an Resonanzstabilisierung im Malonsäuredinitril-Anion (**96i**)[122,123,142] zurückgeführt.[143] Das von Bernasconi formulierte „Principle of Nonperfect Synchronization“,[140,144,145,146] welches die Höhe der Intrinsischen Barriere mit der Resonanzstabilisierung der Reaktanten in Bezug bringt, wurde kürzlich verwendet, um die hohe intrinsische Reaktivität des Malonsäuredinitril-Anions (**96i**) gegenüber Michael-Akzeptoren als auch bei schnellen Protonenübertragungsreaktionen zu erklären. Analoge Erklärungen können für die außergewöhnlich hohe Reaktivität des Malonsäuredinitril-Anions (**96i**) gegenüber Carbokationen herangezogen werden.

Zusammenfassend geht aus diesem Kapitel hervor, dass aus dem pK_a-Wert einer CH-Säure nur wenig verlässliche Voraussagen zur Nucleophilie des korrespondierenden Carbanions getroffen werden können.

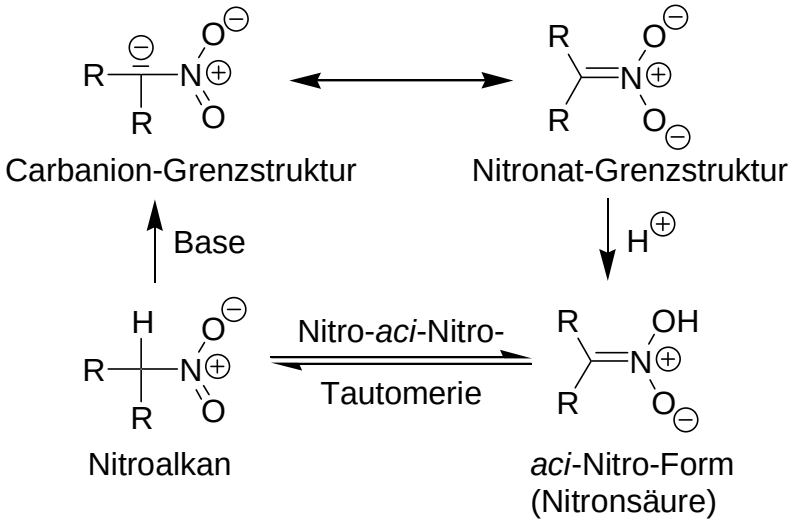
6 Nucleophilie Nitro-substituierter Carbanionen in Wasser

6.1 Einleitung

Verbindungen mit einer an den Kohlenstoff gebundenen Nitro-Gruppe spielen in der synthetischen organischen Chemie eine wichtige Rolle.[147] Dies trifft sowohl für die aromatischen[148] als auch für die im folgenden diskutierte Klasse der aliphatischen[149] Nitroverbindungen zu. Die aromatischen Verbindungen finden in industriellen Prozessen als Ausgangsverbindungen für Farb- und Sprengstoffe Verwendung. Die aliphatischen Nitroverbindungen, in erster Linie Nitromethan, -ethan und -propan, sind billig herstellbar und werden als Lösungsmittel und/oder Reagenz eingesetzt.

Die besondere Stellung der aliphatischen Nitroverbindungen als Reagenzien ergibt sich aus deren hohen Acidität. Sie lassen sich sehr leicht durch Abstraktion des α-Wasserstoffatoms mit einer Base in das entsprechende Nitro-substituierte Carbanion überführen (Schema 6.1). Die besondere Stabilität dieser Carbanionen ergibt sich aus der Nitronat-Grenzstruktur, bei der die negative Ladung analog dem Carboxylat-Anion auf zwei Sauerstoff-Atome verteilt ist.

Schema 6.1. Säure-Base-Chemie von Nitroalkanen.

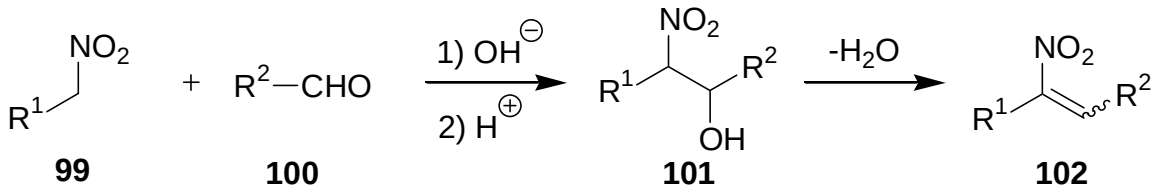


Das Nitronat-Ion ist außerdem in der Lage, Ester zu bilden, was in Kapitel 6.4 (S. 97) noch zur Diskussion kommt. Die Protonierung am Sauerstoff liefert die dem Nitroalkan isomere *aci*-Nitro-Form, die auch als Nitronsäure bezeichnet wird. In den meisten Fällen ist die Nitronsäure metastabil und wandelt sich in kurzer Zeit irreversibel in die Nitroform um.

In einigen Fällen (z.B. 4-Nitrophenylnitromethan)[150] liegt jedoch ein Gleichgewicht zwischen der Normal- und der *aci*-Nitro-Form vor.
Ein solches Gleichgewicht bezeichnet man auch als Nitro-*aci*-Nitro-Tautomerie.

Der elektronenziehende Effekt der Nitrogruppe wird in Synthesen ausgenutzt, bei denen die entsprechende deprotonierte Spezies, das Nitro-substituierte Carbanion, als Nucleophil dient.
Die am häufigsten verwendete Reaktion mit Nitro-substituierten Carbanionen ist die Nitroaldolreaktion (Henry-Reaktion),[151] die ein hervorragendes Werkzeug zur C-C-Bindungsknüpfung in der Organischen Chemie ist. Dies ist sehr einfach realisierbar durch Deprotonierung des Nitroalkans **99** zum Nitro-substituierten Carbanion und anschließender Addition an den Aldehyd **100** (Schema 6.2). Die Reaktion bietet eine einfache Möglichkeit, um 1,2-substituierte Nitroalkohole **101** und Nitroalkene **102** zu synthetisieren.

Schema 6.2. Die Henry-Reaktion.



99 **100** **101** **102**

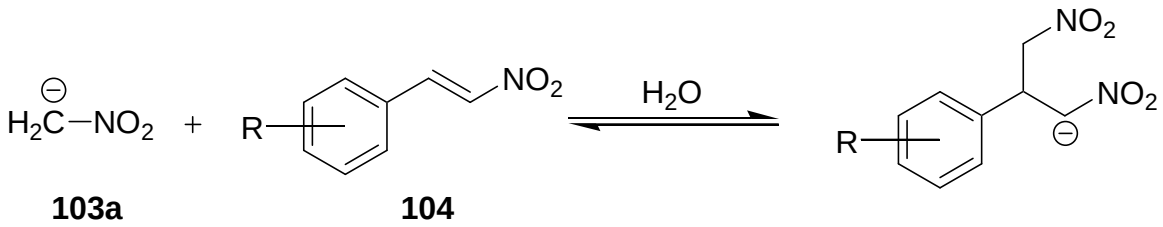
Die Henry-Reaktion bietet analog der Aldol-Reaktion den Vorteil einer hohen Ökonomie.[152,153] Dies wurde von Ballini et al. ausgenutzt, der die Henry-Reaktion analog Schema 6.2 durchführte und außer den Edukten und festem KOH keinerlei Lösungsmittel oder andere Chemikalien verwendete.[154] Das Interesse an der Henry-Reaktion hat in den letzten Jahren stark zugenommen, da auch asymmetrische Varianten[155,156] entdeckt wurden, die besonders in der Naturstoffsynthese Anwendung finden.[157] Erst kürzlich berichtete Trost von einer asymmetrischen Henry-Reaktion mit dem Anion von Nitromethan unter Verwendung von $ZnEt_2$ und einem chiralen Katalysator, bei der sowohl die Ausbeuten als auch die *ee*-Werte um 90 % liegen.[158]
Das Interesse des präparativ arbeitenden Chemikers ist neben der Einführung einer Nitrogruppe in ein C-C-Gerüst auch die Vielzahl der weiteren Reaktionsmöglichkeiten.
Erwähnenswert ist die Reduktion zur Amino-Funktion,[159,160,161] die Oxidation zur Keto-Funktion mittels Nef-Reaktion,[162,163] oder der Ersatz der Nitrogruppe durch Wasserstoff mittels reduktiver Denitrierung.[164]

Aufgrund der geschilderten Synthese- und Modifikationsmöglichkeiten der Nitroalkane ist es von Interesse, den nucleophilen Charakter der korrespondierenden Carbanionen quantitativ einschätzen zu können.

In den letzten Jahrzehnten wurde der Protonentransfer von Nitroalkanen ausführlich in den unterschiedlichsten Lösungsmitteln (Dimethylsulfoxid, Methanol, Tetrahydrofuran und Wasser), Gemischen dieser Lösungsmittel und in der Gasphase untersucht.[165] Der Hauptgrund für das Interesse an den Protonentransferreaktionen der Nitroalkane sind einige Besonderheiten bezüglich Reaktivität und der Struktur des Übergangszustandes.[166]

Es existierten jedoch nur wenige systematische kinetische Untersuchungen zur Nucleophilie von Nitro-substituierten Carbanionen in Wasser.
So untersuchten Bernasconi et al. die nucleophilen Additionsreaktionen des Nitromethid-Anions **103a** an substituierte β-Nitrostyrole **104** in Wasser und DMSO/Wasser-Gemischen (Schema 6.3).[167]

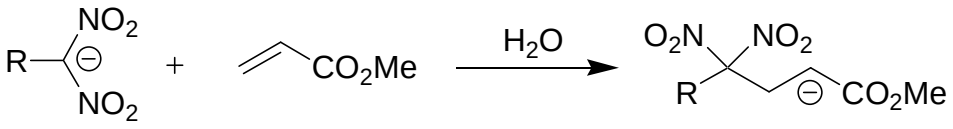
Schema 6.3. Kinetische Untersuchung der Addition des Anions von Nitromethan (**103a**) an β–Nitrostyrole (**104**).[167]



103a **104**

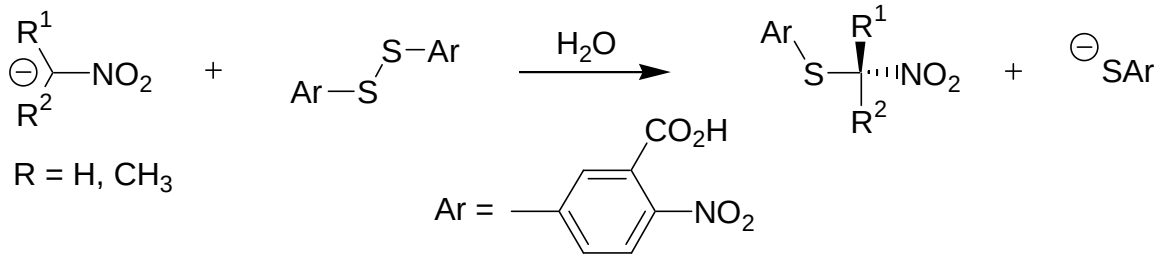
Ebenfalls in wässriger Lösung führten Bagal et al. kinetische Messungen der Addition von 15 unterschiedlich substituierten Dinitromethananionen an Methylacrylat durch (Schema 6.4).[168]

Schema 6.4. Kinetische Untersuchungen von Bagal et al. in Wasser.[168]



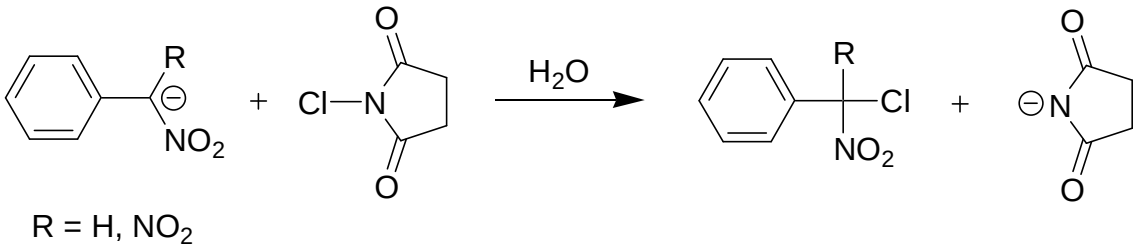
Gilbert studierte die Kinetik der S_N2-Reaktion der Carbanionen von Nitromethan, -ethan, und -2-propan mit Ellmans Reagenz[169] in Wasser (Schema 6.5).[170]

Schema 6.5. S_N2-Reaktion von Nitro-substituierten Carbanionen mit Ellmans Reagenz in Wasser.[170]



Hoz et al. untersuchten die Substitution des Chlorids in *N*-Chlorsuccinimid (NCS) durch Nitro-substituierte Carbanionen gemäß S_N2-Mechanismus in Wasser (Schema 6.6).[171]

Schema 6.6. Chlor-Substitution zwischen Nitro-substituierten Carbanionen und NCS in Wasser.[171]



Frühere Arbeiten zu Protonen-Übertragungsreaktionen hatten ein ungewöhnliches Verhalten von Nitro-substituierten Carbanionen in Wasser gezeigt. Im Rahmen dieser Arbeit sollte überprüft werden, ob in Wasser gelöste Nitro-substituierte Carbanionen auch in ihrem Verhalten gegenüber C-Elektrophilen (Carbenium-Ionen) anomale Stabilitäts-Reaktivitäts-Beziehungen zeigen. In Tabelle 6.2 (S. 102) sind die Nitro-substituierten Carbanionen dargestellt, welche für die genannten Untersuchungen ausgewählt wurden. Das größte Interesse besteht an den Nitro-substituierten Carbanionen **103a-c**, da diese als Modellverbindungen in fast allen bisherigen Studien mit Nitro-substituierten Carbanionen dienten. Die Aryl-substituierten Systeme **103d-h** bieten neben der Bestimmung der nucleophilen Reaktivitäten die Möglichkeit, Hammett-Brown-Substituenten-Parameter mit der Nucleophilie bzw. der Basizität der Nitro-substituierten Carbanionen zu korrelieren.

6.2 Synthese der Nitro-substituierten Carbanionen und ihrer korrespondierenden Säuren

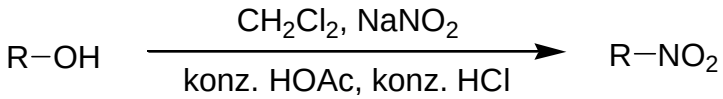
Die Nitro-substituierten Carbanionen wurden stets aus den entsprechenden CH-Säuren **105a-h** mit KOH in wässriger Lösung erzeugt. Nitromethan (**105a**) (Sdp. 100–102 °C), Nitroethan (**105b**) (Sdp. 112–115 °C) und 2-Nitropropan (**105c**) (Sdp. 118–121 °C) sind kommerziell erhältlich und wurden vor Gebrauch jeweils frisch destilliert.

Die restlichen fünf Aryl-substituierten Nitromethane **105d-h** mussten synthetisiert werden.

In der Literatur sind eine Vielzahl von Möglichkeiten zur Synthese aliphatischer Nitroverbindungen angegeben.[149] Die drei wichtigsten Methoden sind dabei die Einführung der Nitrogruppe durch Substitution von Halogeniden, durch Addition von Nitrierungsmitteln wie Salpetersäure, Stickstoffoxiden oder Nitrosylchlorid an C-C-Mehrfachbindungen, und die Oxidation anderer Stickstoffverbindungen.

In dieser Arbeit wurde nur auf die erstgenannte Methode, die nucleophile Substitution, zurückgegriffen. Eine Literaturrecherche führte zu einer damals neuen Publikation aus dem Jahre 2000 mit dem verheißungsvollen Titel: „A Simple and Highly Efficient Procedure for the Preparation of Aliphatic Nitro Compounds Directly from Alcohols“.[172] Die Autoren berichten von der Möglichkeit, sowohl primäre, sekundäre als auch tertiäre Alkohole mit einer Mischung aus Natriumnitrit, konz. Essigsäure und konz. HCl direkt in die Nitroverbindung in hohen Ausbeuten überführen zu können. (Schema 6.7).

Schema 6.7. Synthese von Nitroalkanen aus Alkoholen nach Barua.[172]

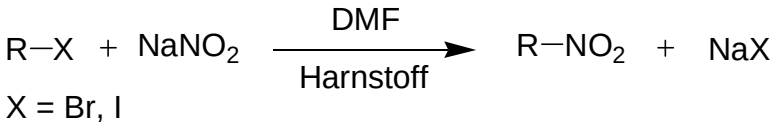


Unter anderem wird von der Synthese des in dieser Arbeit benötigten Phenylnitromethans (**105d**) aus Benzylalkohol in 85 % Ausbeute berichtet. Bei der Nacharbeitung der Vorschrift wurde jedoch nicht das gewünschte Phenylnitromethan (**105d**) erhalten, sondern ausschließlich der entsprechende Salpetrigsäureester.

Die fehlerhafte Behauptung Baruas wurde bereits von Makosza entdeckt und im darauffolgenden Jahr im gleichen Journal (*Synlett*) in einem Artikel mit dem Titel „Can Nitroalkanes be Obtained Directly from Alcohols and Sodium Nitrite in Acetic Acid-Hydrochloric Acid Mixture?“ widerlegt.[173]

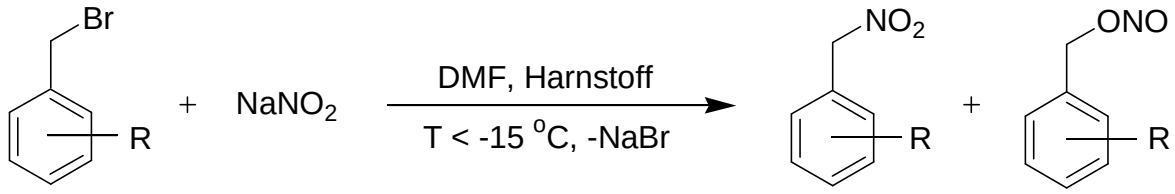
Kornblum berichtet von der Synthese von Nitroalkanen aus den entsprechenden Halogenalkanen mit $NaNO_2$ in Dimethylformamid (DMF) (Schema 6.8).[174]

Schema 6.8. Synthese von Nitroalkanen aus Halogenalkanen mit $NaNO_2$.[174]



In der ursprünglichen Variante von Kornblum zur Synthese von Nitroalkanen aus Alkylhalogeniden wurde $AgNO_2$ in Ether verwendet.[175] Führt man die Reaktion statt mit $AgNO_2$ mit dem preiswerteren $NaNO_2$ in Dimethylformamid durch, werden ähnliche Ausbeuten an Nitroalkanen erhalten.[174] Der Erfolg ist von der Verwendung des DMF abhängig, welches neben Ethylenglykol eines der wenigen organischen Lösungsmittel ist, das $NaNO_2$ in ausreichender Konzentration in Lösung bringt. Eine weitere Erhöhung der Löslichkeit von $NaNO_2$ in DMF kann durch die zusätzliche Verwendung von Harnstoff erreicht werden.[174]
Bei der Verwendung von Dimethylformamid als Lösungsmittel ist jedoch zu berücksichtigen, dass Halogenalkane durch Dimethylformamid bei Raumtemp. langsam dehydrohalogeniert werden.[176] Aus diesem Grund wurde die Reaktionsmischung immer unterhalb von −15 °C (Richttemperatur von Kornblum) gehalten.
Unter diesen Bedingungen wurden die Arylnitromethane **105d-g** aus den entsprechenden Benzylbromiden **106d-g** synthetisiert, wobei in allen Fällen eine Abtrennung der ebenfalls entstehenden Salpetrigsäureester **107d-g** nötig ist (Schema 6.9). Die Trennung erfolgte im Falle von **105d,e** destillativ, bei **105f** durch Säulenchromatographie, und **105g** konnte durch Umkristallisation aus Diethylether erhalten werden.

Schema 6.9. Synthese der Arylnitromethane **105d-g** aus den entsprechenden Benzylbromiden **106d-g** mit $NaNO_2$ in Dimethylformamid (DMF) analog Kornblum.[174]



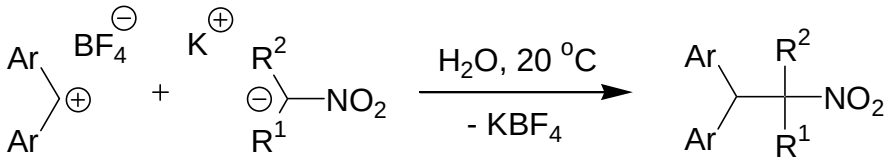
106d-g **105d-g** **107d-g**

R	Ausbeute (%)	Ausbeute (%)
H	**105d** (31)	**107d** (34)
4-Me	**105e** (34)	**107e** (29)
4-NO_2	**105f** (25)	**107f** (34)
3-NO_2	**105g** (40)	**107g** (22)

6.3 Präparative Umsetzungen der Nitro-substituierten Carbanionen

Die Umsetzungen der Benzhydrylkationen Ar_2CH^+ mit den Nitro-substituierten Carbanionen **103a-g** in Wasser liefern [1:1]-Additionsprodukte unter Ausbildung einer neuen C-C-Bindung (Schema 6.10). Die Umsetzungen liefern analoge Produkte wie die entsprechenden Umsetzungen dieser Carbanionen mit Benzhydrylkationen in Dimethylsulfoxid.[9]

Schema 6.10. Reaktionsprodukte **108** und **109** der Umsetzungen der Benzhydrylkationen ($Ar_2CH^+BF_4^-$) mit den Nitro-substituierten Carbanionen **103a-g**.



103a-g

108 Ar = dma
109 Ar = lil

In den präparativen Studien bei Raumtemperatur hat sich die folgende Vorgehensweise als die einfachste erwiesen: Die CH-Säure (fest oder flüssig) wird in wenig Wasser gegeben, wobei eine Suspension bzw. Emulsion entsteht. Bei Zugabe von KOH wird die CH-Säure in das entsprechende Nitro-substituierte Carbanion überführt, das in Lösung geht.

Die Zugabe eines Tropfens Acetonitril hat zur Folge, dass immer eine kleine Menge des in fester Form zugegebenen Benzhydryl-Salzes in Lösung geht und mit dem Carbanion abreagiert.
Die Reaktion ist beendet, wenn kein farbiges Benzhydrylkation-Pulver mehr auf der Wasseroberfläche schwimmt. In den meisten Fällen konnte das entstandene Produkt als farbloser Niederschlag abgesaugt werden
Wie in den vorherigen Kapiteln wurde jedes der untersuchten Carbanionen mit mindestens einem der Benzhydrylkationen hinsichtlich der Reaktionsprodukte studiert.

6.4 Kinetische Messungen der Nitro-substituierten Carbanionen

Die kinetischen Messungen der Nitro-substituierten Carbanionen **103a-h** wurden analog den Untersuchungen in Kapitel 5 durchgeführt. Als Elektrophile wurden in allen Fällen die drei Benzhydrylkationen $(dma)_2CH^+$ (E = –7.02), $(thq)_2CH^+$ (E = –8.22) und $(lil)_2CH^+$ (E = –10.04) als BF_4^--Salze verwendet, deren UV/Vis-Absorption als Messgröße diente.
Analog zu den Reaktionen der Carbanionen mit Benzhydrylkationen im vorangegangenen Kapitel verliefen alle Reaktionen nach zweiter Ordnung, erster Ordnung bezüglich Elektrophil und erster Ordnung bezüglich Nucleophil.
Die kinetischen Messungen wurden mit den beiden Messmethoden J&M und Stopped-flow (Kapitel 2) durchgeführt.

Um den Einfluss der Hydroxid-Ionen-Konzentration auf die Geschwindigkeit der Reaktion der Nitro-substituierten Carbanionen **103a-h** mit Benzhydrylkationen zu ermitteln, wurde die Reaktion des Anions von Nitromethan (**103a**) mit $(thq)_2CH^+BF_4^-$ im Detail studiert.
In einer ersten Reaktionsserie (Nr. 1–6 in Tabelle 6.1) wurde $(thq)_2CH^+BF_4^-$ (~0.02 mM) mit variablen Mengen an **103a** zur Reaktion gebracht (~0.06–1.40 mM), wobei das Verhältnis Nitromethan (**105a**)/Kaliumhydroxid jeweils 10.5 betrug. In der zweiten (Nr. 7–12) und dritten (Nr. 13–18) Reaktionsserie wurde bei konstanter Benzhydrylkationenkonzentration (9.79 μM) und konstanter KOH-Konzentration (2.54 bzw. 5.07 mM) die Konzentration an Nitromethan (**105a**) variiert (0.37–1.83 mM).

Tabelle 6.1. Einfluss der Hydroxidkonzentration auf die Geschwindigkeitskonstante der Reaktionen von $(thq)_2CH^+BF_4^-$ (E) mit dem Kaliumsalz von Nitromethan (**103a**) in Wasser. **103a** wird aus der CH-Säure **105a** mit OH^- hergestellt.

Nr.[a]	$[E]_0$ / mol L^{-1}	$[OH^-]_0$ / mol L^{-1}	$[\mathbf{105a}]_0$ / mol L^{-1}	[**103a**] / mol L^{-1}	$k_{1\Psi}$ / s^{-1}	$k_{2,\mathbf{103a}}$ / L mol^{-1} s^{-1}
1	2.34×10^{-5}	7.76×10^{-5}	8.13×10^{-4}	6.35×10^{-5}	8.29×10^{-3}	
2	2.55×10^{-5}	2.11×10^{-4}	2.21×10^{-3}	1.95×10^{-4}	2.11×10^{-2}	
3	2.53×10^{-5}	4.19×10^{-4}	4.39×10^{-3}	4.02×10^{-4}	4.11×10^{-2}	
4	2.31×10^{-5}	7.66×10^{-4}	8.02×10^{-3}	7.49×10^{-4}	7.85×10^{-2}	
5	2.48×10^{-5}	1.23×10^{-3}	1.29×10^{-2}	1.21×10^{-3}	1.29×10^{-1}	
6	2.20×10^{-5}	1.46×10^{-3}	1.53×10^{-2}	1.44×10^{-3}	1.52×10^{-1}	1.05×10^{2} [b]
7	9.79×10^{-6}	2.54×10^{-3}	3.66×10^{-4}	3.40×10^{-4}	3.44×10^{-2}	
8	9.79×10^{-6}	2.54×10^{-3}	5.48×10^{-4}	5.07×10^{-4}	4.93×10^{-2}	
9	9.79×10^{-6}	2.54×10^{-3}	7.31×10^{-4}	6.71×10^{-4}	6.77×10^{-2}	
10	9.79×10^{-6}	2.54×10^{-3}	9.14×10^{-4}	8.33×10^{-4}	8.49×10^{-2}	
11	9.79×10^{-6}	2.54×10^{-3}	1.37×10^{-3}	1.22×10^{-3}	1.22×10^{-1}	
12	9.79×10^{-6}	2.54×10^{-3}	1.83×10^{-3}	1.56×10^{-3}	1.60×10^{-1}	1.03×10^{2} [c]
13	9.79×10^{-6}	5.07×10^{-3}	3.66×10^{-4}	3.54×10^{-4}	2.90×10^{-2}	
14	9.79×10^{-6}	5.07×10^{-3}	5.48×10^{-4}	5.29×10^{-4}	4.58×10^{-2}	
15	9.79×10^{-6}	5.07×10^{-3}	7.31×10^{-4}	7.04×10^{-4}	6.14×10^{-2}	
16	9.79×10^{-6}	5.07×10^{-3}	9.14×10^{-4}	8.79×10^{-4}	7.73×10^{-2}	
17	9.79×10^{-6}	5.07×10^{-3}	1.37×10^{-3}	1.31×10^{-3}	1.22×10^{-1}	
18	9.79×10^{-6}	5.07×10^{-3}	1.83×10^{-3}	1.74×10^{-3}	1.64×10^{-1}	9.78×10^{1} [d]

[a] Daten von Nr.: 1–6 (Tabelle 8.94, S. 250); 7–12 (Tabelle 8.95, S. 251); 13–18 (Tabelle 8.96, S. 252). [b] Berechnet aus $k_{1\Psi}$ = f ($[C^-]$) für die Einträge 1–6. [c] Berechnet aus $k_{1\Psi}$ = f ($[C^-]$) für die Einträge 7–12. [d] Berechnet aus $k_{1\Psi}$ = f ($[C^-]$) für die Einträge 13–18.

Bei der Auftragung der auf die Reaktion von $(thq)_2CH^+BF_4^-$ mit **103a** zurückzuführenden Geschwindigkeitskonstante pseudoerster Ordnung ($k_{1\Psi}$) gegen die jeweils berechnete aktuelle Konzentration an **103a** erhält man trotz beträchtlicher Unterschiede der jeweiligen OH^--Konzentration Geraden mit ähnlicher Steigung ($k_{2,\mathbf{103a}}$), sodass man davon ausgehen kann, dass die Hydroxid-Konzentration keinen Einfluss auf die Geschwindigkeitskonstante hat.

Bei den präparativen Umsetzungen der Benzhydryl-Salze mit den Nitro-substituierten Carbanionen (Kapitel 6.3) wurden einzig die C-C-verknüpften [1:1]-Additionsprodukte isoliert. Es bleibt jedoch die Frage, ob vor der Bildung der neuen C-C-Bindung zuerst ein Angriff des Benzhydrylkations auf das Sauerstoff-Atom der Nitro-Gruppe des Carbanions stattfindet.
Die Klärung dieses Sachverhaltes erfolgte in folgender Weise:
Bei der Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten mit der J&M-Messmethode besteht die Möglichkeit, den gesamten Spektralbereich online zu verfolgen. Somit könnte eine eventuell O-alkylierte Spezies während der Reaktion beobachtet werden. Im Fall des 4-Nitroaryl-substituierten Systems **103f** wurde dabei folgendes beobachtet (Abbildung 6.1):
Eine Lösung der CH-Säure **105f** in 20 mL Wasser (mit einem Tropfen Acetonitril als Lösungsvermittler) hat ein Absorptionsmaximum bei 265 nm ($c \approx 1 \times 10^{-4}$ mol L^{-1}). Ein gravierender Einfluss des Acetonitrils auf das Absorptionsmaximum in Wasser kann ausgeschlossen werden, da die eigene spektroskopische Charakterisierung von **105f** in Acetonitril folgende Daten lieferte: UV/Vis (CH_3CN): λ_{max} (log ε) = 261 nm (4.014).
Nach Zugabe von 5 Äquivalenten einer wässrigen KOH-Lösung entsteht ein zusätzlicher Peak bei 378 nm. Diese neue Bande kann dem Nitro-substituierten Carbanion **103f** zugeordnet werden, da folgende Daten zu **103f** in der Literatur beschrieben sind: UV/Vis (H_2O): λ_{max} (log ε) = 380 nm (4.14).[177,178] Wird dieser Lösung 1 Äquivalent des Benzhydrylkations $(dma)_2CH^+BF_4^-$ zugesetzt, dominiert dessen Absorptionsbande bei λ_{max} (H_2O) = 604 nm[98] das UV/Vis-Spektrum der Mischung. Während die Absorptionsbanden des Carbokations $(dma)_2CH^+BF_4^-$ (604 nm) und des Carbanions **103f** (378 nm) abnehmen, wächst das Signal bei ca. 270 nm, welches durch das [1:1]-Additionsprodukt **108f** verursacht wird.

	λ_{max}	log ε
103f	380 nm (H_2O)[a]	4.14[a]
105f	261 nm (CH_3CN)[b]	4.01[b]
$(dma)_2CH^+BF_4^-$	604 nm (H_2O)[c]	≈ 5[d]

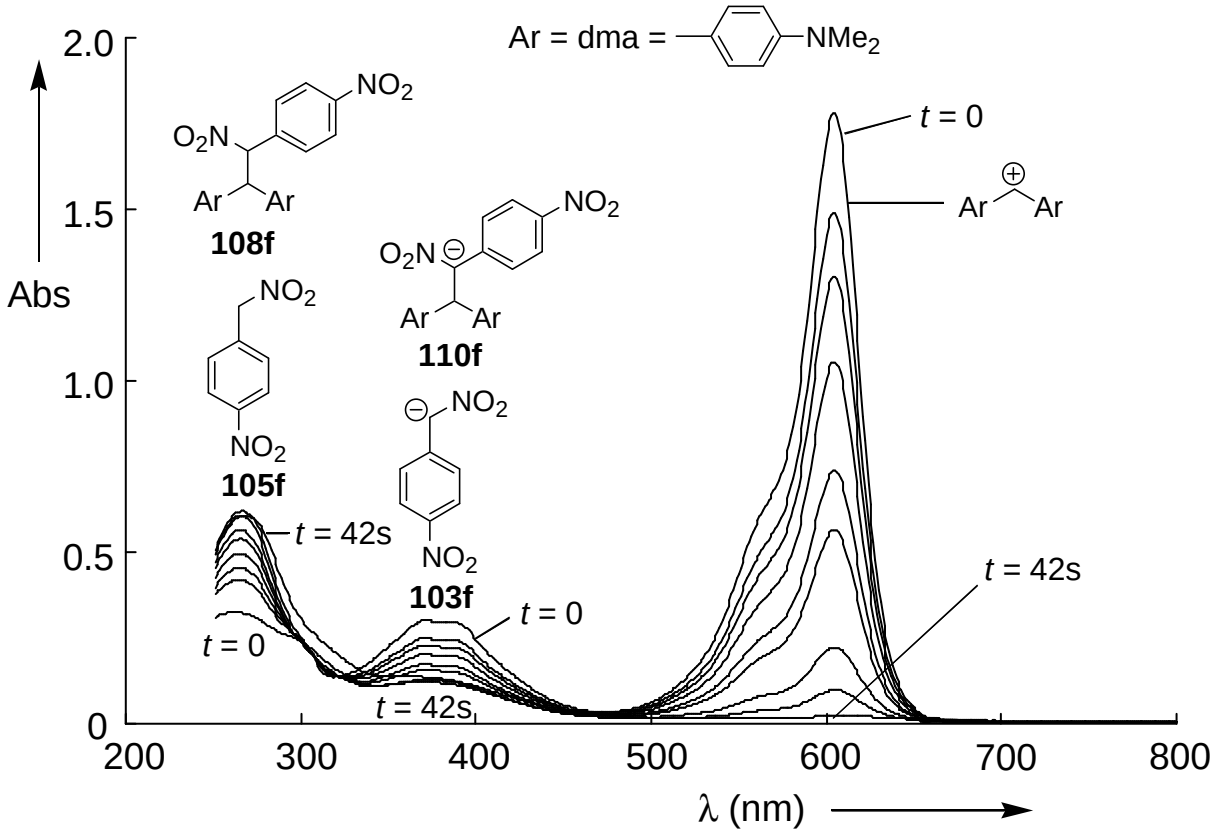
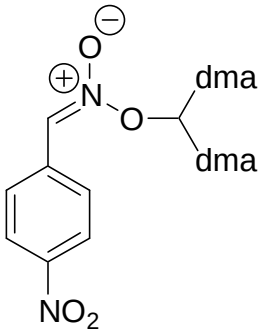


Abbildung 6.1. Online-UV/Vis-Verfolgung der Kinetik von **103f** mit $(dma)_2CH^+BF_4^-$ (Reaktionsbedingungen: $(dma)_2CH^+BF_4^-$/KOH/**105f** = 1/5/1). [a] Lit.[177,178]. [b] Diese Arbeit. [c] Lit.[98]. [d] Geschätzter Wert, da wegen Reaktion mit Wasser nicht bestimmbar.

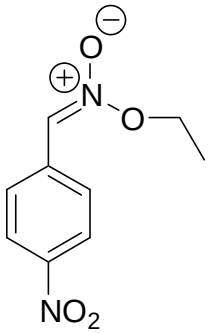
Eine kleine in Abbildung 6.1 erkennbare Restabsorption bei 380 nm könnte durch das deprotonierte [1:1]-Additionsprodukt **110f** verursacht sein, das durch Reaktion von **108f** mit dem im Überschuss eingesetzten KOH gebildet wird.

Während des gesamten Reaktionsverlaufes ist außer den drei genannten Peaks bei 265 nm, 380 nm und 604 nm kein weiterer Peak im UV/Vis-Bereich erkennbar. Dies schließt das Entstehen observabler Konzentrationen des Nitronsäureesters **111f-dma** aus, welcher bei einem Angriff des Benzhydrylkations am Sauerstoff der Nitrogruppe entstehen würde.

Für die zu **111f-dma** analoge Struktur **112** wurden nämlich folgende UV/Vis-spektroskopischen Daten beobachtet: UV/Vis (EtOH 95 %): λ_{max} (log ε) = 240 nm (3.968), 337 nm (4.246).[179] Aufgrund der hohen Extinktionskoeffizienten hätte der Peak bei 337 nm auftauchen müssen.



111f-dma

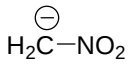
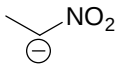
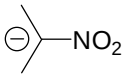
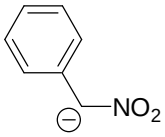
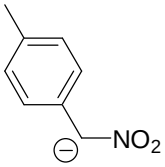
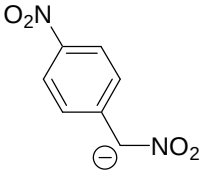
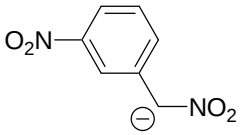
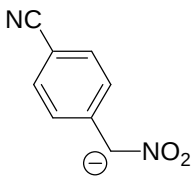


112

Aufgrund der experimentellen Befunde wird in der Reaktion der Nitro-substituierten Carbanionen **103a-h** mit den Benzhydrylkationen ein Mechanismus angenommen, bei dem der geschwindigkeitsbestimmende Schritt die C-C-Bindungsbildung ist. Ein Angriff des Carbenium-Ions am Sauerstoff der Nitrogruppe vor der C-C-Bindungsbildung unter Bildung sehr kleiner Gleichgewichtskonzentrationen an O-Benzhydrylierungsprodukt kann jedoch nicht ausgeschlossen werden. Da dies einem kinetisch irrelevanten Sackgassen-Gleichgewicht entspricht, wird diese Möglichkeit nicht weiter diskutiert.

Sämtliche in dieser Arbeit gemessenen Geschwindigkeitskonstanten der Reaktionen der Nitro-substituierten Carbanionen **103a-h** mit Benzhydrylkationen sind in Tabelle 6.2 zusammengefasst.

Tabelle 6.2. Geschwindigkeitskonstanten der Reaktionen der Nitro-substituierten Carbanionen **103a-h** (Exp. Teil, Kapitel 8.5.3, S. 249 ff) mit Benzhydrylkationen in Wasser bei 20 °C und isolierte Produkte **108**, **109** der präparativen Umsetzungen (Exp. Teil, Kapitel 8.5.2, S. 242 ff).

Carbanion		$Ar_2CH^+BF_4^-$	k_2 / L mol^{-1} s^{-1}	Produkt	Ausbeute / %
		$(dma)_2CH^+$	5.14×10^2	**108a**	86
	103a	$(thq)_2CH^+$	1.05×10^2	–	–
		$(lil)_2CH^+$	1.23×10^1	**109a**	87
		$(dma)_2CH^+$	1.65×10^2	**108b**	80
	103b	$(thq)_2CH^+$	3.17×10^1	–	–
		$(lil)_2CH^+$	4.43	–	–
		$(dma)_2CH^+$	1.21×10^2	**108c**	70
	103c	$(thq)_2CH^+$	2.19×10^1	–	–
		$(lil)_2CH^+$	2.41	–	–
		$(dma)_2CH^+$	3.94×10^2	**108d**	93
	103d	$(thq)_2CH^+$	1.26×10^2	–	–
		$(lil)_2CH^+$	1.06×10^1	–	–
		$(dma)_2CH^+$	1.13×10^3	**108e**	90
	103e	$(thq)_2CH^+$	2.54×10^2	–	–
		$(lil)_2CH^+$	3.45×10^1	–	–
		$(dma)_2CH^+$	2.73×10^3	**108f**	92
	103f	$(thq)_2CH^+$	6.57×10^2	–	–
		$(lil)_2CH^+$	7.16×10^1	–	–
		$(dma)_2CH^+$	2.17×10^3	**108g**	78
	103g	$(thq)_2CH^+$	5.72×10^2	–	–
		$(lil)_2CH^+$	8.77×10^1	–	–
		$(dma)_2CH^+$	1.56×10^3	–	–
	103h	$(thq)_2CH^+$	4.83×10^2	–	–
		$(lil)_2CH^+$	4.30×10^1	–	–

6.5 Diskussion

Unterzieht man die Geschwindigkeitskonstanten der Tabelle 6.2 einer Ausgleichsrechnung unter Verwendung von Ritchies konstanter Selektivitäts-Beziehung (5.1) und den aus Reaktivitäten mit O- und N-Nucleophilen bestimmten log k_0-Werten der Benzhydrylkationen (Tabelle 5.1, S. 74), ergeben sich die Ritchie N_+-Parameter der Nitro-substituierten Carbanionen **103a-h**. Auftragung von log k gegen N_+ (Abbildung 6.2) zeigt, dass die meisten Datenpunkte der Nitro-substituierten Carbanionen (Geschlossene Symbole) etwas unterhalb der Korrelationsgeraden für $(dma)_2CH^+$ und etwas oberhalb der Korrelationslinie für $(lil)_2CH^+$ liegen. Daraus folgt, dass die Selektivität der Nitro-substituierten Carbanionen **103a-h** etwas geringer ist als die der zur Festlegung der Korrelationsgeraden verwendeten O-, und N-Nucleophile.

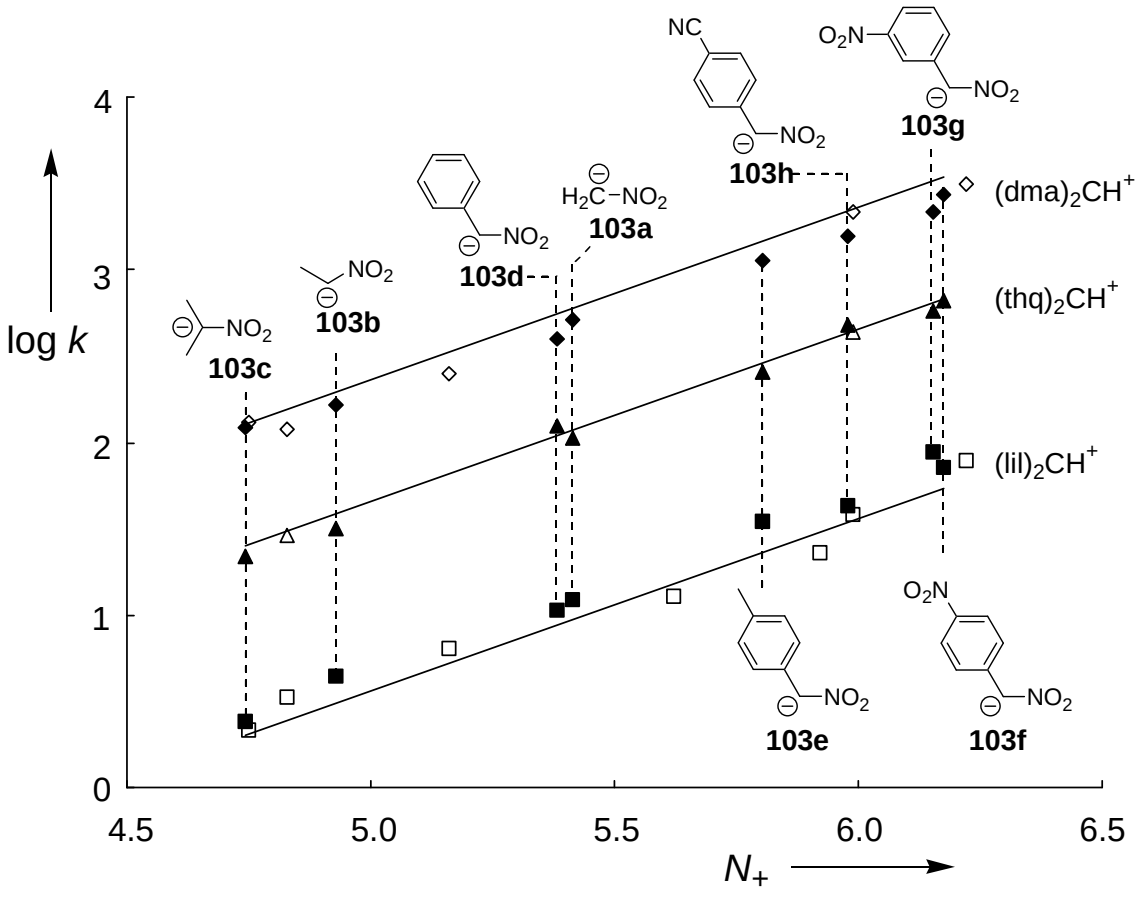


Abbildung 6.2. Analyse der Geschwindigkeitskonstanten der Reaktionen der Nitro-substituierten Carbanionen **103a-h** mit Benzhydrylkationen in Wasser gemäß dem Ritchie-Formalismus (5.1). Jede Korrelationsgerade entspricht einem Benzhydrylkation: ♦ $(dma)_2CH^+$, ▲ $(thq)_2CH^+$, ■ $(lil)_2CH^+$. Offene Symbole entsprechen Daten aus Kapitel 5.

Aus der Tatsache, dass die in Kapitel 5 studierten Carbanionen **96a-i** nahe den jeweiligen Korrelationsgeraden liegen (offene Symbole in Abbildung 6.2), ergibt sich jedoch weiterhin, dass Nitro-substituierte Carbanionen auch eine etwas geringere Selektivität als die meisten der in Kapitel 5 studierten Carbanionen zeigen.

Die Abweichungen von den Korrelationsgeraden sind jedoch so gering, dass eine Ermittlung der N_+-Werte sinnvoll erscheint, welche sowohl einen Vergleich der Nucleophilie der Nitro-substituierten Carbanionen **103a-h** untereinander als auch mit anderen Carbanionen und Heteronucleophilen in Wasser ermöglicht (Abbildung 6.3).

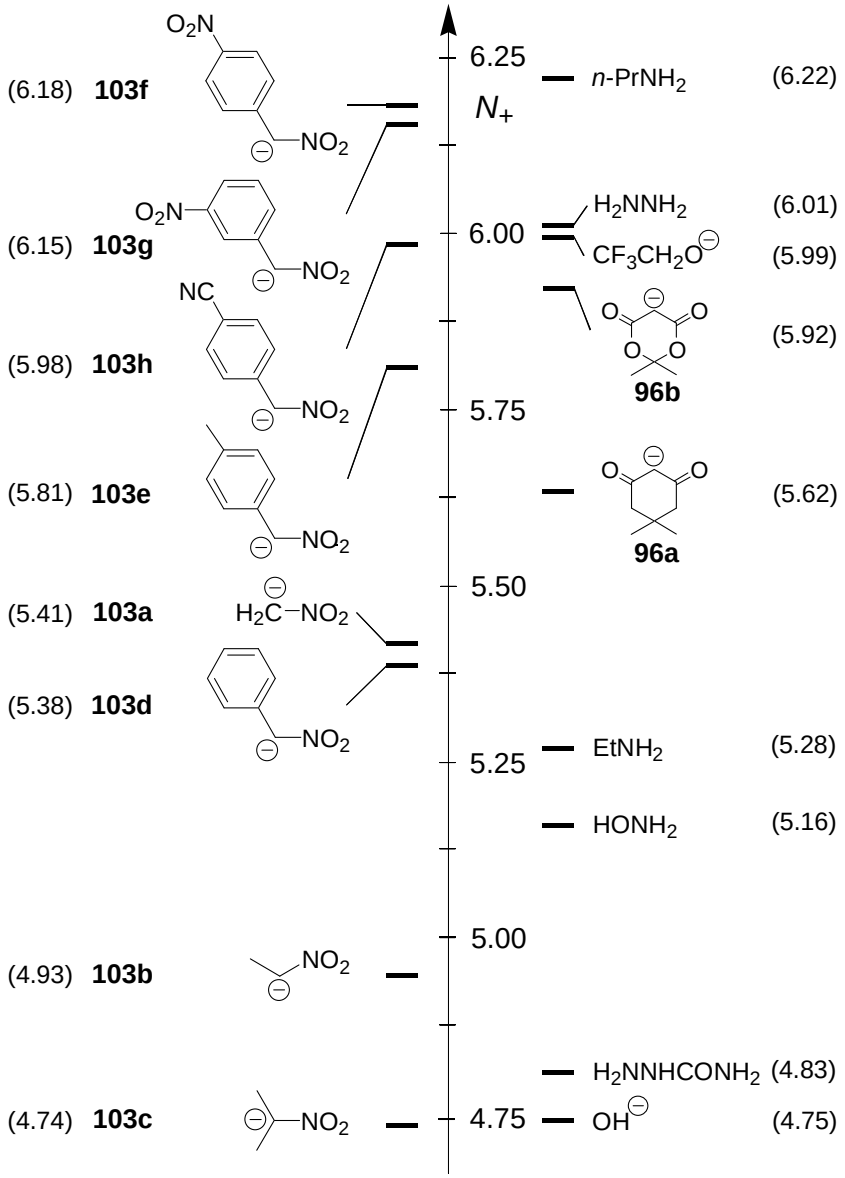


Abbildung 6.3. Vergleich der Ritchie N_+-Parameter der Nitro-substituierten Carbanionen **103a-h** mit denen anderer Nucleophile in Wasser. N_+ von *n*-$PrNH_2$, $CF_3CH_2O^-$, $HONH_2$, $H_2NNHCONH_2$ und OH^- aus Lit.[98]; N_+ von H_2NNH_2 und $EtNH_2$ aus Lit.[111].

Die N_+-Parameter der Nitro-substituierten Carbanionen **103a-h** in Wasser liegen in einem sehr engen Bereich (1.44 Einheiten) und sind bezüglich ihrer nucleophilen Reaktivität nur mit den beiden cyclischen Carbanionen **96a,b** aus dieser Arbeit vergleichbar. Jedoch entspricht die Nucleophilie der neuen Systeme **103a-h** einer Vielzahl geladener und ungeladener Heteronucleophile wie OH^-, Amine oder Hydrazin.

Aufgrund der Abweichungen von der Ritchie-Gleichung (5.1) in den Reaktionen der Nitro-substituierten Carbanionen **103a-h** mit den Benzhydrylkationen (Abbildung 6.2) und um einen Vergleich mit ungeladenen C-Nucleophilen (Alkene, Arene) zu ermöglichen, wurden die Daten auf der Basis der Dreiparametergleichung von Mayr und Patz (1.1) korreliert.
Trägt man die Logarithmen der Geschwindigkeitskonstanten aus Tabelle 6.2 gegen die Elektrophilie-Parameter *E* der Benzhydrylkationen auf (Abbildung 6.4), erhält man lineare Beziehungen, aus denen die Nucleophilieparameter *N* und *s* (Gleichung 1.1) hervorgehen.

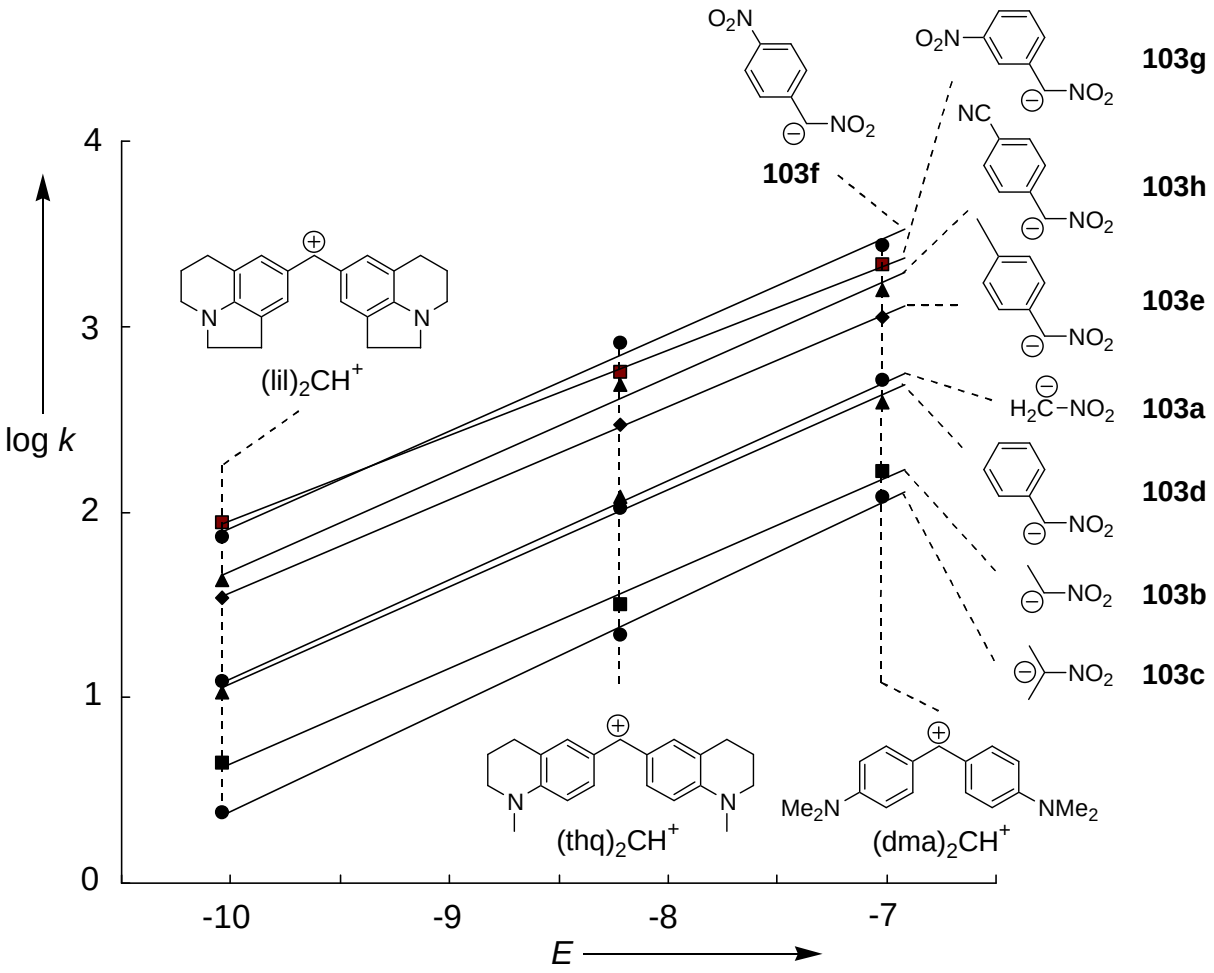


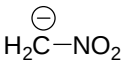
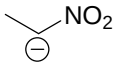
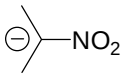
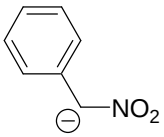
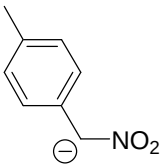
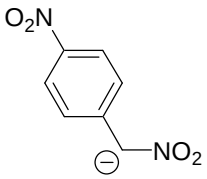
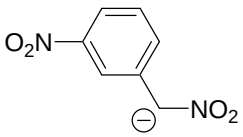
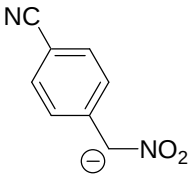
Abbildung 6.4. Konstante Selektivitätsbeziehungen bei den Reaktionen der Nitro-substituierten Carbanionen **103a-h** mit Benzhydrylkationen.

Tabelle 6.3 zeigt, dass die Steigungsparameter *s* mit Werten zwischen 0.46 und 0.56 (Wasser) kleiner sind als die der meisten früher untersuchten Carbanionen und der O- und N-Nucleophile, wodurch die Abweichungen von der Korrelationsgeraden in Abbildung 6.2 zustandekommen.

Außer den in dieser Arbeit bestimmten Daten in Wasser enthält Tabelle 6.3 die Reaktivitätsparameter der hier untersuchten Nitro-substituierten Carbanionen **103a-h** in Dimethylsulfoxid (DMSO) und Methanol (MeOH), die im gleichen Zeitraum von den beiden Arbeitskollegen Lemek[180] und Phan Thanh[**120**] bestimmt wurden. Diese Daten erlauben einen Vergleich der Nucleophilie der Nitro-substituierten Carbanionen **103a-h** in den drei genannten Lösungsmitteln.

Aus den Reaktivitätsdaten aus Tabelle 6.3 können folgende Aussagen getroffen werden:
Beim Wechsel von Wasser zu Methanol ist eine geringe Reaktivitätserhöhung der Nitro-substituierten Carbanionen von 0.5 bis 1 logarithmische Einheit feststellbar. Ausnahmen bilden die Carbanionen von Nitromethan (**103a**) und -ethan (**103b**), deren Nucleophilie um ca. zwei Einheiten ansteigt.
Der Wechsel des Lösungsmittels von Wasser zum dipolar aprotischen Dimethylsulfoxid hat eine wesentlich größere Reaktivitätserhöhung zur Folge als der Wechsel zu Methanol. Abbildung 6.5 (S. 108) illustriert die Reaktivitätsunterschiede der Nitro-substituierten Carbanionen **103a-f** in Wasser und Dimethylsulfoxid, wobei auffällig ist, dass bei den rein aliphatischen Nitro-substituierten Carbanionen **103a-c** die Nucleophilieunterschiede 8 bis 10 Einheiten ausmachen. Die Nitro-substituierten Carbanionen **103d-f** hingegen haben in Dimethylsulfoxid eine nur um 3 bis 6 logarithmische Einheiten gesteigerte Reaktivität (gestrichelte Linien in Abbildung 6.5). Dies führt dazu, dass sich die relativen Reaktivitäten der Alkyl-substituierten Carbanionen **103a-c** und Aryl-substituierten Verbindungen **103d-f** beim Wechsel von Wasser zu Dimethylsulfoxid umkehren.

Tabelle 6.3. Reaktivitätsparameter *N* und *s* der Nitro-substituierten Carbanionen **103a-h** in den Lösungsmitteln Wasser, Methanol und Dimethylsulfoxid (DMSO).

Carbanion		Wasser *N* (*s*)	Methanol *N* (*s*)[a]	DMSO *N* (*s*)[b]
	**103a**	12.06 (0.53)	14.02 (0.61)	20.7 (0.60)
	**103b**	11.25 (0.52)	13.41 (0.67)	21.5 (0.62)
	**103c**	10.69 (0.56)	11.77 (0.85)	20.6 (0.68)
	**103d**	12.05 (0.53)	12.50 (0.67)	18.3 (0.71)
	**103e**	13.09 (0.50)	13.57 (0.64)	18.3 (0.76)
	**103f**	13.58 (0.52)	14.05 (0.72)	16.3 (0.75)
	**103g**	14.25 (0.46)	–	–
	**103h**	13.23 (0.52)	13.91 (0.74)	–

[a] Lit.[120]. [b] Lit.[180].

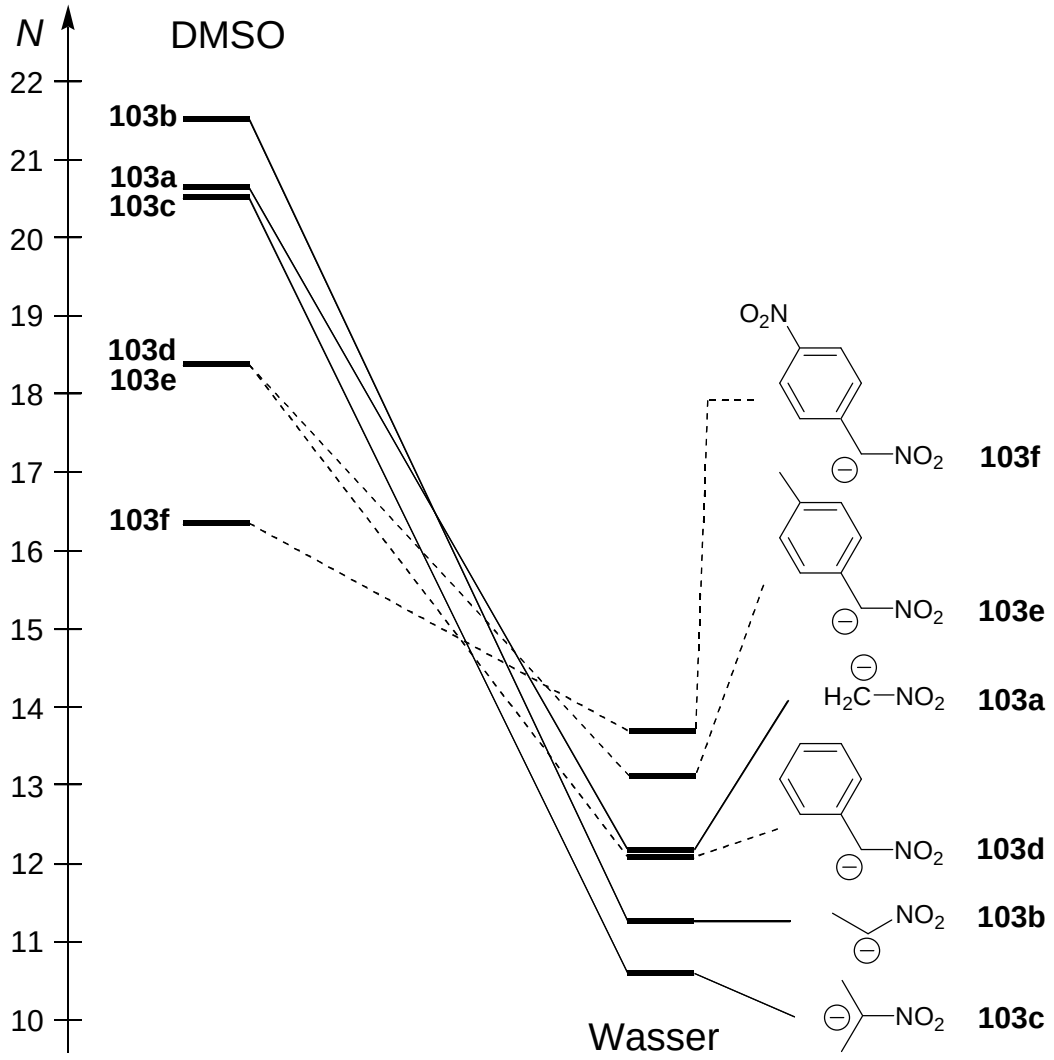


Abbildung 6.5. Vergleich der Nucleophilie der Nitro-substituierten Carbanionen **103a-f** in Wasser und Dimethylsulfoxid (Aryl-substituierte Verbindungen **103d-f** durch gestrichelte Linien gekennzeichnet).

Bezüglich der Reaktivitätsumkehr beim Wechsel von Wasser zu Dimethylsulfoxid wurden von Gilbert analoge Beobachtungen gemacht.[170] Bei der in Schema 6.5 (S. 93) vorgestellten S_N2-Reaktion mit Ellmans Reagenz wurde beim Wechsel von Wasser zu Dimethylsulfoxid eine Beschleunigung um den Faktor 10^4 bis 10^6 in der Geschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung festgestellt.

Gilbert hat in der geschilderten Arbeit[170] außer den Nitro-substituierten Carbanionen weitere Carbanionen in Wasser untersucht, die auch in dieser Arbeit in der Reaktion mit Benzhydryl-kationen untersucht wurden.

Diese Daten erlauben eine Korrelation der Geschwindigkeitskonstanten der Additionsreaktion von Carbanionen an Benzhydrylkationen mit denen der S_N2-Reaktion dieser Carbanionen mit einem Disulfid (Ellmans Reagenz).

Tabelle 6.4. Geschwindigkeitskonstanten der S_N2-Reaktion von Carbanionen mit Ellmans Reagenz in Wasser analog Schema 6.5 (S. 93). Alle Daten aus Lit.[170].

Carbanion	**96c**	**96e**	**96f**	**96g**
k_2 (L mol^{-1} s^{-1})	1.03	4.70×10^2	1.00×10^1	3.10×10^2
Carbanion	**96i**	**103a**	**103b**	**103c**
k_2 (L mol^{-1} s^{-1})	6.70×10^2	1.20×10^{-2}	7.00×10^{-4}	4.00×10^{-5}

Mit Hilfe der Daten aus Tabelle 6.4 lassen sich die Reaktivitäten dieser Carbanionen für die genannten unterschiedlichen Reaktionsmechanismen korrelieren (Abbildung 6.6).

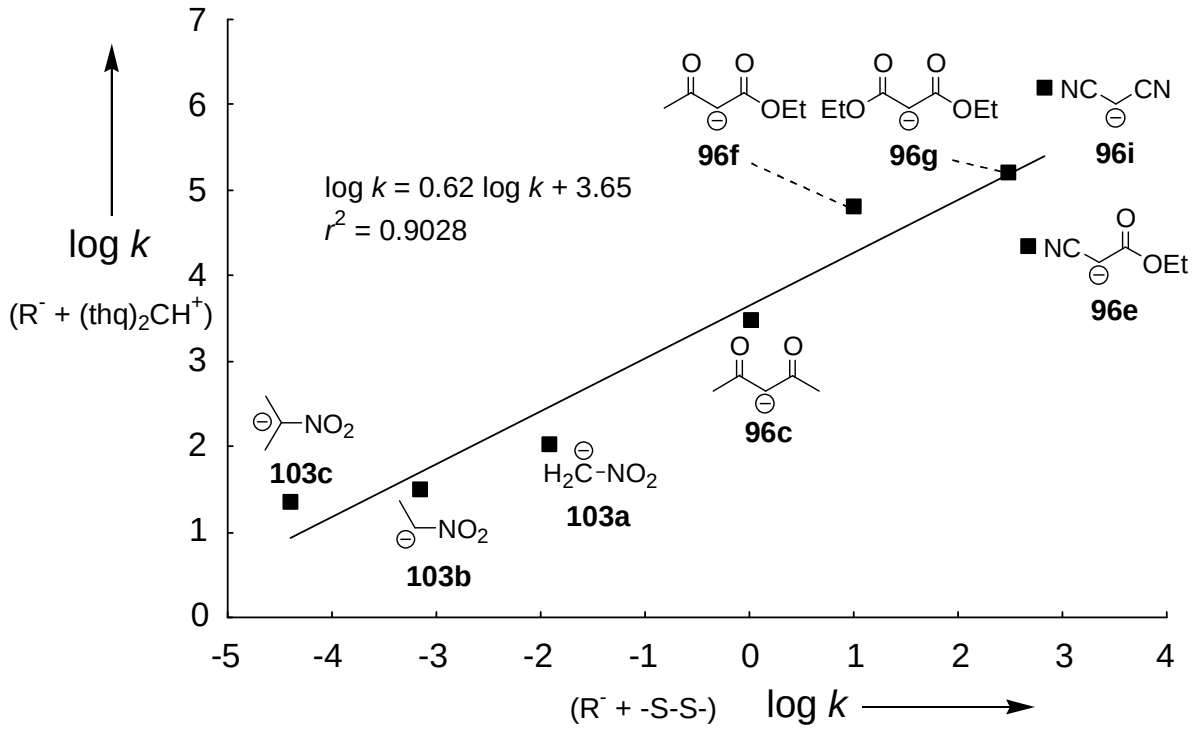


Abbildung 6.6. Korrelation der Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion der Carbanionen mit $(thq)_2CH^+$ (log *k*, Ordinate) in Wasser gegen die der Reaktion dieser Carbanionen mit Ellmans Reagenz in Wasser. Daten von log *k* (Ordinate) aus dieser Arbeit. Daten von log *k* (Abszisse) aus Lit.[170].

Bis auf die Abweichungen der beiden Cyano-substituierten Carbanionen **96e** und **96i** liegt in Abbildung 6.6 eine verhältnismäßig gute Korrelation vor, woraus hervorgeht, dass die nucleophile Reaktivität der Carbanionen gegenüber Carbokationen und Disulfiden von ähnlichen Faktoren bestimmt wird. Die Steigung von 0.62 impliziert, dass eine Variation des Carbanions die Reaktivität gegenüber Disulfiden stärker beeinflusst als gegenüber Carbokationen.

Die Korrelationsgüte ist sogar geringer, wenn (log *k*)/*s* für die Geschwindigkeitskonstanten der Reaktionen von Carbanionen mit Ellmans Reagenz gegen die Nucleophilieparameter *N* aufgetragen wird (Abbildung 6.7). Dieser Befund sowie die deutlich von 1.0 abweichende Steigung dieser Korrelation belegt, dass Gleichung (1.1) zur quantitativen Beschreibung dieser S_N2-Reaktion nicht geeignet ist. Analog den vorherigen Auftragungen in dieser Arbeit, in denen das Anion von Malonsäuredinitril (**96i**) enthalten ist, weist dieses Carbanion größere Abweichungen von der Korrelationsgeraden auf.

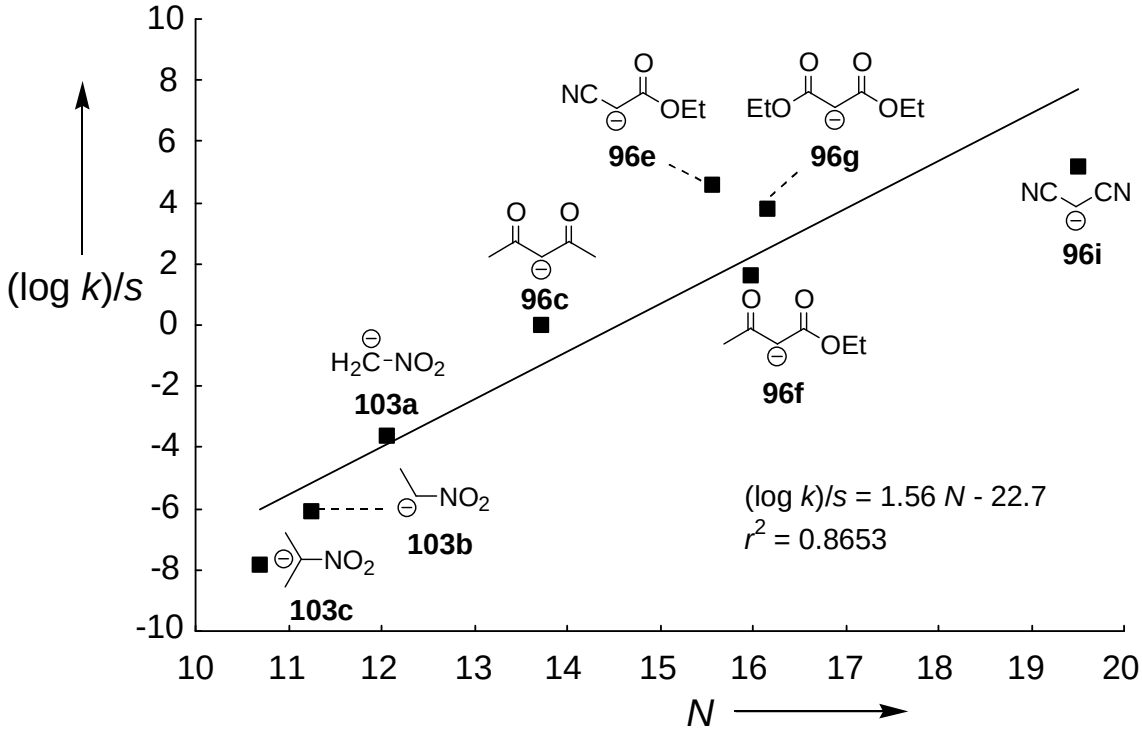


Abbildung 6.7. Korrelation der Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion von Carbanionen mit Ellmans Reagenz[170] in Wasser gegen deren *N*-Parameter. Alle *N*- und *s*-Parameter aus dieser Arbeit.

Erste Anstrengungen zur Quantifizierung des Zusammenhangs zwischen Reaktivität und Basizität gehen auf Brønsted und Pedersen zurück.[133] Seitdem wurden insbesondere Beziehungen zwischen Nucleophilie und pK_a-Werten systematisch untersucht.[134] Es hat sich dabei herausgestellt, dass gute Korrelationen nur innerhalb strukturell ähnlicher Nucleophil-Klassen gefunden werden.

Wie Abbildung 6.8 zeigt, ist die Korrelation zwischen den Nucleophilieparametern *N* der Carbanionen **96a-i** und **103a-h** in Wasser mit den pK_a-Werten der jeweiligen korrespondierenden CH-Säuren sehr gering. Während in der Reihe Nitromethyl-, Nitroethyl- und 2-Nitropropyl-Anion (**103a-c**) die Nucleophilie mit zunehmendem pK_a-Wert ansteigt, beobachtet man in der Serie der α-Nitrobenzyl-Anionen (**103d-h**) eine sehr geringe Korrelation, wobei mit zunehmender Basizität die Nucleophilie abnimmt. Letztere Reihung wurde früher schon bei Protonenübertragungen beobachtet und ist unter dem Begriff „Nitroalkan-Anomalie“ in der Literatur bekannt.[165]

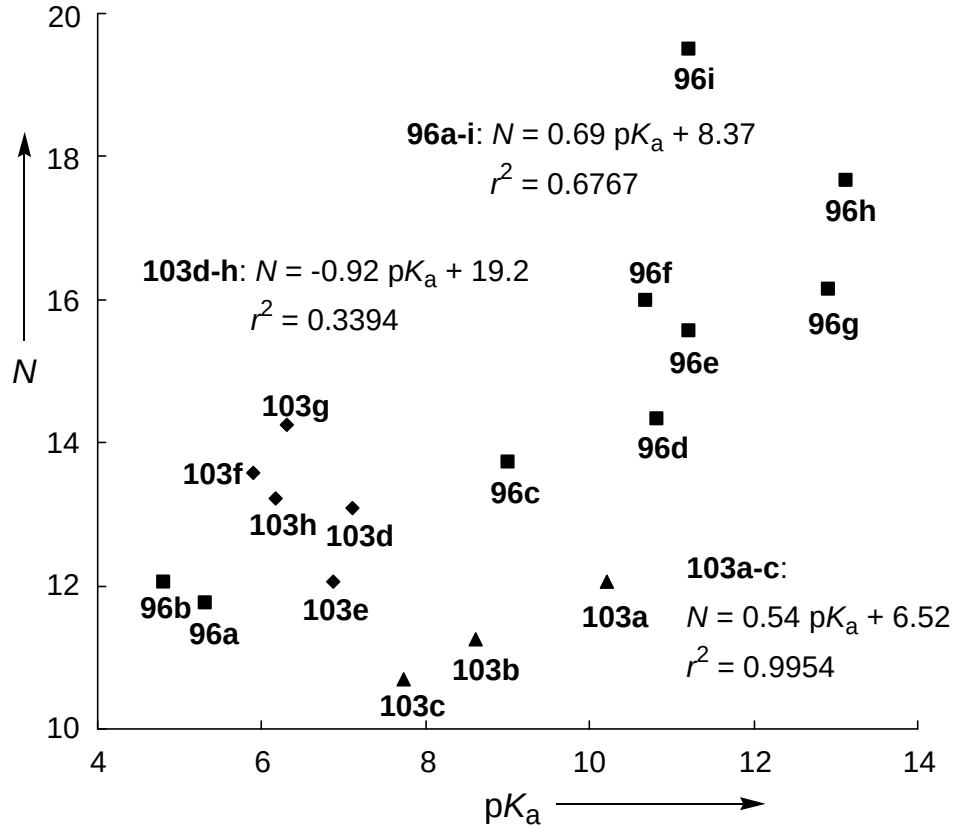


Abbildung 6.8. Korrelation der Nucleophilieparameter *N* von Carbanionen mit den pK_a-Werten der korrespondierenden Säuren in Wasser. pK_a-Werte: **96a-i** (Tabelle 5.5, S. 87); **103a-h** (Tabelle 6.5, S. 113).

Die entsprechende Korrelation in DMSO (Abbildung 6.9) ist vergleichsweise besser. Eine Trennung der carbanionischen Nucleophile in die beiden Gruppen der Carbanionen **96a-i** und der Nitro-substituierten Carbanionen **103a-h** zeigt, dass für die letztgenannten Systeme eine verhältnismäßig gute Korrelation (r^2 = 0.9639) besteht.

Zusammenfassend geht aus den beiden Auftragungen (N = f (pK_a)) jedoch hervor, dass aus dem pK_a-Wert einer CH-Säure weder in Wasser noch in DMSO verlässliche Voraussagen zur Nucleophilie des korrespondierenden Carbanions getroffen werden können.

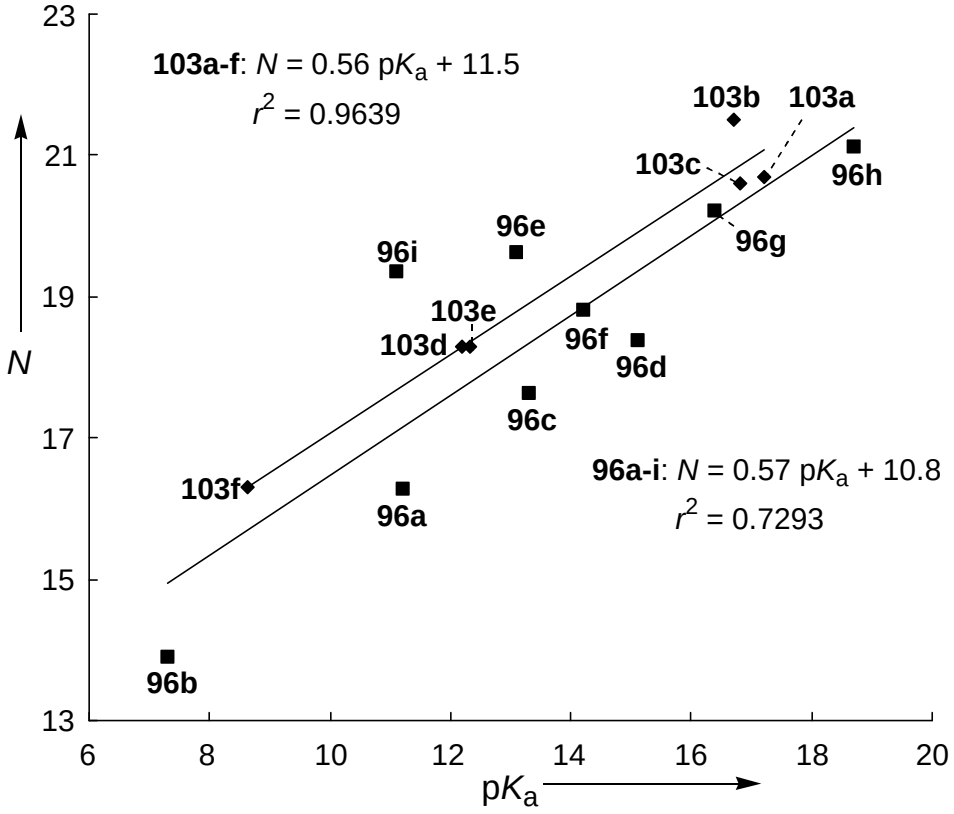


Abbildung 6.9. Korrelation der Nucleophilieparameter N von Carbanionen mit den pK_a-Werten der korrespondierenden Säuren in DMSO. pK_a-Werte: **96a-i** (Tabelle 5.5); **103a-h** (Tabelle 6.5).

Trotz der schlechten Korrelationen zwischen Basizität und Reaktivität könnte eine Verknüpfung der Daten in DMSO und Wasser die geschilderte Reaktivitätserhöhung beim Wechsel von Wasser zu DMSO erklären. Um die relative Reaktivitätszunahme erfassen zu können, muss jedoch den Differenzen der N-Parameter als auch der pK_a-Werte in beiden Lösungsmitteln Rechnung getragen werden.

Tabelle 6.5. Vergleich der pK_a-Werte der Nitroalkane **105a-h** in Wasser (H_2O) und Dimethylsulfoxid (DMSO).

Nitroverbindung	pK_a(H_2O)	pK_a(DMSO)	ΔpK_a = pK_a(DMSO)−pK_a(H_2O)
105a	10.22[a]	17.2[b]	6.98
105b	8.60[a]	16.7[c]	8.10
105c	7.74[a]	16.8[c]	9.06
105d	6.88[d]	12.2[c]	5.32
105e	7.11[e]	12.33[f]	5.22
105f	5.89[d]	8.62[f]	2.73
105g	6.30[d]	–	–
105h	6.17[e]	9.31[f]	3.14

[a] Lit.[181]. [b] Lit.[182]. [c] Lit.[183]. [d] Lit.[184]. [e] Lit.[119]. [f] Lit.[185].

Die entsprechende Auftragung $\Delta N = N(\text{DMSO}) - N(H_2O) = f(\Delta pK_a)$ in Abbildung 6.10 (ΔpK_a aus Tabelle 6.5) mit einem Korrelationskoeffizienten von $r^2 = 0.9538$ zeigt, dass die Unterschiede der Nucleophilie der Nitro-substituierten Carbanionen **103a-h** in Wasser und DMSO auf Unterschiede der Basizität zurückgeführt werden können.

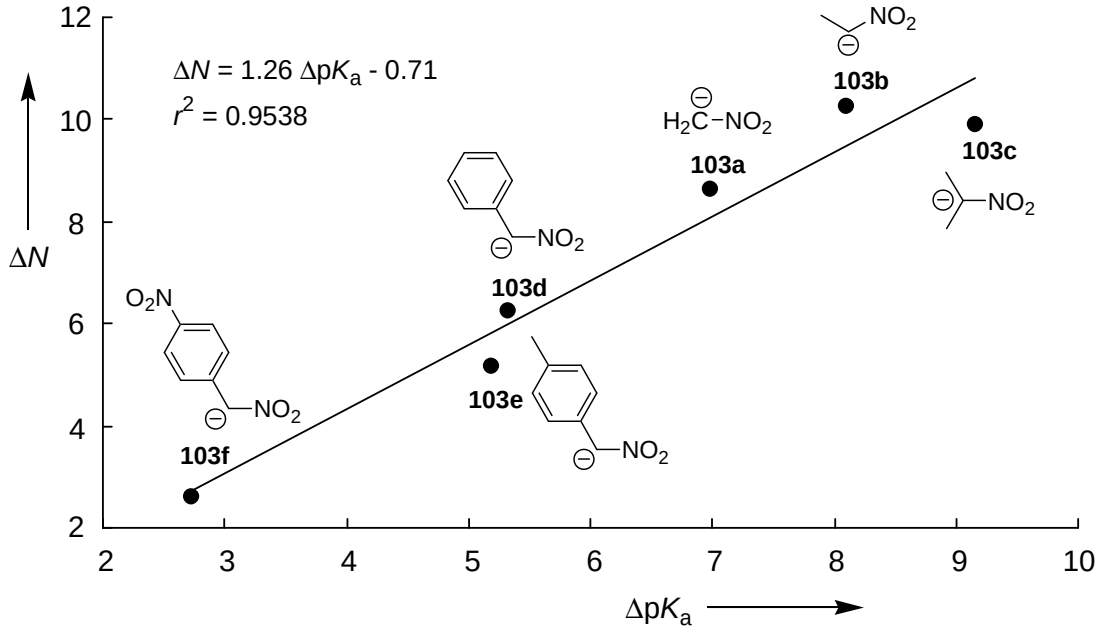


Abbildung 6.10. Auftragung von ΔN gegen ΔpK_a der Nitro-substituierten Carbanionen **103a-f**. ΔpK_a-Werte aus Tabelle 6.5.

Die nucleophile Reaktivität von Phenolat- und Benzyl-Anionen korreliert üblicherweise mit dem Hammett-Brown-Substituenten-Parameter σ^-, der immer dann anzuwenden ist, wenn zwischen einem freien Elektronenpaar am Reaktionszentrum und dem Substituenten eine direkte Konjugation besteht. Abbildung 6.11 zeigt, dass die Reaktivitäten gegenüber den Benzhydrylkationen keine guten Korrelationen mit σ^- zeigen. Der geringe Reaktivitätsunterschied zwischen den verschieden substituierten α-Nitrobenzylanionen **103d-h**, der mit einem kleinen Korrelationskoeffizienten sogar zu einer positiven Reaktionskonstante ($\rho = 0.42$) führt, zeigt, dass die Übergangszustände dieser Reaktionen nicht die partielle Aufhebung der Konjugation zwischen Arylrest und Carbanion-Zentrum reflektieren.

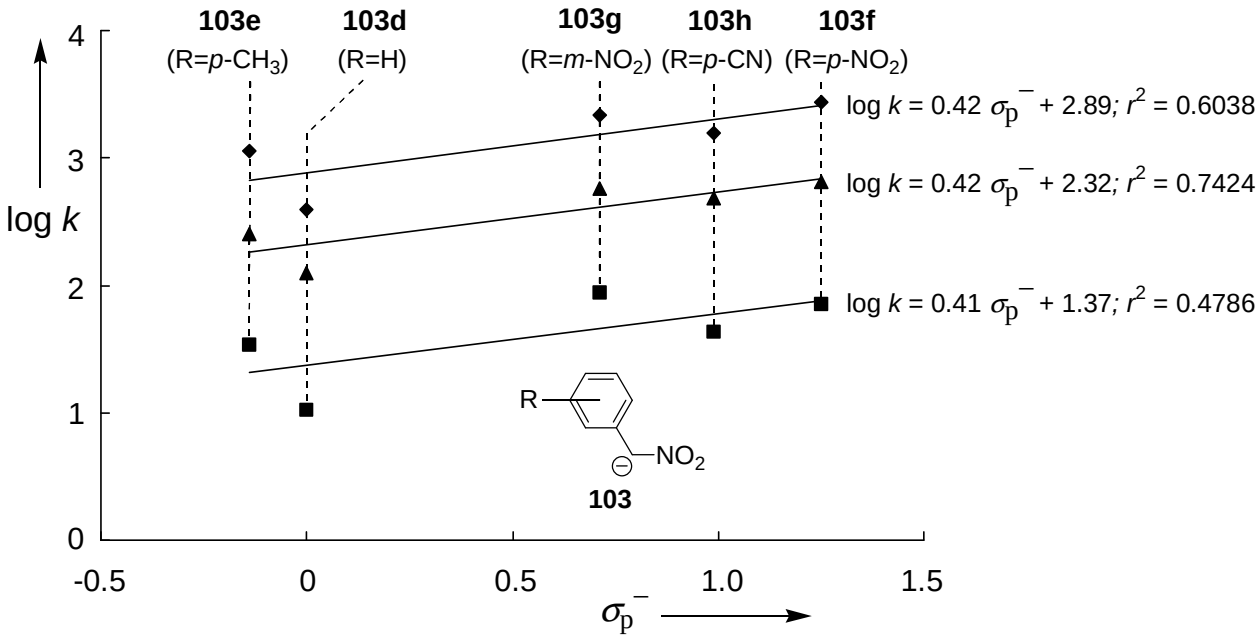
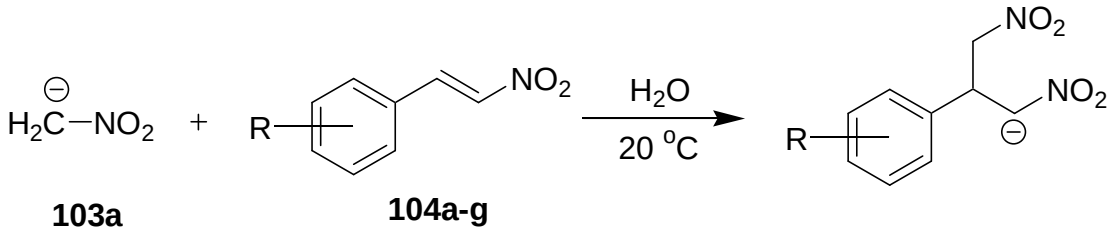


Abbildung 6.11. Korrelation zwischen log *k* der Aryl-substituierten Verbindungen **103d-h** in Wasser und den entsprechenden σ_p^--Parametern.[52] Für **103g** wurde σ verwendet. Jede Korrelationsgerade entspricht einem Benzhydrylkation: ♦ $(dma)_2CH^+$, ▲ $(thq)_2CH^+$, ■ $(lil)_2CH^+$.

Die neu ermittelten *N*- und *s*-Parameter der Nitro-substituierten Carbanionen **103a-h** in Wasser ermöglichen die Bestimmung der *E*-Parameter von Elektrophilen aus Literatur-bekannten kinetischen Messungen.

So berichten Bernasconi et al. von reversiblen Additionen des Carbanions von Nitro-methan (**103a**) (N = 12.06, s = 0.53) an substituierte β-Nitrostyrole **104a-g** in Wasser (Schema 6.11).[167] Da die Autoren explizit den Additionsschritt kinetisch untersuchten, können mit Gleichung (1.1) die *E*-Parameter für die Elektrophile **104a-g** in Wasser bestimmt werden.

Schema 6.11. Nucleophile Addition von **103a** an substituierte β-Nitrostyrole **104a-g** in Wasser.[**167**]



103a **104a-g**

In Tabelle 6.6 sind die Geschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung $k_{\mathbf{103a}}$ der Reaktion von **103a** mit **104a-g** in Wasser und die nach Gleichung (1.1) ermittelten *E*-Parameter aufgelistet.

Bezüglich der Elektrophilie der β-Nitrostyrole **104a-g** in Wasser mit $-10.3 < E < -11.6$ können diese mit den in dieser Arbeit erwähnten hochstabilisierten Benzhydrylkationen $(jul)_2CH^+$ (E = –9.45) und $(lil)_2CH^+$ (E = –10.04) verglichen werden.

In der gleichen Literaturstelle sind auch die Reaktionen der Michael-Akzeptoren **104a-g** mit OH^- beschrieben. Mit den unlängst publizierten Reaktivitätsparametern N und s von OH^- (N = 10.47, s = 0.61)[98] können auf dem gleichen Weg wie mit **103a** die *E*-Parameter von **104a-g** bestimmt und mit denen aus der Berechnung mit **103a** verglichen werden. Aus Tabelle 6.6 ist ersichtlich, dass die aus **103a** und OH^- berechneten *E*-Parameter annähernd gleich sind.

Tabelle 6.6. Geschwindigkeitskonstanten der nucleophilen Addition des Anions von Nitromethan (**103a**) und OH^- an die β-Nitrostyrole **104a-g** in Wasser und die berechneten *E*-Parameter.[167]

	R	$k_{\mathbf{103a}}$ (M^{-1} s^{-1})[a]	*E* (aus **103a**)	k_{OH^-} (M^{-1} s^{-1})[a]	*E* (aus OH^-)
104a	4-MeO	2.29	–11.4	2.63×10^{-1}	–11.4
104b	4-NMe_2	2.60	–11.4	1.94×10^{-1}	–11.6
104c	H	2.91	–11.2	3.06×10^{-1}	–11.3
104d	4-Br	3.70	–11.0	3.64×10^{-1}	–11.2
104e	3-Cl	4.68	–10.8	4.61×10^{-1}	–11.0
104f	4-CN	7.36	–10.4	7.08×10^{-1}	–10.7
104g	4-NO_2	8.30	–10.3	8.75×10^{-1}	–10.6

[a] Lit.[167].

Dies bedeutet, dass die in dieser Arbeit bestimmten Reaktivitätsparameter *N* und *s* für **103a** in Wasser und die analogen Parameter von Minegishi[98] für OH^- nicht nur die relative Reaktivität dieser beiden Nucleophile gegenüber Benzhydrylkationen sondern auch gegenüber normalen Michael-Akzeptoren wiedergibt.

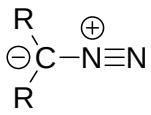
7 Schlussfolgerungen und Ausblick

In dieser Arbeit wurde gezeigt, dass die Lineare-Freie-Enthalpie-Beziehung (1.1) für eine Vielzahl von Reaktionen von Elektrophilen mit Nucleophilen in unterschiedlichen Lösungsmitteln gültig ist.

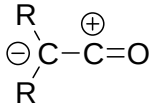
Auf der Seite der Elektrophile wurden sowohl geladene (Benzhydrylkationen) als auch ungeladene (Chinonmethide) Verbindungen untersucht. Die Benzhydrylkationen fanden Verwendung in Dichlormethan, Dimethylsulfoxid und Wasser. Die Chinonmethide wurden für kinetische Untersuchungen in Dimethylsulfoxid verwendet.

Die strukturelle Vielfalt und die Lösungsmittelvariation der untersuchten Nucleophile hingegen war wesentlich größer. So wurden die Diazoverbindungen **60a-h** in Dichlormethan (Kapitel 4, S. 45 ff), die Carbanionen **96a-i** in Wasser (Kapitel 5, S. 73 ff), die Carbanionen **96d,h** in Dimethylsulfoxid (Kapitel 5, S. 73 ff) und die Nitro-substituierten Carbanionen **103a-h** in Wasser (Kapitel 6, S. 90 ff) untersucht.

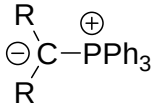
Die hier bestimmten nucleophilen Reaktivitäten der Diazoverbindungen **60a-h** in Dichlormethan wecken das Interesse, die Nucleophilie anderer Ylide und verwandter Stoffklassen zu untersuchen. Hier wären z.B. die Ketene, Phosphorylide, Isonitrile und die stabilen Arduengo-Carbene zu erwähnen.



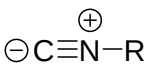
60a-h



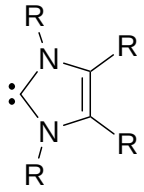
Ketene



Phosphorylide

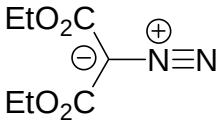


Isonitrile



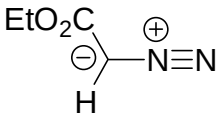
Arduengo-Carbene

Die Bestimmung von Substituenteneffekten, die große Auswirkung auf die Reaktivität eines Substrats haben, war üblicherweise problematisch, da Reaktionsgeschwindigkeiten mit demselben Reaktionspartner nicht gemessen werden können. Die Reaktivitätsreihen *E* und *N* ermöglichen nun solche Analysen, wie beispielsweise der Vergleich der Nucleophilie des Diazomalonesters (**60g**) und des Diethylmalonat-Anions (**96h**) zeigen. Da Diazomalonester als N_2^+-substituiertes Malonat-Anion angesehen werden kann, zeigt dieser Vergleich, dass der N_2^+-Substituent die Nucleophilie des Carbanions um etwa 20 Zehnerpotenzen (**96h** $\rightarrow$ **60g**) herabsetzt.



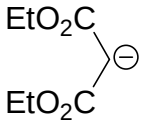
60g

N = -0.35
Dichlormethan



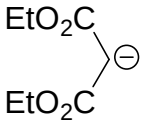
60e

N = 4.91
Dichlormethan



96h

N = 17.67
Wasser



96h

N = 21.35
Dimethylsulfoxid

Bei den Diazoverbindungen in Dichlormethan führt der Ersatz einer Estergruppe durch ein Wasserstoffatom (**60g** → **60e**) zu einer Erhöhung der Nucleophilie des partiell negativ geladenen Diazokohlenstoffatoms um cirka fünf Größenordnungen.
Der Reaktivitätsunterschied des Carbanions **96h** in Wasser und Dimethylsulfoxid hingegen zeigt die enormen Unterschiede geladener Verbindungen in unterschiedlichen Lösungsmitteln.

Die neu ermittelten Reaktivitätsparameter der Diazoverbindungen **60a-h** können ebenfalls zur Diskussion des Reaktionsmechanismus in Cycloadditionen verwendet werden. Da die 1,3-dipolaren Diazoverbindungen **60a-h** in den Cycloadditionen zwei neue Bindungen ausbilden, könnte der sogenannte „Degree of Concertedness“ bestimmt werden.

Die in dieser Arbeit in großer Zahl untersuchten sekundären und tertiären Carbanionen in Wasser bilden eine Datenbasis, die vielseitige Verwendung finden kann.
So ist deren nucleophile Reaktivität in Wasser von besonderem Interesse, da Carbanionen in eine Vielzahl bioorganischer Reaktionen in Wasser involviert sind. Um einen direkten Zugang zur bioorganischen Chemie zu erlangen, könnten in zukünftigen Projekten die Reaktivitäten von Aminosäuren, Pyruvaten, Nucleinsäuren und NADH-Analoga in Wasser untersucht werden. Eine Einbindung dieser Stoffklassen in die nucleophilen Reaktivitätsskalen in Wasser wäre besonders für Biochemiker von Interesse.

Allgemein werden Reaktivitätsparameter im Lösungsmittel Wasser auch für den präparativ arbeitenden Chemiker an Bedeutung gewinnen, da organische Lösungsmittel aufgrund umweltpolitischer Aspekte immer mehr durch Wasser verdrängt werden. Dies macht sich durch die Etablierung des Begriffes „Green Chemistry“ immer deutlicher.[186]

8 Experimenteller Teil

8.1 Allgemeines

Instrumentelle Analytik

Die ^{1}H NMR-Spektren wurden mit den Geräten Varian Mercury 200 (200 MHz), Bruker WM 300 (300 MHz) und Varian VXR 400 (400 MHz) aufgenommen und sind gegen internes Tetramethylsilan ($\delta = 0.00$) standardisiert.
Die ^{13}C NMR-Spektren wurden mit den Geräten Bruker WM 300 (75.5 MHz) und Varian VXR 400 (100 MHz) aufgenommen, wobei als interner Standard D-Chloroform ($\delta = 77.00$), D_2-Dichlormethan ($\delta = 53.5$), D_3-Acetonitril ($\delta = 1.30$), D_6-DMSO ($\delta = 39.7$) verwendet wurde. Die Ermittlung der Multiplizitäten erfolgte nach dem DEPT135-Verfahren.
Die Aufnahme der UV/Vis-Spektren erfolgte mit den Geräten Beckman DK-2a oder Beckman UV 5240.
Die Massenspektren wurden mit den Geräten Finnigan MAT 311-A/100MS und Finnigan MAT 95 Q angefertigt.
Die IR-Spektren wurden mit einem Spektrometer Perkin-Elmer Spektrum 1000 aufgenommen.
Die Elementaranalysen wurden im Mikroanalytischen Laboratorium am Department Chemie der Ludwig-Maximilians-Universität München angefertigt.

Weitere Geräte und Arbeitsweisen

Schmelzpunkte wurden mit einer Schmelzpunktsbestimmungsapparatur Büchi B-540 gemessen und sind nicht korrigiert.
Dünnschichtchromatogramme wurden auf DC-Alufolien Kieselgel 60 F_{254} oder Aluminiumoxid 60 F_{254} neutral (Typ E) der Fa. Merck angefertigt. Für die Säulenchromatographie wurde Kieselgel 60 (63-200 μm) der Fa. Merck oder Aluminiumoxid neutral der Fa. Fluka eingesetzt.
Zur Destillation kleiner Substanzmengen wurde die Kugelrohr-Destillationsapparatur GKR-50 der Fa. Büchi verwendet. Die in diesen Fällen angegebenen Siedepunkte entsprechen der Temperatur des Kugelrohrofens.

Alle Operationen mit luft- oder feuchtigkeitsempfindlichen Substanzen wurden in ausgeheizten, geschlossenen Apparaturen unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Lösungsmittel und feste Reagenzien wurden im Stickstoffgegenstrom eingefüllt, flüssige Substanzen wurden mit gasdichten Spritzen durch Gummisepten injiziert.

Reagenzien und Lösungsmittel

Lösungsmittel:

Für kinetische Messungen verwendetes Dichlormethan (z. A., Merck) wurde zur Entfernung des Stabilisators mindestens zwei Tage über konz. Schwefelsäure gerührt, mit dest. Wasser, ges. $NaHCO_3$-Lsg. und nochmals mit dest. Wasser gewaschen, über $CaCl_2$ vorgetrocknet und vor Gebrauch frisch von CaH_2 abdestilliert.

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

Diethylether, Tetrahydrofuran, *n*-Pentan, *n*-Hexan und Toluol wurden über KOH getrocknet und von Na/Benzophenon abdestilliert.

In den Reaktionen mit Carbanionen wurde destilliertes Wasser verwendet, welches durch ein Milli-Q Reinigungssystem gereinigt wurde. Die organischen Lösungsmittel in diesen Reaktionen, DMSO (Fluka, H_2O ≤0.01 %, gelagert über Molekularsieb) und Acetonitril (Fluka, ≥99.9 %) wurden ohne weitere Reinigung verwendet.

Folgende Chemikalien wurden käuflich erworben und nach Reinigung eingesetzt:

Acetessigester (Fluka, >99%), Acetylaceton (Merck, >99.5 %), Ethylcyanacetat (Fluka, 99%), Malonsäuredinitril (Acros, 99%), Malonsäurediethylester (Fluka, >99%), Methylacetylaceton (Fluka, 99+ %), Methylmalonsäurediethylester (Fluka, 99 %) wurden vor der Verwendung frisch destilliert. Nitromethan (Fluka, ≥99.0 %), Nitroethan (Fluka, ≥97.0 %), und 2-Nitropropan (Fluka, ≥96.0 %) wurden von Na_2SO_4 abdestilliert. Triethylamin (Fluka, ≥99.5 %) wurde von NaOH abdestilliert.

Folgende Chemikalien wurden käuflich erworben und ohne weitere Reinigung eingesetzt:
Acetylchlorid (Fluka, >98.0 %), Anilin (Merck, ≥99.5 %), Allyltributylstannan (Aldrich, 97 %), Allyltrimethylsilan (Fluka, >99 %), Allyltriphenylstannan (Aldrich, 97 %), Ameisensäuremethylester (Merck, >97 %), Benzophenonhydrazon (Merck, >98 %), Benzylbromid (Fluka, >98 %), Benzyltriethylammoniumchlorid (Fluka, >98.0 %), 4-Brom-2-methylanilin (Acros, 97 %), *n*-Butanol (Fluka, ≥99.5 %), *n*-Butyllithium (Merck, ca. 15 %-ig oder 1.6 M in *n*-Hexan), Chloranil (Fluka, >97 %), Danishefsky's Dien (Fluka, >95 %), DDQ (Merck, >98 %), 1,4-Dibrombutan (Merck, >98 %), 1,2-Dibromethan (Merck, >99 %), 2,4-Dibromphenol (Merck, >99%), Di-*n*-butylether (Fluka, >99 %), Dicyclopentadien (Fluka, ≥95.0 %), 4,4'-Difluorbenzophenon (Lancaster, >99 %), Dimedon (Acros, >99.5 %), *p*-Dimethylaminopyridin (Merck, >99%), Dimethylformamid (Fluka, >99.5 %, H_2O <0.01 %), Diphenylamin (Fluka, ≥97.0 %), Formaldehydlsg. (Fluka, 40 % in Wasser), Harnstoff (Fluka, ≥99.5 %), Kalium (Aldrich, 99.5%), Kaliumfluorid (Fluka, >99.0 %), wässrige KOH-Lsg. (Aldrich, 0.5073 M; Merck, 0.1 M ± 0.1 %), Kalium-*tert*-butylat (Acros, >98%), Lithiumaluminiumhydrid (Fluka, >97.0 %), Magnesium (Fluka, >99.5), Meldrumsäure (Acros, 98 %), 4-Methylbenzylbromid (Fluka, >97 %), Methyldiphenylamin (Acros, 97 %), Bis(4-amino-3-methylphenyl)methan (Fluka, >99 %), *N*-Methylformanilid (Fluka, ≥97.0 %), 2-Methylfuran (Fluka, >97 %), *N*-Methyl-*N*-nitrosotoluolsulfonamid (Fluka, ≥98.0 %), *N*-Methylanilin (Fluka, ≥98.0 %), Methylphenylamin (Merck, >98 %), *N*-Methylpyrrol (Fluka, ≥98.0 %), Morpholin (Fluka, >99 %), Natriumazid (Fluka, ≥99 %), Natriumhydrid (Aldrich, 95 %), Natriumborhydrid (Merck, >96 %), Natriumethanolat (Fluka, ≥95.0 %), Natriumtetrafluoroborat (Acros, 98 %), 4-Nitrobenzylbromid (Fluka, ≥97.0 %), 3-Nitrobenzylbromid (Acros, 99 %), Natriumnitrit (Fluka, ≥98.0 %), Oxalylchlorid (Fluka, ≥96.0 %), 1-Phenyl-1-(trimethylsiloxy)ethen (Aldrich, 98 %), Phosphoroxychlorid (Merck, >99 %), Pyridin (Fluka, ≥99.5 %), Gelbes Quecksilberoxid (Merck, >99 %), Sulfolan (Merck, >99 %), Tetraethylammoniumchlorid (Fluka, ≥98.0 %), ether. Tetrafluoroborsäure (Merck, 54 %), Titantetrachlorid (Aldrich, 99.99 %), *p*-Toluolsulfonsäure (Fluka, ≥98.0 %), *p*-Toluolsulfonsäurechlorid (Fluka, ≥97 %), *p*-Toluolsulfonsäurehydrazid (Fluka, ≥98.0 %), Tributylphosphit (Acros, 94 %), 2,*N*,*N*-Trimethylanilin (Acros, >99 %), Trimethylchlorsilan (Merck, >99 %), 1-(Trimethylsiloxy)cyclohexen (Fluka, >97 %), 1-(Trimethylsiloxy)cyclopenten (Fluka, >98 %), Trimethylsilyldiazomethan (Fluka, ca. 2 M in *n*-Hexan), Trimethylsilyltrifluor-

methansulfonat (Fluka, ≥98.0 %), Triphenylphosphin (Merck, >99 %), Trityliumtetrafluoroborat (Merck, >98 %).

Folgende Chemikalien wurden aus Arbeitskreisbeständen entnommen:

Benzhydrylkationen: $(lil)_2CH^+BF_4^-$, $(jul)_2CH^+BF_4^-$, $(ind)_2CH^+BF_4^-$, $(thq)_2CH^+BF_4^-$, $(dma)_2CH^+BF_4^-$, $(dma)_2CH^+OTf^-$, $(dpa)_2CH^+BF_4^-$, $(mfa)_2CH^+BF_4^-$, $(pfa)_2CH^+BF_4^-$, $(ani)_2CHCl$.

Chinonmethide: 2,6-Di-*tert*-butyl-4-(4-methylbenzyliden)cyclohexa-2,5-dienon ((tol)CM), 2,6-Di-*tert*-butyl-4-(julolidin-9-ylmethylen)cyclohexa-2,5-dienon ((jul)CM).

Andere Chemikalien: Benzaldehyd, Benzophenon, 2-(Methylallyl)tributylstannan, 2-(Methylallyl)trimethylsilan, Methyliodid, Morpholinocyclohexen, (4,5-Dihydrofuran-2-yl-oxy)-trimethylsilan, 1-Phenyloxy-1-(trimethylsiloxy)ethen, Piperidinocyclohexen, 18-Krone-6, (5,6-Dihydro-4*H*-pyran-2-yloxy)trimethylsilan.

8.2 Benzhydrylkationen

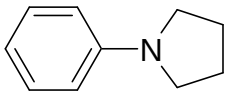
8.2.1 Synthese der Benzhydrylkationen

8.2.1.1 Synthese von Bis[4-(*N*-pyrrolidino)phenyl]methyliumtetrafluoroborat, $(pyr)_2CH^+BF_4^-$

*N-Phenylpyrrolidin (**4**)*

(BUT–5–1)

22.8 mL (250 mmol) Anilin (**2**), 29.5 mL (250 mmol) 1,4-Dibrombutan (**3**) und 14.5 g (250 mmol) Kaliumfluorid werden zusammengegeben und 2 h bei 100 °C kräftig gerührt. Anschließend wird die Suspension auf 100 mL 2 N NaOH gegeben und die Phasen getrennt. Die wässrige Phase wird dreimal mit je 40 mL Dichlormethan und einmal mit 40 mL *n*-Hexan extrahiert. Die vereinten organischen Phasen werden über $MgSO_4$ getrocknet und eingeengt. Nach Destillation erhält man 19.3 g (53 %) **4** als gelbe Flüssigkeit vom Sdp. 69–77 °C / 1.5×10^{-2} mbar (Lit.[187]: 81 °C / 0.5 Torr). R_f (PE:EE (10:1)) = 0.61; n_D^{20} = 1.5804 (Lit.[188]: 1.5799); ^{1}H NMR ($CDCl_3$, 400 MHz): δ = 1.89–1.96 (m, 4 H, NCH_2CH_2), 3.17–3.25 (m, 4 H, NCH_2), 6.49–6.55 (m, 2 H), 6.60–6.66 (m, 1 H), 7.15–7.23 (m, 2 H). Übereinstimmung mit Lit.[189]; ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 100 MHz): δ = 25.30 (t, NCH_2CH_2), 47.39 (t, NCH_2), 111.51 (d), 115.22 (d), 128.94 (d), 147.82 (s); IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3059, 3040, 3027, 2967, 2872, 2832, 1610, 1595, 1507, 1486, 1461, 1371, 1185, 992, 746, 691 cm^{-1}; MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 148 (11), 147 (92) [M^+], 146 (100), 119 (11), 104 (20), 91 (66), 77 (32).



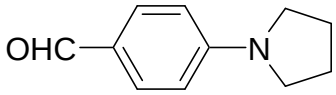
4

*4-(N-Pyrrolidino)benzaldehyd (**5**)*

(BUT–6–1)

Zu einer Lösung von 12.0 g (81.5 mmol) *N*-Phenylpyrrolidin (**4**) in 19.0 mL (246 mmol) Dimethylformamid werden bei 0 °C 7.50 mL (81.5 mmol) $POCl_3$ tropfenweise zugegeben. Danach wird 3 h bei 90 °C gerührt. Die Reaktionsmischung wird nach Abkühlen auf Raumtemp. auf 50 mL Eiswasser gegossen und mit 2 N NaOH auf pH 6 eingestellt. Der entstandene Niederschlag wird abgesaugt und aus PE:Diethylether (1:1) umkristallisiert. Dies

führt zu 10.7 g (75 %) **5** eines gelben Feststoffs mit Schmp. 83–85 °C (Lit.[190]: 84.5–85.5 °C). ^{1}H NMR ($CDCl_3$, 400 MHz): δ = 1.91–2.17 (m, 4 H, NCH_2CH_2), 3.20–3.51 (m, 4 H, NCH_2), 6.57 (d, *J* = 8.7 Hz, 2 H), 7.72 (d, *J* = 8.7 Hz, 2 H), 9.71 (s, 1 H, CHO); ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 100 MHz): δ = 25.39 (t, NCH_2CH_2), 47.62 (t, NCH_2), 111.17 (d), 124.83 (s, *C*CHO), 132.12 (d), 151.95 (s), 190.20 (s, CHO); IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2960, 2914, 2856, 2748, 1654, 1603, 1550, 1531, 1398, 1162, 816, 666 cm^{-1}; MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 175 (79) [M^+], 174 (100) [M^+-H], 132 (12), 119 (22); $C_{11}H_{13}NO$ (175.23): Ber. C 75.40, H 7.48, N 7.99; Gef. C 75.37, H 7.23, N 7.97.

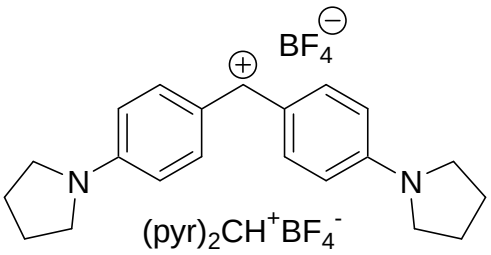


5

Bis[4-(N-pyrrolidino)phenyl]methyliumtetrafluoroborat, $(pyr)_2CH^+BF_4^-$

(BUT–7)

In 130 mL Dichlormethan werden 7.00 g (47.6 mmol) *N*-Phenylpyrrolidin (**4**) und 6.90 g (39.6 mmol) 4-(*N*-Pyrrolidino)benzaldehyd (**5**) gelöst und auf 0 °C gekühlt. Bei dieser Temp. wird mit 5.70 mL (61.8 mmol) $POCl_3$ tropfenweise versetzt. Es tritt sofortige Blaufärbung ein. Danach wird 1 h bei 0 °C und 2 h bei RT gerührt. Anschließend wird mit 100 mL *n*-Hexan versetzt, 10 min gerührt und dann die überstehende, farblose Lösung abdekantiert. Danach wird die verbliebene Suspension in 30 mL Ethanol gelöst und mit 20 mL ges. $NaBF_4$-Lsg. versetzt. Nach Verdünnen mit 500 mL Wasser fällt ein blauer Feststoff aus. Nach Absaugen und Waschen mit Wasser und *n*-Hexan erhält man 11.9 g (76 %) $(pyr)_2CH^+BF_4^-$ als blaues Pulver mit einem Schmp. von 166–168 °C. ^{1}H NMR ($CDCl_3$, 400 MHz): δ = 2.07–2.15 (m, 8 H, NCH_2CH_2), 3.56–3.64 (m, 8 H, NCH_2), 6.78 (d, *J* = 8.5 Hz, 4 H), 7.70 (s, 1 H, CH^+), 7.81 (d, *J* = 8.5 Hz, 4 H); ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 100 MHz): δ = 25.06 (t, NCH_2CH_2), 49.10 (t, NCH_2), 115.28 (d), 124.75 (s), 139.82 (d), 154.25 (s), 160.87 (d, CH^+); IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2952, 2867, 1598, 1563, 1505, 1449, 1407, 1341, 1171, 1084, 604 cm^{-1}; MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 305 (100), 155 (17), 154 (53), 137 (41), 136 (36), 95 (32), 83 (31), 69 (46); UV/Vis (MeOH): λ_{max} (log ε) = 611 nm (5.03); UV/Vis (Dichlormethan): λ_{max} (log ε) = 611 nm (5.24); HRMS ($C_{21}H_{25}N_2BF_4$): Ber. 305.20177, Gef. 305.20558.

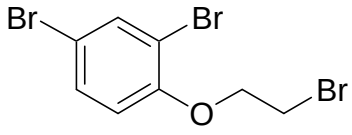


8.2.1.2 Synthese des Benzhydrylvorläufers Bis(2,3-dihydrobenzofuran-5-yl)methoxy-trimethylsilan

*2,4-Dibrom-1-(2-bromethoxy)benzol (**9**)*

(SIT–5–1)

Ein Gemisch aus 98.7 g (392 mmol) 2,4-Dibromphenol (**7**), 44.9 mL (521 mmol) 1,2-Dibromethan (**8**) und 19.3 g (483 mmol) Natriumhydroxid in 320 mL dest. Wasser wird 25 h unter Rückfluss gekocht. Nach Abkühlen gibt man 200 mL Dichlormethan zu, trennt die Phasen und extrahiert die wässrige Phase anschließend zweimal mit je 50 mL Dichlormethan. Die vereinten organischen Phasen werden zweimal mit je 50 mL 2 N NaOH und zweimal mit je 100 mL Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels erhält man 114 g (81 %) **9** als grünen Feststoff. ^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ = 3.66 (t, *J* = 6.4 Hz, 2 H, CH_2Br), 4.31 (t, *J* = 6.4 Hz, 2 H, OCH_2), 6.78 (d, *J* = 8.7 Hz, 1 H), 7.37 (dd, *J* = 8.7 Hz, *J* = 2.3 Hz, 1 H), 7.69 (d, *J* = 2.3 Hz, 1 H); ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$): δ = 28.23 (t, CH_2Br), 69.39 (t, OCH_2), 113.59 (s), 114.06 (s), 115.20 (d), 131.28 (d), 135.79 (d), 153.96 (s); MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 360 (22), 358 (23) [M^+], 254 (11), 252 (23), 250 (11) [M^+-CH_2CH_2Br], 223 (11), 109 (92), 107 (100), 63 (46).



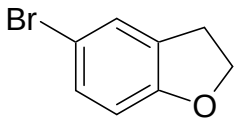
9

*5-Brom-2,3-dihydrobenzofuran (**10**)*

(SIT–9–1)

Zu einer auf –70 °C gekühlten Lösung von 114 g (318 mmol) 2,4-Dibrom-1-(2-bromethoxy)-benzol (**9**) in 1000 mL Tetrahydrofuran werden 215 mL (344 mmol) einer 1.6 M *n*-Butyllithium-Lsg. in *n*-Hexan so getropft, dass die Temp. des Reaktionsgemisches –65 °C nicht übersteigt. Nach 20 min Rühren bei –70 °C lässt man auf 0 °C erwärmen und

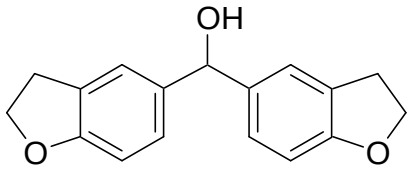
hydrolysiert unter Eisbadkühlung vorsichtig mit 400 mL dest. Wasser. Nach Abtrennung der organischen Phase wird die wässrige Phase einmal mit 200 mL Diethylether und zweimal mit jeweils 100 mL Diethylether extrahiert. Die vereinten organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels erhält man 61.4 g (97 %) **10** als schwach braunen Feststoff.
Analytik entspricht Lit.[15].



10

*Bis(2,3-dihydrobenzofuran-5-yl)methanol (**12**)*
(SIT–10–2)
In einem ausgeheizten Dreihalskolben mit Innenthermometer, Rückflusskühler und Tropftrichter werden unter Stickstoffstrom 61.4 g (308 mmol) 5-Brom-2,3-dihydrobenzofuran (**10**) in 350 mL Tetrahydrofuran gelöst. Man kühlt die Lösung auf –70 °C und tropft anschließend 212 mL (339 mmol) einer 1.6 M Lösung von *n*-Butyllithium in *n*-Hexan so zu, dass die Temp. –67 °C nicht übersteigt. Nach erfolgter Zugabe wird eine Stunde bei dieser Temp. gerührt, wobei sich ein farbloser Niederschlag bildet. Man tropft nun eine Lösung von 9.50 mL (154 mmol) Ameisensäuremethylester gelöst in 70 mL Tetrahydrofuran bei gleichbleibender Temp. zu. Die Farbe des Reaktionsgemisches ändert sich von gelb über grün nach orange, wobei sich der Niederschlag auflöst. Die klare Lösung lässt man unter Rühren auftauen und rührt weitere 15 h bei Raumtemp. Anschließend wird mit 300 mL Wasser hydrolysiert und die organische Phase abgetrennt. Man extrahiert die wässrige Phase dreimal mit je 200 mL Diethylether und trocknet die vereinten organischen Phasen über Natriumsulfat. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels erhält man 39.5 g (96 %) eines gelben Öls, das nach 30 min fest wird. Die Nebenprodukte werden durch Zugabe von 150 mL Diethylether gelöst. Der ungelöste Feststoff wird abgesaugt und mehrfach mit Diethylether gewaschen. Man erhält 13.9 g (34 %) **12** als farblosen Feststoffs. ^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ = 2.26 (s, 1 H, OH), 3.15 (t, J = 8.7 Hz, 4 H, OCH_2CH_2), 4.53 (t, J = 8.7 Hz, 4 H, OCH_2), 5.70 (s, 1 H, C*H*OH), 6.71 (d, J = 8.3 Hz, 2 H), 7.04–7.13 (m, 2 H), 7.18 (s, 2 H); ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$): δ = 29.65 (t, OCH_2CH_2), 71.28 (t, OCH_2), 75.81 (d, CHOH), 108.87 (d), 123.11 (d), 126.39 (d), 127.20 (s), 136.59 (s), 159.41 (s); IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2969, 2898, 2853, 1615, 1488, 1442, 1380, 1240, 1098, 1026, 982, 943, 930, 834 cm^{-1}; MS

(EI, 70 eV): *m/z* (%) = 269 (11), 268 (60) [M^+], 267 (13), 252 (15), 251 (48), 149 (14), 148 (13), 147 (100), 121 (27), 120 (27), 91 (27); $C_{17}H_{16}O_3$ (268.31): Ber. C 76.10, H 6.01, Gef. C 76.10, H 6.01.

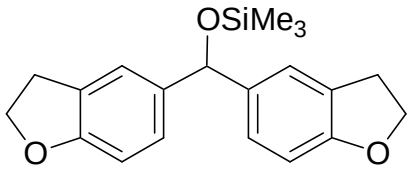


12

*Bis(2,3-dihydrobenzofuran-5-yl)methoxytrimethylsilan (**6**)*

(BUT–80–2)

Es werden 740 mg (2.76 mmol) Bis(2,3-dihydrobenzofuran-5-yl)methanol (**12**) in 6 mL Dichlormethan gelöst und mit 500 µL (3.61 mmol) Triethylamin versetzt. Anschließend versetzt man mit 420 µl (3.33 mmol) Trimethylchlorsilan und lässt 18 h bei Raumtemp. rühren. Die orangefarbene Lösung wird mit 15 mL Diethylether versetzt, wobei ein farbloser Niederschlag ausfällt, der abfiltriert wird. Die verbliebene Lösung liefert nach dem Trocknen über Natriumsulfat und dem Entfernen des Lösungsmittels 770 mg (82 %) **6** als hellgelben Feststoff. ^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.07 (s, 9 H, $SiMe_3$), 3.14 (t, *J* = 8.7 Hz, 4 H, OCH_2CH_2), 4.52 (t, *J* = 8.7 Hz, 4 H, OCH_2), 5.65 (s, 1 H, C*H*O$SiMe_3$), 6.69 (d, *J* = 8.2 Hz, 2 H), 7.00–7.09 (m, 2 H), 7.12 (s, 2 H); ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.16 (q, $SiMe_3$), 29.70 (t, OCH_2CH_2), 71.18 (t, OCH_2), 76.09 (d, *C*HO$SiMe_3$), 108.55 (d), 123.08 (d), 126.29 (d), 126.85 (s), 137.59 (s), 159.06 (s); IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2958, 2895, 1614, 1491, 1249, 1099, 1065, 984, 941, 881, 842, 755 cm^{-1}; MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 340 (100) [M^+], 251 (91) [M^+-$OSiMe_3$], 221 (86) [M^+-$C_6H_3OC_2H_4$], 219 (61), 192 (28), 147 (31), 146 (31), 91 (12), 75 (29) [$SiMe_2OH$], 73 (52) [$SiMe_3$]; $C_{20}H_{24}O_3Si$ (340.49): Ber. C 70.55, H 7.10, Gef. C 70.45, H 7.10.



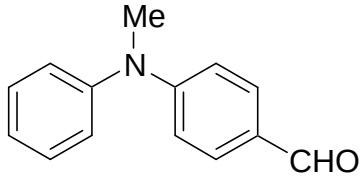
6

8.2.1.3 Synthese von Bis[4-(methylphenylamino)phenyl]methyliumtetrafluoroborat, $(mpa)_2CH^+BF_4^-$

*4-(Methylphenylamino)benzaldehyd (**15**)*

(BUT–15–1)

Es werden 15.0 mL (85.9 mmol) Methyldiphenylamin (**16**) in 20.0 mL (260 mmol) Dimethylformamid vorgelegt und auf 0 °C gekühlt. Bei dieser Temp. werden 7.90 mL (86.1 mmol) $POCl_3$ während 45 min getropft. Es wird auf Raumtemp. kommen gelassen und 2 h nachgerührt. Anschließend wird das Reaktionsgemisch mit 30 mL Wasser desaktiviert und mit 2 N NaOH auf pH 6 eingestellt. Die wässrige Phase wird fünfmal mit je 40 mL Dichlormethan extrahiert. Im Anschluss werden die vereinten organischen Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeengt. Das entstandene grüne Öl wird über Kieselgel mit *n*-Hexan:Diethylether (3:1) (R_f = 0.34) chromatographiert. Man erhält 12.1 g (67 %) **15** als gelbes Öl. ^{1}H NMR ($CDCl_3$, 300 MHz): δ = 3.36 (s, 3 H, NMe), 6.76 (d, *J* = 8.9 Hz, 2 H), 7.17–7.28 (m, 3 H), 7.37–7.44 (m, 2 H), 7.66 (d, *J* = 8.9 Hz, 2 H), 9.74 (s, 1 H, CHO); ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 75 MHz): δ = 40.12 (q, NMe), 113.25 (d), 126.00 (d), 126.32 (d), 126.53 (s, *C*CHO), 129.82 (d), 131.44 (d), 146.69 (s), 153.55 (s), 190.06 (d, CHO); IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3061, 3037, 2889, 2817, 2733, 1684, 1605, 1587, 1560, 1516, 1494, 1356, 1168, 822, 715, 700 cm^{-1}; MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 211 (100) [M^+], 210 (90), 182 (15) [M^+-CHO], 167 (34) [M^+-CHO-Me]; $C_{14}H_{13}NO$ (211.26): Ber. C 79.59, H 6.20, N 6.63, Gef. C 79.45, H 6.40, N 6.59.



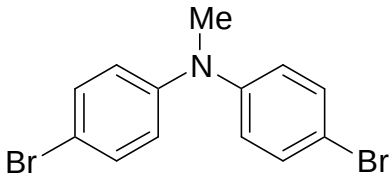
15

*Bis(4-bromphenyl)methylamin (**17**)*

(BUT–49–2)

Es werden 500 mg (2.73 mmol) Methyldiphenylamin (**16**) in 5 mL Tetrachlorkohlenstoff und 20 mL Essigsäure (80 %) gelöst, auf 0 °C gekühlt und langsam mit 390 mg (2.45 mmol) Brom versetzt. Nachdem für 1 h nachgerührt wurde, wird auf Wasser gegossen, die Phasen getrennt, und die wässrige Phase noch zweimal mit je 20 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinten organischen Phasen werden einmal mit 20 mL verd. $NaHSO_3$-Lsg., einmal mit 20 mL 2 N NaOH und einmal mit 30 mL Wasser gewaschen. Nach Trocknung über

Natriumsulfat und Einengen wird über Kieselgel mit *n*-Hexan:Diethylether (10:1) gesäult. Man erhält 320 mg (34 %) **17** als farbloses Öl. ^{1}H NMR ($CDCl_3$, 300 MHz): δ = 3.25 (s, 3 H, NMe), 6.87 (d, *J* = 9.0 Hz, 4 H), 7.36 (d, *J* = 9.0 Hz, 4 H); ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 75 MHz): δ = 40.25 (q, NMe), 114.14 (s, C-Br), 122.10 (d), 132.21 (d), 147.62 (s); IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3083, 3035, 2941, 2822, 1578, 1486, 1338, 1253, 820 cm^{-1}; MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 343 (50), 342 (25), 341 (100) [M^+], 340 (31), 339 (52), 338 (12), 166 (23), 91 (17); $C_{13}H_{11}Br_2N$ (341.04): Ber. C 45.78, H 3.25, N 4.11, Gef. C 45.90, H 3.11, N 4.11.



17

*(4-Bromphenyl)phenylamin (**19**) und Bis(4-bromphenyl)amin (**20**)*

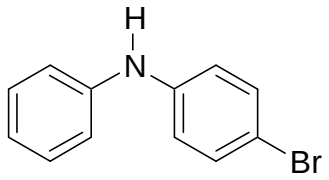
(BUT–57)

Es wird eine Lösung aus 920 mg (5.44 mmol) Diphenylamin (**18**), 100 mg (0.54 mmol) Tetraethylammomniumchlorid, 110 µL (2.72 mmol) MeOH und 20 mL Dichlormethan hergestellt. Danach wird bei 0 °C eine Lösung von 870 mg (5.44 mmol) Brom in 20 mL Dichlormethan zugetropft. Nach 1.5 h Rühren bei 0 °C wird die Reaktionslösung auf 10 mL 0.1 N NaOH gegossen, die Phasen werden getrennt und die organische Phase einmal mit Wasser gewaschen. Nach Trocknen der organischen Phase über Natriumsulfat und Einengen erhält man ein braunes Öl. Säulenchromatographie an Kieselgel mit *n*-Hexan:Diethylether (10:1) liefert zwei Verbindungen. Man erhält 190 mg (14 %) der 4-monobromierten Verbindung **19** und 270 mg (15 %) der 4,4'-dibromierten Verbindung **20**.

*(4-Bromphenyl)phenylamin (**19**)*

(BUT–57–3)

Schmp. = 88–89 °C (Lit.[191]: 88 °C (EtOH)); R_f (*n*-Hexan:Diethylether (10:1) = 0.28); ^{1}H NMR ($CDCl_3$, 300 MHz): δ = 5.66 (s, 1 H, NH), 6.88–7.01 (m, 3 H), 7.01–7.11 (m, 2 H), 7.23–7.38 (m, 4 H); ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 75 MHz): δ = 112.64 (s, C-Br), 118.32 (d), 119.04 (d), 121.67 (d), 129.44 (d), 132.17 (d), 142.43 (s), 142.45 (s); IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3060, 2924, 2854, 1604, 1583, 1505, 1485, 1315, 750, 692 cm^{-1}; MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 248 (98) [M^+], 247 (15), 246 (100), 168 (12) [M^+-Br], 167 (56), 84 (14), 83 (17); $C_{12}H_{10}NBr$ (248.12): Ber. C 58.09, H 4.06, N 5.65, Gef. C 58.02, H 4.02, N 5.62.

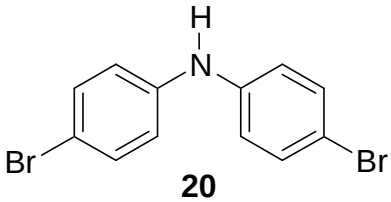


19

*Bis(4-bromphenyl)amin (**20**)*

(BUT–57–4)

Schmp. = 106–107 °C (Lit.[192]: 105.5–107 °C (*n*-Hexan)); R_f (*n*-Hexan:Diethylether (10:1) = 0.17); ^{1}H NMR ($CDCl_3$, 300 MHz): δ = 5.62 (s, 1 H, NH), 6.90 (d, *J* = 8.8 Hz, 4 H), 7.35 (d, *J* = 8.8 Hz, 4 H); ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 75 MHz): δ = 113.43 (s, C-Br), 119.53 (d), 132.32 (d), 141.74 (s); IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3061, 1586, 1508, 1479, 1322, 1070, 819 cm^{-1}; MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 329 (84), 328 (16), 327 (100) [M^+], 325 (86), 167 (50), 166 (13), 84 (12); $C_{12}H_9Br_2N$ (327.01): Ber. C 44.07, H 2.77, N 4.28, Gef. C 43.94, H 2.66, N 4.22.



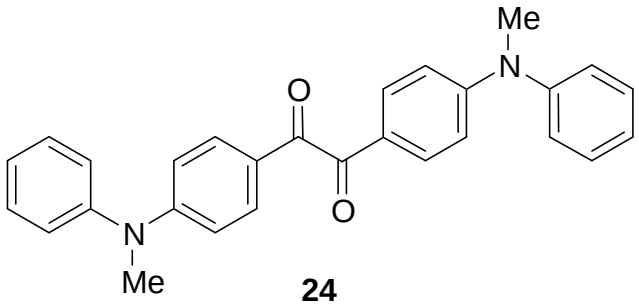
20

*1,2-Bis[4-(methylphenylamino)phenyl]ethan-1,2-dion (**24**)*

(BUT–37–4)

Eine Lösung von 1.00 g (5.45 mmol) Methyldiphenylamin (**16**) in 50 mL Dichlormethan wird auf 5 °C gekühlt und während 20 min mit 550 µL (6.41 mmol) Oxalylchlorid versetzt. Bei dieser Temp. werden portionsweise 0.73 g (5.48 mmol) $AlCl_3$ zugegeben. Die Reaktionsmischung färbt sich schwarz und es tritt Gasentwicklung auf. Nach einer Stunde Rühren wird die zweite Hälfte des Amins **16** (1.00 g, 5.45 mmol) zugegeben. Nachdem für 2 h bei Raumtemp. nachgerührt wurde, wird auf Eis gegossen, die wässrige Phase abgetrennt und anschließend zweimal mit je 20 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinten organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet und eingeengt. Der Rückstand wird über Kieselgel mit *n*-Hexan:Diethylether (3:1) (R_f = 0.10) gesäult und führt zu 80 mg (4 %) **24** als gelbes Öl. ^{1}H NMR ($CDCl_3$, 300 MHz): δ = 3.37 (s, 6 H, NMe), 6.71 (d, *J* = 9.1 Hz, 4 H), 7.15–7.31 (m, 6 H), 7.35–7.49 (m, 4 H), 7.79 (d, *J* = 9.1 Hz, 4 H); ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 75 MHz): δ = 40.24 (q, NMe), 113.25 (d), 123.12 (s), 126.22 (d), 126.51 (d), 129.96 (d), 131.88 (d), 146.76 (s), 153.66 (s), 193.68 (s, C=O); IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1652, 1602, 1583, 1493,

1359, 1244, 1168 cm^{-1}; MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 420 (10) [M^+], 211 (36), 210 (100) [1/2 × M^+], 181 (11), 167 (27).

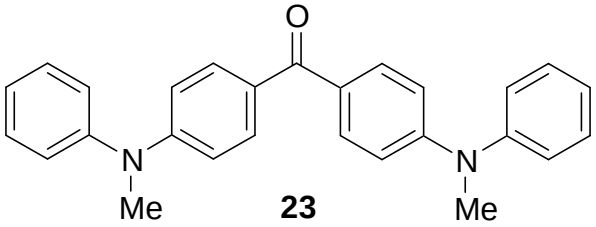


24

*Bis[4-(methylphenylamino)phenyl]methanon (**23**)*

(BUT–70–2)

Es werden 51.4 g (458 mmol) Kalium-*tert*-butylat in 500 mL DMSO vorgelegt. Unter Rühren tropft man eine Lösung von 49.7 mL (458 mmol) *N*-Methylanilin (**21**) in 250 mL DMSO zu und rührt das Reaktionsgemisch weitere 30 min. Anschließend wird eine Lösung aus 50.0 g (229 mmol) 4,4'-Difluorbenzophenon (**25**) in 250 mL DMSO zugetropft und über Nacht bei Raumtemp. gerührt. Nach vorsichtiger Hydrolyse mit 250 mL Wasser wird dreimal mit jeweils 170 mL Diethylether ausgeschüttelt. Die vereinten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels erhält man ein braunes Öl, von dem unreagiertes *N*-Methylanilin und DMSO abdestilliert werden. Das verbleibende braune Rohprodukt (34.4 g) wird säulenchromatographisch (Kieselgel/Diethylether) gereinigt. Man erhält 29.2 g (32 %) **23** als gelben Feststoff mit Schmp. 120–122 °C (Lit.[189]: 112 °C). ^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ = 3.36 (s, 6 H, NMe), 6.81 (d, *J* = 9.0 Hz, 4 H), 7.16–7.25 (m, 6 H), 7.32–7.43 (m, 4 H), 7.70 (d, *J* = 9.0 Hz, 4 H); ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$): δ = 40.13 (q, NMe), 113.91 (d), 124.99 (d), 125.46 (d), 128.20 (s), 129.67 (d), 131.77 (d), 147.54 (s), 151.83 (s), 193.83 (s, C=O); IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3038, 2888, 2821, 1638, 1604, 1587, 1513, 1494, 1349, 1317, 1287, 1179, 1122, 928, 767 cm^{-1}; MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 393 (29), 392 (100) [M^+], 286 (15) [M^+-PhNMe], 210 (42) [M^+-PhNMe-C_6H_4], 167 (18) [$PhNC_6H_4$]; $C_{27}H_{24}N_2O$ (329.49): Ber. C 82.62, H 6.16, N 7.14, Gef. C 82.51, H 5.92, N 7.08.

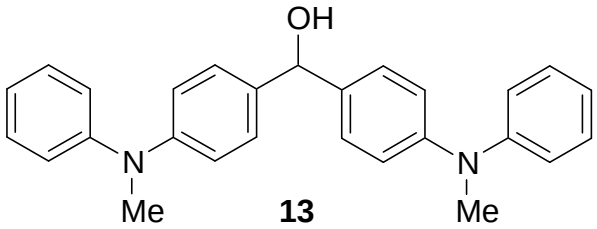


23

*Bis[4-(methylphenylamino)phenyl]methanol (**13**)*

(BUT–72–1)

Es werden 27.0 g (68.8 mmol) **23** und 31.2 g (826 mmol) Natriumborhydrid in 800 mL Isopropanol suspendiert und 15 h bei Raumtemp. gerührt. Anschließend wird das Reaktionsgemisch 4 h lang unter Rückfluss gekocht. Danach wird auf 1000 mL Eiswasser gegossen und die gelbe Lösung dreimal mit jeweils 150 mL Dichlormethan extrahiert. Man trocknet die vereinten organischen Phasen über Magnesiumsulfat, filtriert vom Trockenmittel ab und entfernt das Lösungsmittel. Man erhält 14.7 g (54 %) **13** als eine sehr zähe Flüssigkeit. Weitere Versuche, das Produkt säulenchromatographisch zu reinigen, führten trotz Verwendung unterschiedlichen Säulenmaterials nicht zum Erfolg. ^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ = 3.29 (s, 6 H, NMe), 5.75 (s, 1 H, C*H*OH), 6.91–7.02 (m, 10 H), 7.23–7.28 (m, 8 H); ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$): δ = 40.21 (q, NMe), 75.67 (d, CHOH), 119.86 (d), 120.81 (d), 121.51 (d), 127.46 (d), 129.18 (d), 136.61 (s), 148.31 (s), 148.88 (s); IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3034, 2878, 2813, 1613, 1594, 1495, 1343, 1254, 1180, 1132, 1026, 871, 823, 751, 697 cm^{-1}; MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 395 (35), 394 (99) [M^+], 378 (72) [M^+-OH], 377 (100) [M^+-H_2O], 212 (11) [M^+-PhNMe-C_6H_4], 210 (48), 197 (14), 184 (32).



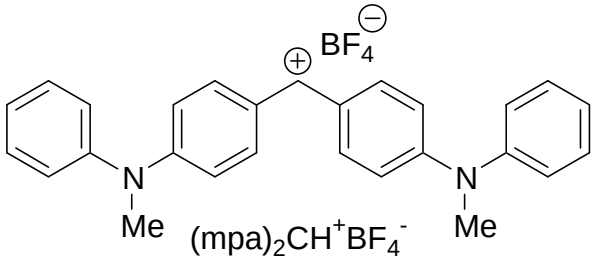
13

Bis[4-(methylphenylamino)phenyl]methyliumtetrafluoroborat, $(mpa)_2CH^+BF_4^-$

(BUT–73–1)

Zu einer Lösung von 12.9 g (32.7 mmol) **13** in 800 mL Diethylether werden unter Rühren langsam 4.00 mL (29.3 mmol) einer 54 %-igen Lösung von Tetrafluoroborsäure in Diethylether gelöst in weiteren 50 mL Diethylether getropft. Es tritt sofortige Blaufärbung ein und ein blauer Niederschlag entsteht. Nach Zugabe von 48 mL (0.86 Äquivalente bezüglich **13**) der Tetrafluoroborsäure-Lsg. in Diethylether unterbricht man das Zutropfen und saugt den Niederschlag ab. Dieser wird mehrfach mit Diethylether gewaschen und anschließend zwei Tage lang im Exsikkator getrocknet. Man erhält 8.80 g (58 %) $(mpa)CH^+BF_4^-$ als blauen Feststoff. ^{1}H NMR (300 MHz, CD_3CN): δ = 3.58 (s, 6 H, NMe), 6.87 (d, *J* = 9.3 Hz, 4 H), 7.28–7.41 (m, 4 H), 7.43–7.52 (m, 2 H), 7.53–7.67 (m, 4 H), 7.87 (d, *J* = 9.3 Hz, 4 H), 7.99 (s, 1 H, CH^+); ^{13}C NMR (75 MHz, CD_3CN): δ = 42.32 (q, NMe), 116.85 (d), 126.64 (s),

127.52 (d), 129.58 (d), 131.49 (d), 141.11 (d), 145.48 (s), 158.44 (s), 163.98 (d, CH^+); IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3059, 2924, 1622, 1600, 1583, 1557, 1487, 1361, 1170, 1084, 709 cm^{-1}; MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 378 (100) [M^+], 377 (27), 272 (13); UV/Vis (Dichlormethan): λ_{max} (log ε) = 305 nm (4.11), 622 (5.15); $C_{27}H_{25}BF_4N_2$ (464.31): Ber. C 69.84, H 5.43, N 6.03, Gef. C 69.88, H 5.65, N 5.92.

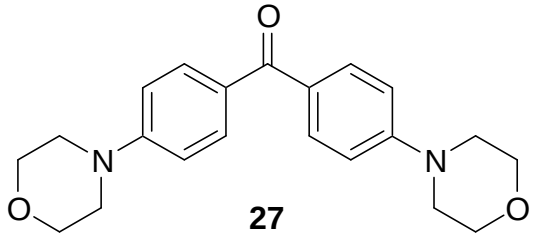


8.2.1.4 Synthese von Bis[4-(*N*-morpholino)phenyl]methyliumtetrafluoroborat, $(mor)_2CH^+BF_4^-$

*Bis[4-(N-morpholino)phenyl]methanon (**27**)*

(BUT–64)

Zu 14.3 g (65.5 mmol) 4,4'-Difluorbenzophenon (**25**) in 50 mL Sulfolan werden 23.0 mL (262 mmol) Morpholin (**26**) gegeben und über Nacht bei 140 °C gerührt. Danach wird auf Eiswasser gegossen und der entstandene gelbe Niederschlag abgesaugt. Der Niederschlag wird aus Ethanol umkristallisiert und liefert 15.3 g (66 %) **27** als gelbe Kristalle mit Schmp. 167–169 °C (Lit.[193]: 162–164 °C). R_f (Diethylether) = 0.25; ^{1}H NMR ($CDCl_3$, 300 MHz): δ = 3.21–3.42 (m, 8 H), 3.78–4.00 (m, 8 H), 6.90 (d, *J* = 8.9 Hz, 4 H), 7.76 (d, *J* = 8.9 Hz, 4 H). Übereinstimmung mit Lit.[189]; ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 75 MHz): δ = 47.80 (t, NCH_2), 66.59 (t, OCH_2), 113.32 (d), 128.94 (s), 131.93 (d), 153.56 (s), 193.89 (s); Übereinstimmung mit Lit.[189]; IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3076, 2963, 2854, 1630, 1601, 1518, 1234, 1186, 1124, 926, 771, 643 cm^{-1}; MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 354 (4), 353 (31), 352 (100) [M^+], 351 (11), 294 (30), 236 (16), 132 (26), 104 (16); UV/Vis (EtOH): λ_{max} (log ε) = 346 nm (4.45), 243 nm (4.09); $C_{21}H_{24}N_2O_3$ (352.43): Ber. C 71.57, H 6.86, N 7.95, Gef. C 71.59, H 6.98, N 8.04.

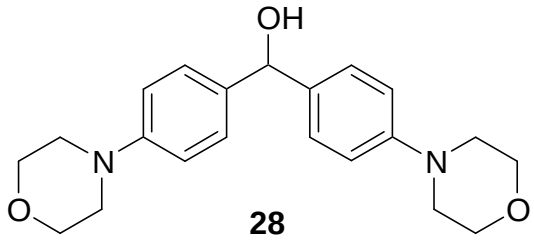


27

*Bis[4-(N-morpholino)phenyl]methanol (**28**)*

(BUT–65–5)

Zu 15.3 g (43.4 mmol) Bis[4-(*N*-morpholino)phenyl]methanon (**27**) in 200 mL Isopropanol werden 19.7 g (500 mmol) $NaBH_4$ gegeben und 20 h unter Rückfluss gekocht. Danach wird auf Eiswasser gegossen und der entstandene farblose Niederschlag abgesaugt. Der Niederschlag wird aus Ethanol umkristallisiert und liefert 14.3 g (66 %) **28** als farblose Kristalle mit Schmp. 155–157 °C (Lit.[193]: 152–154 °C). ^{1}H NMR ($CDCl_3$, 300 MHz): δ = 2.22 (d, *J* = 3.7 Hz, 1 H, OH), 3.03–3.25 (m, 8 H, NCH_2), 3.76–3.97 (m, 8 H, OCH_2), 5.72 (d, *J* = 3.5 Hz, 1 H, C*H*OH), 6.86 (d, *J* = 8.8 Hz, 4 H), 7.25 (d, *J* = 8.6 Hz, 4 H); ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 75 MHz): δ = 49.30 (t, NCH_2), 66.86 (t, OCH_2), 75.38 (d, CHOH), 115.49 (d), 127.47 (d), 135.69 (s), 150.56 (s); IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2927, 2855, 1610, 1574, 1515, 1451, 1378, 1242, 1180, 1114, 925, 797 cm^{-1}; MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 355 (7), 354 (32) [M^+], 352 (11), 339 (26), 338 (100) [$(mor)_2CH^+$], 337 (57), 336 (10), 280 (20); $C_{21}H_{26}N_2O_3$ (354.44): Ber. C 71.16, H 7.39, N 7.90, Gef. C 71.06, H 7.37, N 7.90.



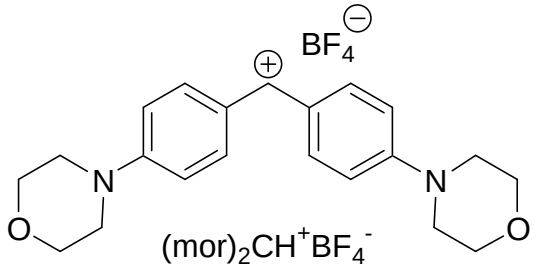
28

Bis[4-(N-morpholino)phenyl]methyliumtetrafluoroborat, $(mor)_2CH^+BF_4^-$

(BUT–82)

Zu 7.16 g (20.2 mmol) Bis[4-(*N*-morpholino)phenyl]methanol (**28**) in 250 mL Dichlormethan werden 6.70 g (20.2 mmol) Trityliumtetrafluoroborat gelöst in 80 mL Dichlormethan langsam getropft. Es tritt sofortige Blaufärbung ein. Die blaue Dichlormethanlösung wird auf 1.5 L Diethylether gegossen, wobei ein blauer Niederschlag ausfällt. Der Niederschlag wird abgesaugt und mit Diethylether gewaschen. Man erhält 7.72 g (90 %) $(mor)_2CH^+BF_4^-$ als blauen Feststoff. Eine Schmelzpunktbestimmung ist wegen der starken Färbung nicht

durchführbar. ^{1}H NMR ($CDCl_3$, 300 MHz): δ = 3.68–3.94 (m, 16 H), 7.06–7.21 (m, 4 H), 7.86–8.05 (m, 5 H); ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 75 MHz): δ = 47.81 (t, NCH_2), 66.42 (t, OCH_2), 115.22 (d), 125.70 (s), 140.53 (d), 157.12 (s), 161.68 (d, CH^+); IR (Nujol): $\tilde{\nu}$ = 2965, 2856, 1590, 1562, 1501, 1411, 1247, 1182, 924, 606 cm^{-1}; MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 339 (23), 338 (22), 337 (100) [$(mor)_2CH^+$]; UV/Vis (Dichlormethan): λ_{max} (log ε) = 620 nm (5.16).

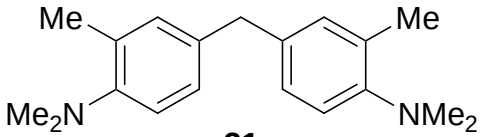


8.2.1.5 Synthese des Kationenvorläufers Bis(4-dimethylamino-3-methylphenyl)-methoxytrimethylsilan, $(dmm)_2CHOSiMe_3$

*Bis(4-dimethylamino-3-methylphenyl)methan (**31**)*

(SIT–6–2)

Es werden 4.30 mL (56.1 mmol) einer 40 proz. Formaldehyd-Lsg. in Wasser und 7.60 mL (2.34 mmol) 3 M Schwefelsäure vorgelegt. Dazu tropft man unter Rühren und Eisbadkühlung eine Suspension aus 1.06 g (4.68 mmol) Bis(4-amino-3-methylphenyl)methan (**30**) und 2.48 g (65.6 mmol) Natriumborhydrid in 50 mL Tetrahydrofuran so zu, dass die Temp. 20 °C nicht übersteigt. Nach 18 h Rühren bei Raumtemp. wird das Reaktionsgemisch mit 2 N NaOH auf pH 11 eingestellt. Anschließend trennt man die organische Phase ab und extrahiert die wässrige Phase zweimal mit jeweils 25 mL Diethylether. Die vereinten organischen Phasen werden mit 15 mL ges. NaCl-Lsg. gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels verbleiben 1.38 g eines braunen Öls, das säulenchromatographisch gereinigt wird (Kieselgel, *n*-Hexan:Diethylether (1:1)). Man erhält 1.32 g (100 %) **31** als gelbbraunes Öl. ^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ = 2.28 (s, 6 H, Me), 2.66 (s, 12 H, NMe_2), 3.80 (s, 2 H), 6.91–7.04 (m, 6 H); ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$): δ = 18.29 (q), 40.61 (t), 44.38 (q, NMe_2), 118.34 (d), 126.67 (d), 131.59 (d), 132.10 (s), 135.64 (s), 150.72 (s); MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 282 (100) [M^+], 281 (25), 267 (32) [M^+-CH_3], 238 (13) [M^+-NMe_2], 148 (10), 133 (11).

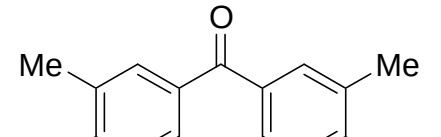


31

*Bis(4-amino-3-methylphenyl)methanon (**33**)*

(SIT–16–2)

Es werden 1.00 g (4.42 mmol) Bis(4-amino-3-methylphenyl)methan (**30**) in 50 mL Ethanol gelöst und portionsweise mit 2.17 g (8.84 mmol) Chloranil versetzt. Anschließend erhitzt man das Reaktionsgemisch zwei Stunden lang zum Rückfluss und gießt es nach dem Abkühlen auf 200 mL 2 N HCl. Der entstandene Niederschlag wird abfiltriert und die verbleibende Lösung mit konz. NH_3 auf pH 8 eingestellt. Die wässrige Phase wird anschließend zweimal mit jeweils 100 mL Diethylether extrahiert. Nach dem Trocknen der vereinten organischen Phasen über Natriumsulfat und dem Entfernen des Lösungsmittels erhält man 670 mg (63 %) **33** als dunkelbraunen Feststoff. ^{1}H NMR (300 MHz, CD_3CN): δ = 2.17 (s, 6 H, Me), 4.58 (br. s, 4 H, NH_2), 6.69 (d, *J* = 8.3 Hz, 2 H), 7.39–7.55 (m, 4 H); ^{13}C NMR (75 MHz, CD_3CN): δ = 16.95 (q), 113.11 (d), 121.00 (s), 128.00 (s), 130.22 (d), 132.85 (d), 150.23 (s, C-NH_2), 193.98 (s, C=O).



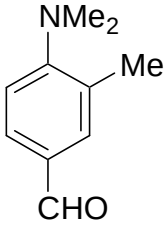
33

*4-Dimethylamino-3-methylbenzaldehyd (**34**)*

(BUT–26–4)

Eine Mischung aus 5.40 mL (37.0 mmol) 2,*N*,*N*-Trimethylanilin (**35**) und 5.40 mL (55.5 mmol) *N*-Methylformanilid wird auf 0 °C gekühlt. Bei dieser Temp. tropft man während 20 min 5.10 mL (55.5 mmol) $POCl_3$ zu. Die Lösung wird nachgerührt bis Raumtemp. erreicht ist. Man gießt das zähflüssige Öl auf Eiswasser und neutralisiert mit 2 N NaOH. Anschließend wird die wässrige Phase dreimal mit jeweils 30 mL Dichlormethan und einmal mit 30 mL Diethylether extrahiert. Man wäscht die vereinten organischen Phasen einmal mit 30 mL ges. $NaHCO_3$-Lsg. und trocknet über Natriumsulfat. Das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt und nach Destillation erhält man 2.21 g (37 %) **34** als gelbes Öl vom Sdp. 70-72 °C / 3 mbar (Lit.[194]: 130-134 °C / 3 Torr). ^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ = 2.35 (s, 3 H, Me),

2.82 (s, 6 H, NMe_2), 6.99 (d, J = 8.6 Hz, 1 H), 7.59–7.68 (m, 2 H), 9.82 (s, 1 H, CHO); ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$): δ = 19.39 (q), 43.11 (q, NMe_2), 117.27 (d), 129.05 (d), 129.81 (s), 130.38 (s), 132.79 (d), 158.29 (s), 191.08 (d, CHO).

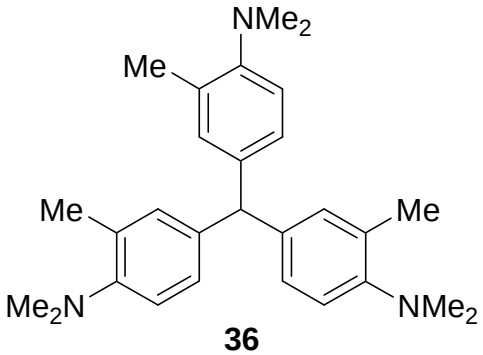


34

*Tris(3-methyl-4-dimethylaminophenyl)methan (**36**)*

(BUT–27–7)

In 25 mL Dichlormethan werden 2.20 g (16.2 mmol) 2,*N*,*N*-Trimethylanilin (**35**) und 2.20 g (13.5 mmol) 4-Dimethylamino-3-methylbenzaldehyd (**34**) gelöst und auf 0 °C gekühlt. Bei dieser Temp. werden während 45 min 1.60 mL (17.5 mmol) $POCl_3$ zugetropft. Nach zweistündigem Rühren bei RT wird die entstandene dunkelgrüne Lösung mit 50 mL ges. $NaHCO_3$-Lsg. neutralisiert. Die Phasen werden getrennt und die organische Phase über Na_2SO_4 getrocknet. Nach Reduzieren des Lösungsmittelvolumens i. Vak. entsteht ein Kristallisat, welches 330 mg (10 %) **36** als gelbe Kristalle mit Schmp. 114–116 °C liefert. ^{1}H NMR ($CDCl_3$, 300 MHz): δ = 2.26 (s, 9 H), 2.67 (s, 18 H, NMe_2), 5.29 (s, 1 H), 6.81–6.97 (m, 9 H); ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 75 MHz): δ = 18.44 (q), 44.32 (q, NMe_2), 55.20 (d), 117.91 (d), 127.19 (d), 131.56 (s), 132.07 (d), 138.66 (s), 150.64 (s); IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2978, 2941, 2824, 1606, 1501, 1451, 1309, 1111, 1049, 939 cm^{-1}; MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 417 (4), 416 (28), 415 (100) [M^+], 414 (15), 400 (25), 281 (44); $C_{28}H_{37}N_3$ (415.61): Ber. C 80.92, H 8.97, N 10.11, Gef. C 80.85, H 8.99, N 10.10.

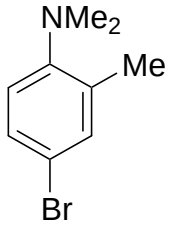


36

*4-Brom-2,N,N-trimethylanilin (**37**)*

(SIT–15)

Es werden 24.9 mL (322 mmol) einer 40 proz. Formaldehyd-Lsg. in Wasser und 43.7 mL (13.4 mmol) 3 M Schwefelsäure vorgelegt. Dazu tropft man unter Rühren und Eisbadkühlung eine Suspension aus 10.0 g (53.7 mmol) 4-Brom-2-methylanilin (**38**) und 14.2 g (376 mmol) Natriumborhydrid in 120 mL Tetrahydrofuran so zu, dass die Temp. 20 °C nicht übersteigt. Nach 18 h Rühren wird das Reaktionsgemisch mit 2 N NaOH auf pH 10 eingestellt. Anschließend trennt man die organische Phase ab, behandelt den festen Rückstand im Kolben mit 50 mL Wasser und extrahiert die wässrige Phase zweimal mit jeweils 100 mL Diethylether. Die vereinten organischen Phasen werden mit 50 mL ges. Na_2CO_3-Lsg. gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels verbleiben 11.3 g eines gelbbraunen Öls. Nach Destillation erhält man 10.0 g (87 %) **37** als farblose Flüssigkeit vom Sdp. 85 °C / 4 mbar (Lit.[195]: 120–130 °C / 20 mm). n_D^{20} = 1.565 (Lit.[195]: 1.566); ^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ = 2.28 (s, 3 H), 2.65 (s, 6 H, NMe_2), 6.86 (d, *J* = 8.4 Hz, 1 H), 7.19–7.32 (m, 2 H); ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$): δ = 18.16 (q), 44.04 (q, NMe_2), 115.11 (s, C-Br), 120.04 (d), 129.15 (d), 133.65 (d), 134.37 (s), 151.84 (s); MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 215 (98), 214 (70) [M^+], 213 (100) [M^+-H], 212 (62), 200 (45), 199 (12) [M^+-CH_3], 198 (49), 118 (23), 117 (22); $C_9H_{12}BrN$ (214.10): Ber. C 50.49, H 5.65, N 6.54, Gef. C 50.45, H 5.67, N 6.55.



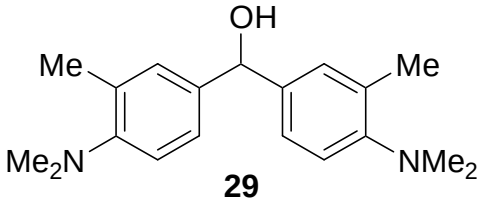
37

*Bis(4-dimethylamino-3-methylphenyl)methanol (**29**)*

(SIT–18–2)

Unter Stickstoff werden 7.00 g (32.7 mmol) 4-Brom-2,*N*,*N*-trimethylanilin (**37**) in 100 mL Tetrahydrofuran gelöst. Man kühlt das Reaktionsgemisch auf –70 °C ab und tropft anschließend 22.5 mL (36.0 mmol) einer 1.6 M Lösung von *n*-Butyllithium in *n*-Hexan so zu, dass die Temp. –67 °C nicht übersteigt. Es wird eine Stunde nachgerührt. Anschließend tropft man langsam eine Lösung von 1.00 mL (16.3 mmol) Ameisensäuremethylester in 20 mL Tetrahydrofuran bei gleichbleibender Temp. zu. Die Lösung lässt man unter Rühren auftauen

und rührt weitere 15 h bei Raumtemp. Anschließend wird mit 50 mL Wasser hydrolysiert und die organische Phase abgetrennt. Man extrahiert die wässrige Phase zweimal mit je 50 mL Dichlormethan und trocknet die vereinten organischen Phasen über Natriumsulfat. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. erhält man 5.10 g eines gelben Öls, das laut NMR-Spektrum noch Edukt enthält. Nachdem dieses bei vermindertem Druck (100 °C / 3 mbar) abdestilliert wurde, erhält man 4.08 g (84 %) **29** als orangefarbenes Öl. ^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ = 2.29 (s, 6 H), 2.66 (s, 12 H, NMe_2), 5.66 (s, 1 H, C*H*OH), 6.96 (d, *J* = 8.1 Hz, 2 H), 7.09–7.19 (m, 4 H); ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$): δ = 18.45 (q), 44.16 (q, NMe_2), 75.73 (d, CHOH), 118.14 (d), 124.47 (d), 129.29 (d), 131.93 (s), 138.09 (s), 151.88 (s); MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 298 (64) [M^+], 283 (15) [M^+-CH_3], 282 (73), 281 (100) [M^+-OH], 267 (27), 238 (15), 162 (43), 148 (19), 136 (23), 118 (15), 91 (17).

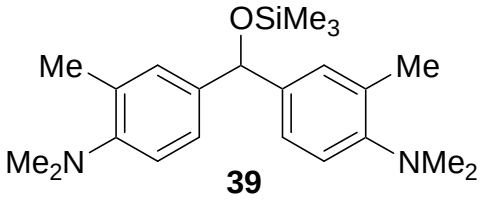


29

*Bis(4-dimethylamino-3-methylphenyl)methoxytrimethylsilan (**39**)*

(SIT–20–2)

Es werden 710 mg (2.38 mmol) Bis(4-dimethylamino-3-methylphenyl)methanol (**29**) in 20 mL Dichlormethan gelöst und mit 430 µL (3.09 mmol) Triethylamin versetzt. Anschließend gibt man 360 µL (2.86 mmol) Trimethylchlorsilan zu und lässt 18 h bei Raumtemp. rühren. Die orangefarbene Lösung wird mit 25 mL Diethylether versetzt, wobei ein farbloser Niederschlag ausfällt, der abfiltriert wird. Nach dem Trocknen über Natriumsulfat und dem Entfernen des Lösungsmittels erhält man 864 mg einer orangefarbenen Flüssigkeit. Diese wird säulenchromatographisch gereinigt (Kieselgel/ *n*-Hexan:Diethylether (1:1)). Man erhält 691 mg (78 %) **39** als gelbe Flüssigkeit. ^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.05 (s, 9 H, $SiMe_3$), 2.28 (s, 6 H), 2.66 (s, 12 H, NMe_2), 5.62 (s, 1 H, C*H*O$SiMe_3$), 6.93 (d, *J* = 8.8 Hz, 2 H), 7.04–7.14 (m, 4 H); ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.20 (q, $SiMe_3$), 18.48 (q), 44.28 (q, NMe_2), 76.08 (d, *C*HO$SiMe_3$), 117.88 (d), 124.50 (d), 129.30 (d), 131.59 (s), 139.04 (s), 151.49 (s); MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 371 (28), 370 (100) [M^+], 369 (19), 355 (12), 282 (17), 281 (52) [M^+-$OSiMe_3$], 236 (38) [M^+-$PhCH_3NMe_2$], 220 (24), 191 (14), 162 (15), 73 (19) [$SiMe_3$]; $C_{22}H_{34}N_2OSi$ (370.60): Ber. C 71.30, H 9.25, N 7.56, Gef. C 71.32, H 9.10, N 7.27.

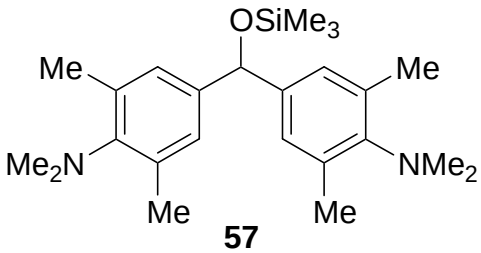


39

*Bis(3,3'-dimethyl-4-dimethylaminophenyl)methoxytrimethylsilan (**57**)*

(BUT–104–1)

Von Dr. G. Remennikov als Rohprodukt erhalten.[53] Reinigung durch Säulenchromatographie an Kieselgel (*n*-Hexan:Diethylether (3:1)) liefert **57** als farbloses Öl. ^{1}H NMR ($CDCl_3$, 300 MHz): δ = 0.08 (s, 9 H, $OSiMe_3$), 2.28 (s, 12 H), 2.81 (s, 12 H, NMe_2), 5.57 (s, 1 H, C*H*$OSiMe_3$), 6.96 (s, 4 H); ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 75 MHz): δ = 0.22 (q, $OSiMe_3$), 19.27 (q, Me), 42.52 (q, NMe_2), 76.23 (d, *C*H$OSiMe_3$), 126.73 (d), 136.41 (s), 140.92 (s), 148.32 (s); MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 399 (23), 398 (100) [M^+], 383 (25), 309 (28), 250 (31), 234 (35); $C_{24}H_{38}N_2OSi$ (398.66): Ber. C 72.31, H 9.61, N 7.03, Gef. C 72.26, H 9.88, N 6.72.



57

8.2.2 Präparative Umsetzungen der Benzhydrylkationen

8.2.2.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift (AAV 1) zur präparativen Umsetzung von Benzhydrylkationen mit ungeladenen Nucleophilen

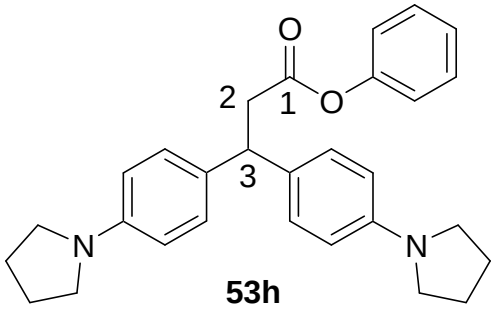
Zu einer Lösung des Benzhydrylium-Salzes in Dichlormethan oder Acetonitril wird das Nucleophil gegeben. Nachdem die blaue Farbe verschwunden und eine violette Farbe entstanden ist, wird mit 2 N NH_3 versetzt. Danach wird die wässrige Phase mehrmals mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinten organischen Phasen werden über Na_2SO_4 getrocknet und eingeengt. Das so erhaltene Rohprodukt wird durch Säulenchromatographie oder Umkristallisation gereinigt.

8.2.2.2 Präparative Umsetzungen mit $(pyr)_2CH^+BF_4^-$

*3,3-Bis[4-(N-pyrrolidino)phenyl]propansäurephenylester (**53h**)*

(BUT–9–2)

Zu einer Lösung von 600 mg (1.53 mmol) $(pyr)_2CH^+BF_4^-$ in 30 mL Dichlormethan werden 285 µL (1.38 mmol) 1-Phenoxy-1-(trimethylsiloxy)ethen (**47**) getropft. Nach 6 h Rühren wird nach AAV 1 aufgearbeitet. Chromatographie an Kieselgel mit *n*-Hexan:Diethylether (4:1) (R_f = 0.63) führt zu 320 mg (47 %) **53h** eines gelben Feststoffs mit Schmp. 127–129 °C. ^{1}H NMR ($CDCl_3$, 400 MHz): δ = 1.94–1.99 (m, 8 H, NCH_2CH_2), 3.19–3.27 (m, 8 H, NCH_2), 3.20 (d, *J* = 8,2 Hz, 2 H, H-2), 4.49 (t, *J* = 8,2 Hz, 1 H, H-3), 6.48–7.31 (m, 13 H); ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 100 MHz): δ = 25.46 (t, NCH_2CH_2), 41.71 (t, C-2), 45.68 (d, C-3), 47.68 (t, NCH_2), 111.70 (d), 121.68 (d), 125.56 (d), 128.80 (d), 129.23 (d), 130.89 (s), 146.60 (s), 150.81 (s), 170.81 (s, C-1); IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2966, 2830, 1753, 1614, 1519, 1487, 1460, 1371, 1192, 812 cm^{-1}; MS (EI, 70eV): *m/z* (%) = 440 (15) [M^+], 305 (100) [$(pyr)_2CH^+$]; HRMS ($C_{29}H_{32}N_2O_2$): Ber. 440.2464, Gef. 440.2447.

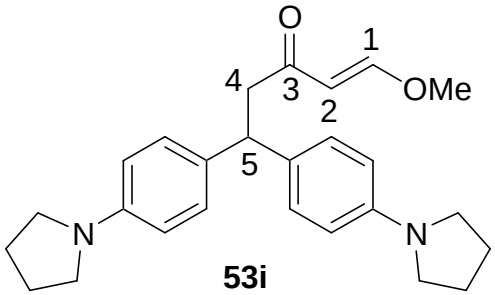


53h

*trans-5,5-Bis[4-(N-pyrrolidino)phenyl]-1-methoxypent-1-en-3-on (**53i**)*

(BUT–16–2)

Zu einer Lösung von 500 mg (1.27 mmol) $(pyr)_2CH^+BF_4^-$ in 30 mL Dichlormethan werden 360 µL (1.91 mmol) Danishefsky's Dien (**48**) getropft. Nach 24 h Rühren wird nach AAV 1 aufgearbeitet. Chromatographie an Kieselgel mit *n*-Hexan:Diethylether (3:1) (R_f = 0.64) führt zu 320 mg (62 %) **53i** eines gelben Feststoffs mit Schmp. 117–119 °C. ^{1}H NMR ($CDCl_3$, 400 MHz): δ = 1.91–1.98 (m, 8 H, NCH_2CH_2), 3.09 (d, *J* = 7.6 Hz, 2 H, H-4), 3.18–3.24 (m, 8 H, NCH_2), 3.61 (s, 3 H, OMe), 4.45 (t, *J* = 7.6 Hz, 1 H, H-5), 5.54 (d, *J* = 12.7 Hz, 1 H, H-2), 6.46 (d, *J* = 8.5 Hz, 4 H), 7.06 (d, *J* = 8.5 Hz, 4 H), 7.51 (d, *J* = 12.7 Hz, 1 H, H-1); ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 100 MHz): δ = 25.34 (t, NCH_2CH_2), 44.64 (d, C-5), 47.54 (t, NCH_2), 48.22 (t, C-4), 57.31 (q, OMe), 105.81 (d, C-2), 111.50 (d), 128.32 (d), 131.81 (s), 146.23 (s), 162.41 (d, C-1), 198.26 (s, C-3); IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3036, 2965, 2836, 1668, 1615, 1586, 1518, 1488, 1369, 1184, 966, 806 cm^{-1}; MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 404 (14) [M^+], 306 (40), 305 (100) [$(pyr)_2CH^+$]; HRMS ($C_{26}H_{32}N_2O_2$): Ber. 404.2464, Gef. 404.2450.



53i

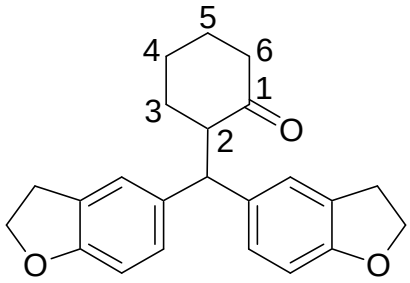
8.2.2.3 Präparative Umsetzung mit $(fur)_2CH^+OTf^-$

*2-[Bis(2,3-dihydrobenzofuran-5-yl)methyl]cyclohexanon (**56b**)*

(SLI–20–80)

340 mg (1.00 mmol) Bis(2,3-dihydrobenzofuran-5-yl)methoxytrimethylsilan (**6**) werden in 15 mL Dichlormethan gelöst und bei Raumtemp. mit 230 µL (1.30 mmol) TMSOTf versetzt. Mit einer Spritze werden 510 mg (3.00 mmol) 1-(Trimethylsiloxy)cyclohexen (**41**) während 10 min zugegeben. Nach 30 min wird mit 10 mL Wasser und 1 Tropfen 2 N NH_3 versetzt. Die organische Phase wird abgetrennt, über Na_2SO_4 getrocknet und eingeengt. Das entstandene gelbe Öl wird aus Diethylether umkristallisiert. Man erhält 150 mg (43 %) **56b** als gelbe Kristalle mit einem Schmp. von 181–183 °C. ^{1}H NMR ($CDCl_3$, 300 MHz): δ = 1.33–2.10 (m, 6 H, H-3, H-4, H-5), 2.25–2.49 (m, 2 H, H-6), 3.05–3.32 (m, 5 H, H-2, OCH_2CH_2), 4.18

(d, *J* = 10.8 Hz, 1 H, Ar_2CH), 4.41–4.60 (m, 4 H, OCH_2), 6.60–6.69 (m, 2 H), 6.88–7.03 (m, 3 H), 7.04–7.14 (m, 1 H); ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 75.5 MHz): δ = 24.21 (t, C-4), 29.21 (t, C-5), 29.81 (t, OCH_2CH_2), 33.33 (t, C-3), 42.35 (t, C-6), 49.81 (d, C-2), 55.47 (d, Ar_2CH), 71.08 (t, OCH_2), 108.91/109.04 (2 d), 124.30/124.48 (2 d), 126.54/127.69 (2 d), 127.05/127.29 (2 s), 135.59/136.33 (2 s), 158.33/158.53 (2 s), 212.89 (s, C-1); MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 348 (15) [M^+], 252 (46), 251 (100) [$(fur)_2CH^+$].



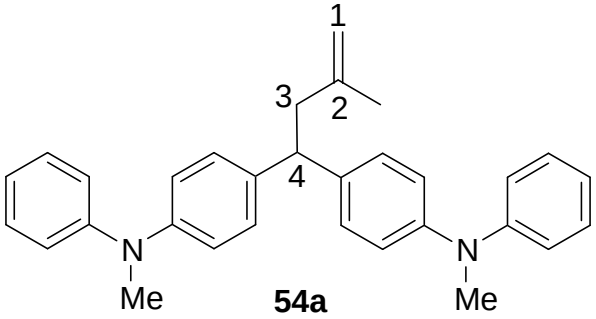
56b

8.2.2.4 Präparative Umsetzungen mit $(mpa)_2CH^+BF_4^-$

*4,4-Bis[4-(methylphenylamino)phenyl]-2-methylbut-1-en (**54a**)*

(SLI–4ex23)

Zu einer Lösung von 232 mg (0.50 mmol) $(mpa)_2CH^+BF_4^-$ in 5 mL Acetonitril werden 129 mg (1.00 mmol) (2-Methylallyl)trimethylsilan (**40**) in 3 mL Acetonitril getropft. Nach 30 min Rühren wird nach AAV 1 aufgearbeitet. Es entstehen 50 mg (23 %) **54a** als farbloses Öl. ^1H NMR ($CDCl_3$, 300 MHz): δ = 1.70 (s, 3 H), 2.74 (d, *J* = 7.7 Hz, 2 H, H-3), 3.27 (s, 6 H, NMe), 4.08 (t, *J* = 7.7 Hz, 1 H, H-4), 4.58 (s, 1 H, H-1) 4.75 (s, 1 H, H-1), 6.82–7.32 (m, 18 H); ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 75 MHz): δ = 22.63 (q), 40.20 (q, NMe), 44.23 (t, C-3), 48.08 (d, C-4), 112.42 (t, C-1), 119.57 (d), 120.59 (d), 120.93 (d), 128.53 (d), 129.05 (d), 138.33 (s), 143.64 (s, C-2), 146.91 (s), 149.10 (s); MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 432 (3) [M^+], 378 (36), 377 (100) [$(mpa)_2CH^+$], 189 (12).

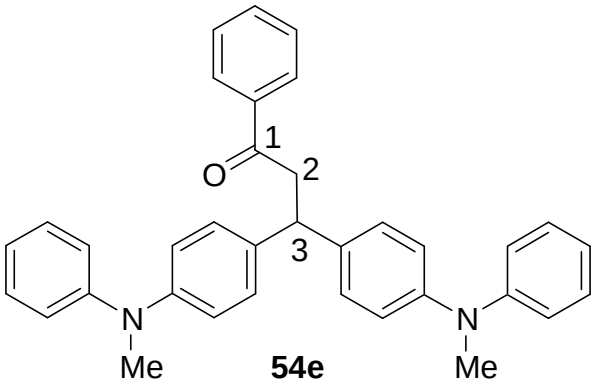


54a

*3,3-Bis[4-(methylphenylamino)phenyl]-1-phenylpropan-1-on (**54e**)*

(SLI–13–65)

Zu einer Lösung von 232 mg (0.50 mmol) $(mpa)_2CH^+BF_4^-$ gelöst in 20 mL Dichlormethan werden bei Raumtemp. 288 mg (1.50 mmol) 1-Phenyl-1-(trimethysiloxy)ethen (**44**) getropft. Nach 15 min Rühren wird nach AAV 1 aufgearbeitet. Dann wird mit 30 mL *n*-Pentan verrührt. Nach 30 min wird die überstehende Kohlenwasserstoff-Phase abdekantiert. Das verbliebene Öl wird nun mit Diethylether verrührt. Nach Einengen der abdekantierten Diethyletherphase bleiben 170 mg (68 %) **54e** als gelbes Öl zurück. ^{1}H NMR ($CDCl_3$, 300 MHz): δ = 3.26 (s, 6 H, NMe), 3.69 (d, *J* = 7.3 Hz, 2 H, H-2), 4.72 (t, *J* = 7.2 Hz, 1 H, H-3), 6.83–7.05 (m, 10 H), 7.10–7.30 (m, 8 H), 7.39–7.48 (m, 2 H), 7.50–7.58 (m, 1 H), 7.88–7.99 (m, 2 H); ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 75 MHz): δ = 40.18 (q, NMe), 44.83 (d, C-3), 45.09 (t, C-2), 119.89 (d), 120.83 (d), 128.09 (d), 128.50 (d), 128.55 (d), 129.07 (d), 132.97 (d), 137.20 (s), 137.46 (s), 147.18 (s), 148.98 (s), 198.42 (s, C-1); MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 498 (3), 497 (4), 496 (11) [M^+], 378 (69), 377 (100) [$(mpa)_2CH^+$], 362 (15), 188 (16).

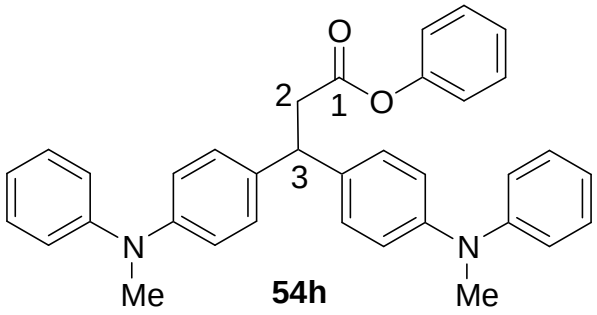


54e

*3,3-Bis[4-(methylphenylamino)phenyl]propansäurephenylester (**54h**)*

(SLI–3–IV–56)

Zu einer Lösung von 232 mg (0.50 mmol) $(mpa)_2CH^+BF_4^-$ in 20 mL Dichlormethan werden 312 mg (1.50 mmol) 1-Phenoxy-1-(trimethysiloxy)ethen (**47**) getropft. Nach 30 min Rühren wird nach AAV 1 aufgearbeitet. Das verbliebene Öl wird mit 25 mL *n*-Pentan verrührt. Nach 30 min wird die überstehende Lösung abdekantiert. Es bleiben 90 mg (35 %) **54h** als gelbes Öl zurück. ^{1}H NMR ($CDCl_3$, 300 MHz): δ = 3.19–3.37 (m, 8 H, H-2, NMe), 4.55 (t, *J* = 8.2 Hz, 1 H, H-3), 6.66–7.43 (m, 23 H); ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 75 MHz): δ = 40.14 (q, NMe), 41.21 (t, C-2), 46.15 (d, C-3), 120.20 (d), 120.53 (d), 121.11 (d), 121.42 (d), 125.74 (d), 128.38 (d), 129.09 (d), 129.27 (d), 136.05 (s), 147.50 (s), 148.87 (s), 150.55 (s) 170.69 (s, C-1); MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 514 (2), 513 (9), 512 (22) [M^+], 378 (32), 377 (100) [$(mpa)_2CH^+$].



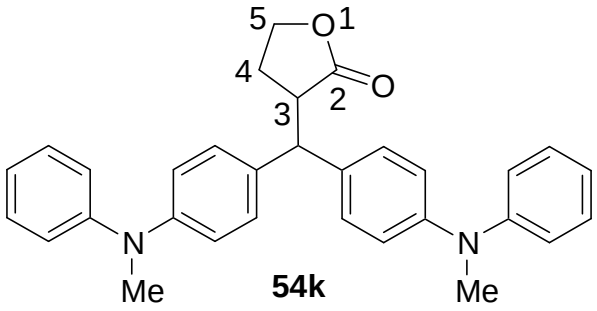
54h

*3-{Bis[4-(methylphenylamino)phenyl]methyl}dihydrofuran-2-on (**54k**)*

(SLI–6–72)

Zu einer Lösung von 232 mg (0.50 mmol) $(mpa)_2CH^+BF_4^-$ in 15 mL Dichlormethan werden 312 mg (1.00 mmol) (4,5-Dihydrofuran-2-yloxy)trimethylsilan (**51**) getropft. Nach 30 min Rühren wird nach AAV 1 aufgearbeitet. Der Rückstand wird mit 20 mL *n*-Pentan verrührt. Nach 30 min wird die überstehende Lösung abdekantiert. Der Rückstand wird in Diethylether aufgenommen, filtriert und eingeengt. Man erhält 120 mg (52 %) **54k** als farbloses Öl. ^{1}H NMR ($CDCl_3$, 300 MHz): δ = 2.11–2.24 (m, 1 H, H-4), 2.37–2.50 (m, 1 H, H-4), 3.28/3.30 (2 s, 2 × 3 H, NMe), 3.30–3.39 (m, 1 H, H-3), 3.87–3.97 (m, 1 H, H-5), 4.10–4.21 (m, 1 H, H-5), 4.57 (d, *J* = 4.9 Hz, 1 H, Ar_2CH), 6.85–7.09 (m, 11 H), 7.13–7.20 (m, 2 H), 7.21–7.32 (m, 5 H); ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 75 MHz): δ = 26.16 (t, C-4), 40.21 (q, NMe), 43.83 (d, C-3), 49.18 (d, Ar_2CH), 66.45 (t, C-5), 119.40/119.97 (2 d), 120.66/ 121.12 (2 d), 121.38/121.74 (2 d), 128.83/129.16 (2 d), 129.19/129.66 (2 d), 133.45/ 134.91 (2 s), 147.43/147.65 (2 s),

148.73 (s), 148.86 (s), 178.42 (s, C-2); MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 463 (4), 462 (11) [M^+], 378 (30), 377 (100) [$(mpa)_2CH^+$].



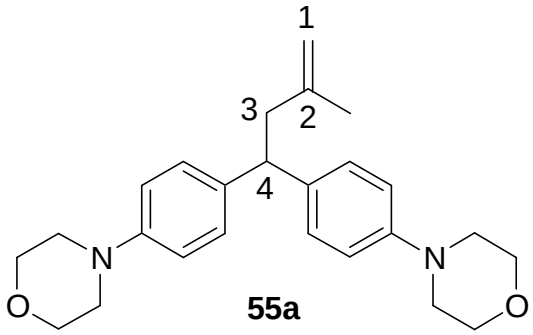
54k

8.2.2.5 Präparative Umsetzungen mit $(mor)_2CH^+BF_4^-$

*4,4-Bis[4-(N-morpholino)phenyl]-2-methylbut-1-en (**55a**)*

(BUT–85–2)

Zu einer Lösung von 300 mg (0.71 mmol) $(mor)_2CH^+BF_4^-$ in 50 mL Dichlormethan werden 612 µL (3.53 mmol) (2-Methylallyl)trimethylsilan (**40**) getropft. Nach sechstägigem Rühren wird nach AAV 1 aufgearbeitet. Chromatographie an Kieselgel mit Diethylether (R_f (*n*-Hexan:Diethylether (1:1)) = 0.18) führt zu 130 mg (47 %) **55a** als farblosem Öl. ^{1}H NMR ($CDCl_3$, 300 MHz): δ = 1.67 (s, 3 H), 2.70 (d, *J* = 7.9 Hz, 2 H, H-3), 2.98–3.21 (m, 8 H, NCH_2), 3.70–3.93 (m, 8 H, OCH_2), 4.04 (t, *J* = 7.9 Hz, 1 H, H-4), 4.60 (s, 1 H, H-1), 4.67 (s, 1 H, H-1), 6.80 (d, *J* = 8.6 Hz, 4 H), 7.11 (d, *J* = 8.6 Hz, 4 H); ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 75 MHz): δ = 22.51 (q), 44.05 (t, C-3), 47.45 (d, C-4), 49.35 (t, NCH_2), 66.85 (t, OCH_2), 112.29 (t, C-1), 115.50 (d), 128.37 (d), 136.67 (s), 143.58 (s, C-2), 149.25 (s); MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 392 (4) [M^+], 338 (25), 337 (100) [$(mor)_2CH^+$].

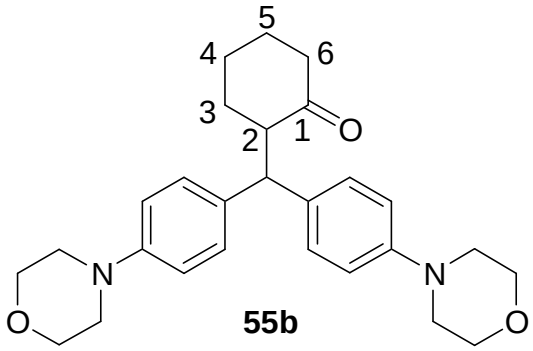


55a

*2-{Bis[4-(N-morpholino)phenyl]methyl}cyclohexanon (**55b**)*

(BUT–90–1)

Zu einer Lösung von 300 mg (0.71 mmol) $(mor)_2CH^+BF_4^-$ in 50 mL Dichlormethan werden 130 µL (0.67 mmol) 1-(Trimethysiloxy)cyclohexen (**41**) getropft. Nach 3 Wochen Rühren wird nach AAV 1 aufgearbeitet. Chromatographie an Kieselgel mit Diethylether (R_f = 0.25) führt zu 205 mg (66 %) **55b** als farblosem Öl. ^{1}H NMR ($CDCl_3$, 300 MHz): δ = 1.53–2.07 (m, 6 H, H-3, H-4, H-5), 2.22–2.50 (m, 2 H, H-6), 2.99–3.15 (m, 8 H, NCH_2), 3.17–3.43 (m, 1 H, H-2), 3.71–3.98 (m, 8 H, OCH_2), 4.20 (d, *J* = 10.7 Hz, 1 H, Ar_2CH), 6.68–6.83 (m, 4 H), 7.03–7.20 (m, 4 H); ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 75 MHz): δ = 24.08 (t, C-4), 29.11 (t, C-5), 33.09 (t, C-3), 42.20 (t, C-6), 49.12 (d, Ar_2CH), 49.31 (t, NCH_2), 55.22 (d, C-2), 66.90 (t, OCH_2), 115.63/115.68 (2 d), 128.23/128.92 (2 d), 134.87/135.54 (2 s), 149.27/149.48 (2 s), 212.80 (s, C-1); MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 434 (6) [M^+], 338 (22), 337 (100) [$(mor)_2CH^+$].

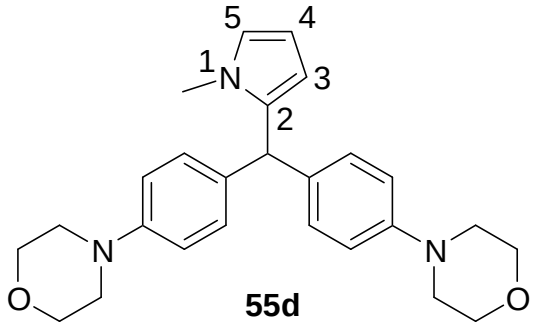


55b

*2-{Bis[4-(N-morpholino)phenyl]methyl}-N-methylpyrrol (**55d**)*

(BUT–88–2)

Zu einer Lösung von 300 mg (0.71 mmol) $(mor)_2CH^+BF_4^-$ und 480 µL (2.12 mmol) 2,6-Di-*tert*-butyl-pyridin in 50 mL Dichlormethan werden 60 µL (0.67 mmol) *N*-Methylpyrrol (**43**) getropft. Nach 3 Tagen Rühren wird nach AAV 1 aufgearbeitet. Chromatographie an Al_2O_3 (basisch) mit Dichlormethan (R_f (Diethylether) = 0.44) führt zu 180 mg (61 %) **55d** als gelbem Öl. ^{1}H NMR ($CDCl_3$, 300 MHz): δ = 3.06–3.22 (m, 8 H, NCH_2), 3.32 (s, 3 H), 3.77-3.93 (m, 8 H, OCH_2), 5.23 (s, 1 H, Ar_2CH), 5.47–5.55 (m, 1 H, H-3), 5.98–6.05 (m, 1 H, H-4), 6.54–6.62 (m, 1 H, H-5), 6.75–6.88 (m, 4 H), 6.94–7.04 (m, 3 H), 7.05–7.12 (m, 1 H); ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 75 MHz): δ = 33.94 (q), 47.78 (d, Ar_2CH), 49.37 (t, NCH_2), 66.92 (t, OCH_2), 106.13 (d, C-4), 109.70 (d, C-3), 115.45 (d), 121.87 (d, C-5), 129.53 (d), 134.69 (s), 135.68 (s, C-2), 149.58 (s); MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 418 (28), 417 (100) [M^+], 416 (25), 338 (44), 337 (8) [$(mor)_2CH^+$], 255 (42), 253 (18), 168 (12).

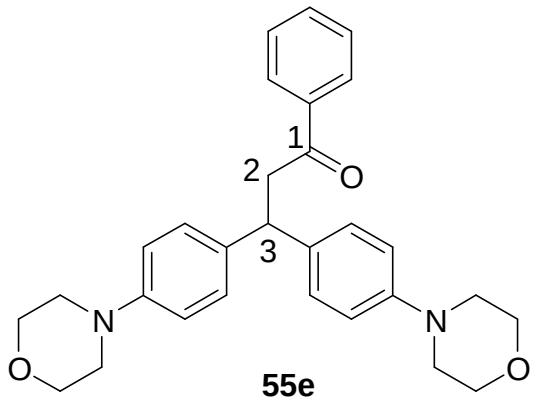


55d

*3,3-Bis[4-(N-morpholino)phenyl]-1-phenylpropan-1-on (**55e**)*

(BUT–87–2)

Zu einer Lösung von 300 mg (0.71 mmol) $(mor)_2CH^+BF_4^-$ in 50 mL Dichlormethan werden 138 µL (0.67 mmol) 1-Phenyl-1-(trimethylsiloxy)ethen (**44**) getropft. Nach 3 Tagen Rühren wird nach AAV 1 aufgearbeitet. Chromatographie an Al_2O_3 (basisch) mit Diethylether (R_f = 0.43) führt zu 230 mg (75 %) **55e** als gelbem Öl. ^{1}H NMR ($CDCl_3$, 300 MHz): δ = 3.01–3.22 (m, 8 H, NCH_2), 3.66 (d, *J* = 7.4 Hz, 2 H, H-2), 3.78–3.93 (m, 8 H, OCH_2), 4.69 (t, *J* = 7.3 Hz, 1 H, H-3), 6.81 (d, *J* = 8.6 Hz, 4 H), 7.15 (d, *J* = 8.6 Hz, 4 H), 7.36–7.48 (m, 2 H), 7.49–7.59 (m, 1 H), 7.85–8.03 (m, 2 H); ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 75 MHz): δ = 44.31 (d, C-3), 45.04 (t, C-2), 49.40 (t, NCH_2), 66.92 (t, OCH_2), 115.75 (d), 128.05 (d), 128.44 (d), 128.53 (d), 129.51 (d), 136.08 (s), 137.18 (s), 149.54 (s), 198.35 (s, C-1); MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 456 (17) [M^+], 338 (36), 337 (100) [$(mor)_2CH^+$].

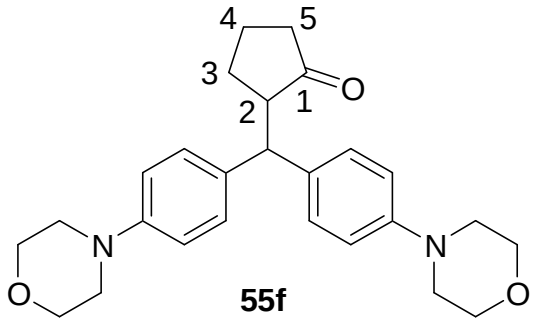


55e

*2-{Bis[4-(N-morpholino)phenyl]methyl}cyclopentanon (**55f**)*

(BUT–84–4)

Zu einer Lösung von 300 mg (0.71 mmol) $(mor)_2CH^+BF_4^-$ in 50 mL Dichlormethan werden 190 µL (1.07 mmol) 1-(Trimethysiloxy)cyclopenten (**45**) getropft. Nach 6 Tagen Rühren wird nach AAV 1 aufgearbeitet. Chromatographie an Kieselgel mit Diethylether (R_f = 0.42) führt zu 150 mg (50 %) **55f** als farblosem Feststoff mit Schmp. 78–80 °C. ^{1}H NMR ($CDCl_3$, 300 MHz): δ = 1.59–1.99 (m, 4 H, H-3, H-4), 2.16–2.35 (m, 2 H, H-5), 2.79–2.94 (m, 1 H, H-2), 3.05–3.20 (m, 8 H, NCH_2), 3.79–3.92 (m, 8 H, OCH_2), 4.54 (d, *J* = 4.5 Hz, 1 H, Ar_2CH), 6.75 (d, *J* = 8.7 Hz, 2 H), 6.84 (d, *J* = 8.7 Hz, 2 H), 6.96 (d, *J* = 8.7 Hz, 2 H), 7.17 (d, *J* = 8.7 Hz, 2 H); ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 75 MHz): δ = 20.54 (t, C-3), 27.06 (t, C-4), 38.47 (t, C-5), 48.26 (d, Ar_2CH), 49.37 (t, NCH_2), 53.21 (d, C-2), 66.91 (t, OCH_2), 115.23/115.48 (2 d), 128.88/ 128.97 (2 d), 134.32/135.32 (2 s), 149.43 (s), 219.75 (s, C-1); IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3032, 2961, 2853, 2821, 1735, 1611, 1514, 1450, 1233, 1121, 931, 823 cm^{-1}; MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 420 (10) [M^+], 338 (26), 337 (100) [$(mor)_2CH^+$].

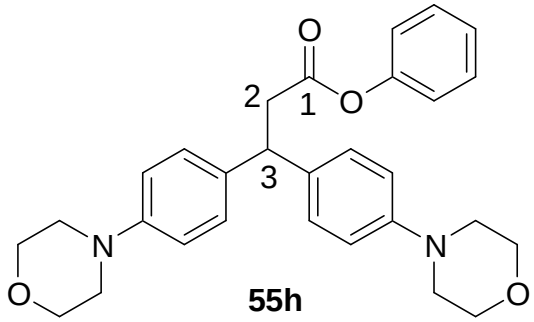


55f

*3,3-Bis[4-(N-morpholino)phenyl]propansäurephenylester (**55h**)*

(SLI–1–II–ML)

Zu einer Lösung von 424 mg (1.00 mmol) $(mor)_2CH^+BF_4^-$ in 15 mL Acetonitril werden 2.08 g (10.0 mmol) 1-Phenoxy-1-(trimethylsiloxy)ethen (**47**) getropft. Im Anschluss wird nach AAV 1 aufgearbeitet. Man erhält 120 mg (26 %) **55h** eines grünen Feststoffs mit Schmp. 130–132 °C. ^{1}H NMR ($CDCl_3$, 300 MHz): δ = 3.05–3.18 (m, 8 H, NCH_2), 3.22 (d, *J* = 8.2 Hz, 2 H, H-2), 3.78–3.94 (m, 8 H, OCH_2), 4.53 (t, *J* = 8.2 Hz, 1 H, H-3), 6.74–6.90 (m, 6 H), 7.05–7.23 (m, 6 H), 7.28–7.34 (m, 1 H); ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 75 MHz): δ = 41.26 (t, C-2), 45.72 (d, C-3), 49.40 (t, NCH_2), 66.93 (t, OCH_2), 115.80 (d), 121.50 (d), 125.72 (d), 128.40 (d), 129.29 (d), 134.99 (s), 149.88 (s), 150.61 (s), 170.59 (s, C-1); MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 473 (5), 472 (15) [M^+], 338 (25), 337 (100) [$(mor)_2CH^+$].

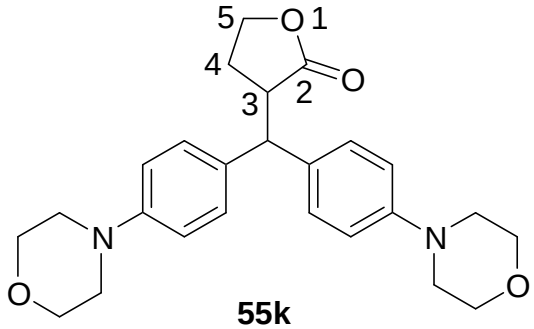


55h

*3-{Bis[4-(N-morpholino)phenyl]methyl}dihydrofuran-2-on (**55k**)*

(SLI–2–II)

Zu einer Lösung von 212 mg (0.50 mmol) $(mor)_2CH^+BF_4^-$ in 15 mL Acetonitril werden 790 mg (5.00 mmol) (4,5-Dihydrofuran-2-yloxy)trimethylsilan (**51**) getropft wobei sofortige Entfärbung eintritt. Im Anschluss wird nach AAV 1 aufgearbeitet. Man erhält 70 mg (30 %) **55k** eines grünen Feststoffs mit Schmp. 82–84 °C. ^{1}H NMR ($CDCl_3$, 300 MHz): δ = 2.04–2.32 (m, 2 H, H-4), 3.03–3.24 (m, 8 H, NCH_2), 3.26–3.41 (m, 1 H, H-3), 3.73–3.96 (m, 9 H, H-5, OCH_2), 4.05–4.19 (m, 1 H, H-5), 4.58 (d, *J* = 4.4 Hz, 1 H, Ar_2CH), 6.73–6.90 (m, 4 H), 6.98–7.09 (m, 2 H), 7.10–7.20 (m, 2 H); ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 75 MHz): δ = 25.90 (t, C-4), 43.71 (d, C-3), 48.76 (d, Ar_2CH), 49.13/49.23 (2 t, NCH_2), 66.44 (t, C-5), 66.87/ 66.91 (2 t, OCH_2), 115.42/115.53 (2 d), 128.85/129.75 (2 d), 132.69/133.78 (2 s), 149.74/ 149.92 (2 s), 178.54 (s, C-2); MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 423 (2), 422 (8) [M^+], 338 (24), 337 (100) [$(mor)_2CH^+$].



55k

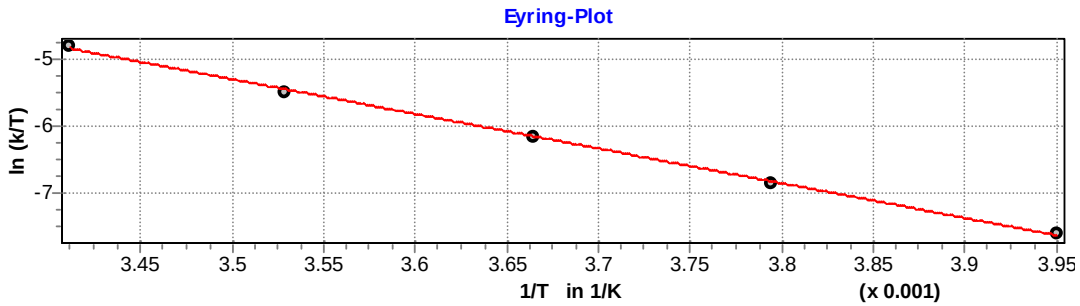
8.2.3 Kinetische Messungen der Benzhydrylkationen

Eine ausführliche Beschreibung der Messmethoden und der Auswertung findet sich in Kapitel 2.

8.2.3.1 Kinetische Messungen mit $(pyr)_2CH^+BF_4^-$

Tabelle 8.1. Kinetische Messungen der Reaktion von $(pyr)_2CH^+BF_4^-$ mit 1-Phenoxy-1-(trimethylsiloxy)ethen (**47**) mittels Schölly bei 630 nm in Dichlormethan.

Nr.	T / °C	$[E]_0$ / mol L^{-1}	$[Nu]_0$ / mol L^{-1}	U / %	k_2 / L mol^{-1} s^{-1}
BUT–K–6	–18.4	4.15×10^{-5}	2.06×10^{-3}	77	1.25×10^{-1}
BUT–K–11	–9.6	3.66×10^{-5}	1.81×10^{-3}	74	2.75×10^{-1}
BUT–K–9	–0.3	3.61×10^{-5}	1.79×10^{-3}	76	5.77×10^{-1}
BUT–K–8	10.2	3.62×10^{-5}	1.79×10^{-3}	77	1.16
BUT–K–5–2	20.0	3.36×10^{-5}	1.66×10^{-3}	77	2.38



Eyring-Parameter:

$\Delta H^{\ddagger}$ = 44.848 ± 0.725 kJ mol^{-1}

$\Delta S^{\ddagger}$ = –84.659 ± 2.662 J mol^{-1} K^{-1}

r^2 = 0.9992

Arrhenius-Parameter:

E_a = 47.118 ± 0.716 kJ mol^{-1}

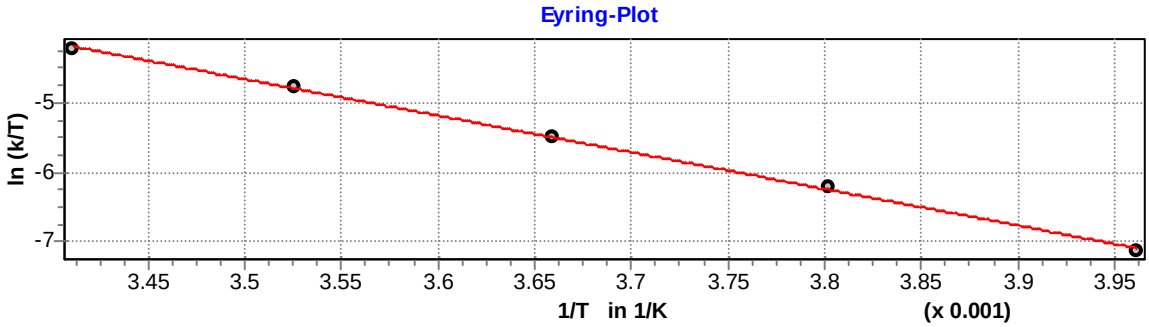
ln A = 20.189 ± 0.316

r^2 = 0.9993

k_2 (20 °C) = (2.36 ± 0.08) L mol^{-1} s^{-1}

Tabelle 8.2. Kinetische Messungen der Reaktion von $(pyr)_2CH^+BF_4^-$ mit Danishefsky's Dien (**48**) mittels Schölly bei 630 nm in Dichlormethan.

Nr.	T / °C	$[E]_0$ / mol L^{-1}	$[Nu]_0$ / mol L^{-1}	U / %	k_2 / L mol^{-1} s^{-1}
BUT–K–17	–20.7	3.89×10^{-5}	2.00×10^{-3}	72	2.01×10^{-1}
BUT–K–16	–10.1	3.84×10^{-5}	1.97×10^{-3}	88	5.29×10^{-1}
BUT–K–15	0.1	4.05×10^{-5}	2.08×10^{-3}	88	1.13
BUT–K–14	10.5	3.77×10^{-5}	1.93×10^{-3}	86	2.37
BUT–K–12	20.0	3.77×10^{-5}	1.93×10^{-3}	92	4.28



Eyring-Parameter:

$\Delta H^{\ddagger}$ = 43.835 ± 0.783 kJ mol^{-1}

$\Delta S^{\ddagger}$ = –82.900 ± 2.878 J mol^{-1} K^{-1}

r^2 = 0.9990

Arrhenius-Parameter:

E_a = 46.094 ± 0.757 kJ mol^{-1}

ln A = 20.396 ± 0.335

r^2 = 0.9991

k_2 (20 °C) = (4.41 ± 0.18) L mol^{-1} s^{-1}

8.2.3.2 Kinetische Messungen mit $(fur)_2CH^+OTf^-$

Vor den kinetischen Messungen wurde aus dem Trimethylsiloxy-geschützten Benzhydryl-kationenvorläufer **6** und TMSOTf das entsprechende Benzhydrylkation erzeugt.

Tabelle 8.3. Kinetische Messungen der Reaktion von $(fur)_2CH^+OTf^-$ mit (2-Methylallyl)-trimethylsilan (**40**) mittels Stopped-flow bei 530 nm in Dichlormethan bei 20 °C.

Nr.	$[\mathbf{6}]_0$ / mol L^{-1}	$[TMSOTf]_0$ / mol L^{-1}	$[Nu]_0$ / mol L^{-1}	$k_{1\psi}$ / s^{-1}	k_2 / L mol^{-1} s^{-1}
BUT–K–73–1	2.52×10^{-6}	1.18×10^{-5}	1.00×10^{-4}	1.36×10^{-1}	1.36×10^{3}
BUT–K–73–2	2.52×10^{-6}	1.18×10^{-5}	1.50×10^{-4}	1.61×10^{-1}	1.07×10^{3}
BUT–K–73–3	2.52×10^{-6}	1.18×10^{-5}	2.00×10^{-4}	2.02×10^{-1}	1.01×10^{3}
BUT–K–73–4	2.52×10^{-6}	1.18×10^{-5}	2.50×10^{-4}	3.00×10^{-1}	1.20×10^{3}

$\langle k_2 \rangle$(20 °C) = $(1.16 \pm 0.13) \times 10^3$ L mol^{-1} s^{-1}

Tabelle 8.4. Kinetische Messungen der Reaktion von $(fur)_2CH^+OTf^-$ mit 1-(Trimethylsiloxy)cyclohexen (**41**) mittels Stopped-flow bei 530 nm in Dichlormethan bei 20 °C.

Nr.	$[\mathbf{6}]_0$ / mol L^{-1}	$[TMSOTf]_0$ / mol L^{-1}	$[Nu]_0$ / mol L^{-1}	$k_{1\psi}$ / s^{-1}	k_2 / L mol^{-1} s^{-1}
BUT–K–77–3	1.25×10^{-5}	1.27×10^{-5}	2.50×10^{-4}	1.88	7.52×10^{3}
BUT–K–77–4	1.25×10^{-5}	1.27×10^{-5}	5.00×10^{-4}	3.77	7.54×10^{3}
BUT–K–77–5	1.25×10^{-5}	1.27×10^{-5}	7.50×10^{-4}	5.74	7.65×10^{3}
BUT–K–77–6	1.25×10^{-5}	1.27×10^{-5}	1.00×10^{-3}	7.72	7.72×10^{3}

$\langle k_2 \rangle$(20 °C) = $(7.61 \pm 0.08) \times 10^3$ L mol^{-1} s^{-1}

Tabelle 8.5. Kinetische Messungen der Reaktion von $(fur)_2CH^+OTf^-$ mit 1-(Trimethylsiloxy)cyclopenten (**45**) mittels Stopped-flow bei 530 nm in Dichlormethan bei 20 °C.

Nr.	$[\mathbf{6}]_0$ / mol L^{-1}	$[TMSOTf]_0$ / mol L^{-1}	$[Nu]_0$ / mol L^{-1}	$k_{1\psi}$ / s^{-1}	k_2 / L mol^{-1} s^{-1}
BUT–K–78–1	1.25×10^{-5}	1.27×10^{-5}	2.48×10^{-4}	2.36×10^{1}	9.53×10^{4}
BUT–K–78–2	1.25×10^{-5}	1.27×10^{-5}	4.96×10^{-4}	4.55×10^{1}	9.18×10^{4}
BUT–K–78–3	1.25×10^{-5}	1.27×10^{-5}	7.44×10^{-4}	6.92×10^{1}	9.30×10^{4}
BUT–K–78–4	1.25×10^{-5}	1.27×10^{-5}	9.92×10^{-4}	9.34×10^{1}	9.41×10^{4}

$\langle k_2 \rangle (20\ ^{o}C) = (9.35 \pm 0.13) \times 10^{4}$ L mol^{-1} s^{-1}

8.2.3.3 Kinetische Messungen mit $(mpa)_2CH^+BF_4^-$

Tabelle 8.6. Kinetische Messungen der Reaktion von $(mpa)_2CH^+BF_4^-$ mit (2-Methylallyl)-trimethylsilan (**40**) mittels Schölly bei 630 nm in Dichlormethan.

Nr.	T / °C	$[E]_0$ / mol L^{-1}	$[Nu]_0$ / mol L^{-1}	U / %	k_2 / L mol^{-1} s^{-1}
BUT–K–64–4	20.4	4.03×10^{-5}	2.00×10^{-3}	72	3.66×10^{-2}
BUT–K–64–5	19.7	4.26×10^{-5}	2.12×10^{-3}	90	3.74×10^{-2}
BUT–K–64–6	19.6	4.91×10^{-5}	2.45×10^{-3}	79	3.58×10^{-2}
BUT–K–64–7	19.5	5.03×10^{-5}	2.51×10^{-3}	68	3.56×10^{-2}
BUT–K–64–3	19.7	5.11×10^{-5}	2.54×10^{-3}	77	3.64×10^{-2}
BUT–K–64–2	19.9	4.54×10^{-5}	3.64×10^{-3}	86	3.64×10^{-2}

$\langle k_2 \rangle (20\ ^{o}C) = (3.64 \pm 0.06) \times 10^{-2}$ L mol^{-1} s^{-1}

Tabelle 8.7. Kinetische Messungen der Reaktion von $(mpa)_2CH^+BF_4^-$ mit 1-(Trimethylsiloxy)cyclohexen (**41**) mittels Schölly bei 630 nm in Dichlormethan.

Nr.	T / °C	$[E]_0$ / mol L^{-1}	$[Nu]_0$ / mol L^{-1}	U / %	k_2 / L mol^{-1} s^{-1}
BUT–K–54–6	20.0	3.99×10^{-5}	4.10×10^{-4}	23	2.03×10^{-1}
BUT–K–54–3	20.0	4.56×10^{-5}	2.27×10^{-3}	49	2.25×10^{-1}
BUT–K–54–2	19.9	4.78×10^{-5}	2.38×10^{-3}	65	2.11×10^{-1}
BUT–K–54–1	19.9	5.53×10^{-5}	2.75×10^{-3}	60	2.15×10^{-1}
BUT–K–54–4	19.7	5.14×10^{-5}	4.10×10^{-3}	87	2.17×10^{-1}

$<k_2>(20\ ^oC) = (2.14 \pm 0.07) \times 10^{-1}$ L mol^{-1} s^{-1}

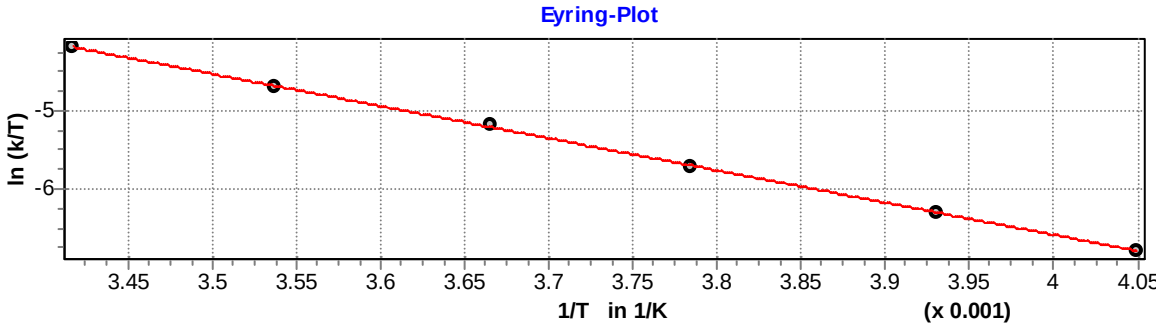
Tabelle 8.8. Kinetische Messungen der Reaktion von $(mpa)_2CH^+BF_4^-$ mit 1-Phenyl-1-(trimethylsiloxy)ethen (**44**) mittels Schölly bei 630 nm in Dichlormethan.

Nr.	T / °C	$[E]_0$ / mol L^{-1}	$[Nu]_0$ / mol L^{-1}	U / %	k_2 / L mol^{-1} s^{-1}
BUT–K–76–4	20.0	4.61×10^{-5}	9.12×10^{-4}	80	1.92
BUT–K–76–3	19.9	3.84×10^{-5}	1.91×10^{-3}	88	2.03
BUT–K–76–6	19.9	4.67×10^{-5}	2.33×10^{-3}	79	1.95
BUT–K–76–2	20.0	4.98×10^{-5}	2.48×10^{-3}	85	2.02
BUT–K–76–1	20.0	5.08×10^{-5}	2.53×10^{-3}	84	2.01
BUT–K–76–7	19.9	5.41×10^{-5}	2.69×10^{-3}	85	2.08
BUT–K–76–5	19.9	4.36×10^{-5}	3.48×10^{-3}	80	1.98

$<k_2>(20\ ^oC) = (2.00 \pm 0.05)$ L mol^{-1} s^{-1}

Tabelle 8.9. Kinetische Messungen der Reaktion von $(mpa)_2CH^+BF_4^-$ mit 1-(Trimethylsiloxy)cyclopenten (**45**) mittels Schölly bei 630 nm in Dichlormethan.

Nr.	T / °C	$[E]_0$ / mol L^{-1}	$[Nu]_0$ / mol L^{-1}	U / %	k_2 / L mol^{-1} s^{-1}
BUT–K–49–1	–26.2	5.41×10^{-5}	2.70×10^{-3}	79	2.81×10^{-1}
BUT–K–49–2	–18.7	5.39×10^{-5}	2.70×10^{-3}	80	4.74×10^{-1}
BUT–K–49–3	–8.9	4.84×10^{-5}	2.42×10^{-3}	77	8.67×10^{-1}
BUT–K–49–4	–0.3	4.95×10^{-5}	2.47×10^{-3}	81	1.54
BUT–K–49–5	9.6	3.80×10^{-5}	1.90×10^{-3}	82	2.56
BUT–K–49–6	19.5	4.14×10^{-5}	2.07×10^{-3}	75	4.44



Eyring-Parameter:

$\Delta H^{\ddagger} = 33.981 \pm 0.352$ kJ mol^{-1}

$\Delta S^{\ddagger} = -116.318 \pm 1.317$ J mol^{-1} K^{-1}

$r^2 = 0.9996$

Arrhenius-Parameter:

$E_a = 36.211 \pm 0.355$ kJ mol^{-1}

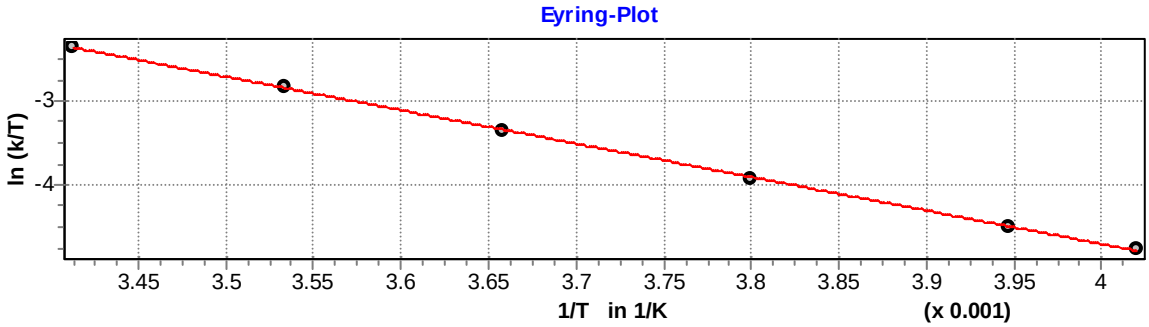
$\ln A = 16.364 \pm 0.160$

$r^2 = 0.9996$

k_2 (20 °C) = (4.52 ± 0.06) L mol^{-1} s^{-1}

Tabelle 8.10. Kinetische Messungen der Reaktion von $(mpa)_2CH^+BF_4^-$ mit (2-Methylallyl)-tributylstannan (**46**) mittels Schölly bei 630 nm in Dichlormethan.

Nr.	T / °C	$[E]_0$ / mol L^{-1}	$[Nu]_0$ / mol L^{-1}	U / %	k_2 / L mol^{-1} s^{-1}
BUT–K–56–1	–24.4	5.09×10^{-5}	2.54×10^{-3}	77	2.10
BUT–K–56–2	–19.8	4.70×10^{-5}	2.34×10^{-3}	79	2.81
BUT–K–56–3	–10.0	5.32×10^{-5}	2.65×10^{-3}	79	5.16
BUT–K–56–4	0.2	4.19×10^{-5}	2.09×10^{-3}	78	9.49
BUT–K–56–5	9.9	5.09×10^{-5}	2.54×10^{-3}	81	1.65×10^{1}
BUT–K–56–6	19.9	4.14×10^{-5}	2.07×10^{-3}	74	2.77×10^{1}



Eyring-Parameter:

$\Delta H^{\ddagger} = 33.154 \pm 0.230$ kJ mol^{-1}

$\Delta S^{\ddagger} = -104.106 \pm 0.860$ J mol^{-1} K^{-1}

$r^2 = 0.9998$

Arrhenius-Parameter:

$E_a = 35.392 \pm 0.253$ kJ mol^{-1}

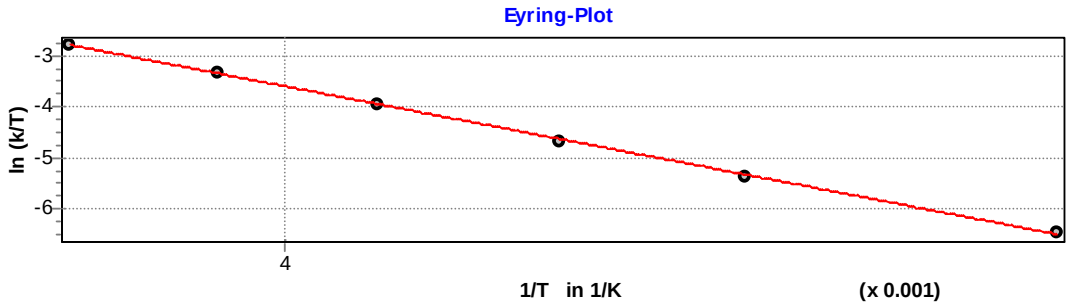
$\ln A = 17.836 \pm 0.113$

$r^2 = 0.9998$

k_2 (20 °C) = $(2.76 \pm 0.02) \times 10^{1}$ L mol^{-1} s^{-1}

Tabelle 8.11. Kinetische Messungen der Reaktion von $(mpa)_2CH^+BF_4^-$ mit 1-Phenoxy-1-(trimethylsiloxy)-ethen (**47**) mittels Schölly bei 630 nm in Dichlormethan.

Nr.	T / °C	$[E]_0$ / mol L^{-1}	$[Nu]_0$ / mol L^{-1}	U / %	k_2 / L mol^{-1} s^{-1}
BUT–K–63–1	–63.6	5.27×10^{-5}	2.62×10^{-3}	64	3.26×10^{-1}
BUT–K–63–2	–49.0	4.62×10^{-5}	2.30×10^{-3}	79	1.04
BUT–K–63–3	–39.2	5.32×10^{-5}	2.65×10^{-3}	84	2.21
BUT–K–63–4	–28.9	5.20×10^{-5}	2.59×10^{-3}	76	4.79
BUT–K–63–5	–19.0	3.95×10^{-5}	1.97×10^{-3}	82	9.25
BUT–K–63–7	–9.0	4.58×10^{-5}	2.28×10^{-3}	87	1.64×10^{1}



Eyring-Parameter:

$\Delta H^{\ddagger}$ = 31.409 ± 0.387 kJ mol^{-1}

$\Delta S^{\ddagger}$ = –101.753 ± 1.639 J mol^{-1} K^{-1}

r^2 = 0.9994

Arrhenius-Parameter:

E_a = 33.360 ± 0.409 kJ mol^{-1}

ln A = 17.983 ± 0.208

r^2 = 0.9994

k_2 (20 °C) = (7.49 ± 0.28) × 10^1 L mol^{-1} s^{-1}

Tabelle 8.12. Kinetische Messungen der Reaktion von $(mpa)_2CH^+BF_4^-$ mit Tributylphosphit (**49**) mittels Stopped-flow bei 620 nm in Dichlormethan bei 20 °C.

Nr.	$[E]_0$ / mol L^{-1}	$[Nu]_0$ / mol L^{-1}	$k_{1\psi}$ / s^{-1}	k_2 / L mol^{-1} s^{-1}
BUT–K–65–4	4.99×10^{-6}	2.47×10^{-5}	3.46×10^{-2}	1.40×10^{3}
BUT–K–65–3	4.99×10^{-6}	5.05×10^{-5}	6.68×10^{-2}	1.32×10^{3}
BUT–K–65–2	4.99×10^{-6}	7.75×10^{-5}	1.01×10^{-1}	1.30×10^{3}
BUT–K–65–1	4.99×10^{-6}	1.00×10^{-4}	1.29×10^{-1}	1.29×10^{3}

$<k_2>(20\ ^oC) = (1.33 \pm 0.05) \times 10^3$ L mol^{-1} s^{-1}

Tabelle 8.13. Kinetische Messungen der Reaktion von $(mpa)_2CH^+BF_4^-$ mit (5,6-Dihydro-4*H*-pyran-2-yloxy)trimethylsilan (**50**) mittels Stopped-flow bei 620 nm in Dichlormethan bei 20 °C.

Nr.	$[E]_0$ / mol L^{-1}	$[Nu]_0$ / mol L^{-1}	$k_{1\psi}$ / s^{-1}	k_2 / L mol^{-1} s^{-1}
BUT–K–79–4	1.25×10^{-5}	2.55×10^{-4}	2.84	1.12×10^{4}
BUT–K–79–3	1.25×10^{-5}	5.09×10^{-4}	6.26	1.23×10^{4}
BUT–K–79–2	1.25×10^{-5}	7.64×10^{-4}	9.84	1.29×10^{4}
BUT–K–79–1	1.25×10^{-5}	1.02×10^{-3}	1.19×10^{1}	1.17×10^{4}

$<k_2>(20\ ^oC) = (1.20 \pm 0.07) \times 10^4$ L mol^{-1} s^{-1}

Tabelle 8.14. Kinetische Messungen der Reaktion von $(mpa)_2CH^+BF_4^-$ mit (4,5-Dihydrofuran-2-yloxy)trimethylsilan (**51**) mittels Stopped-flow bei 620 nm Dichlormethan bei 20 °C.

Nr.	$[E]_0$ / mol L^{-1}	$[Nu]_0$ / mol L^{-1}	$k_{1\psi}$ / s^{-1}	k_2 / L mol^{-1} s^{-1}
BUT–K–58–3	2.49×10^{-6}	4.98×10^{-5}	2.14	4.30×10^{4}
BUT–K–58–2	2.49×10^{-6}	7.47×10^{-5}	3.30	4.42×10^{4}
BUT–K–58–1	2.49×10^{-6}	9.96×10^{-5}	4.22	4.24×10^{4}

$<k_2>(20\ ^oC) = (4.32 \pm 0.07) \times 10^4$ L mol^{-1} s^{-1}

Tabelle 8.15. Kinetische Messungen der Reaktion von $(mpa)_2CH^+BF_4^-$ mit Triphenylphosphan (**52**) mittels Stopped-flow bei 620 nm in Dichlormethan bei 20 °C.

Nr.	$[E]_0$ / mol L^{-1}	$[Nu]_0$ / mol L^{-1}	$k_{1\psi}$ / s^{-1}	k_2 / L mol^{-1} s^{-1}
BUT–K–66–4	2.49×10^{-6}	2.53×10^{-5}	7.44	2.94×10^{5}
BUT–K–66–3	2.49×10^{-6}	5.06×10^{-5}	1.47×10^{1}	2.91×10^{5}
BUT–K–66–2	2.49×10^{-6}	7.59×10^{-5}	2.20×10^{1}	2.90×10^{5}
BUT–K–66–1	2.49×10^{-6}	1.00×10^{-4}	2.87×10^{1}	2.87×10^{5}

$\langle k_2 \rangle (20\ ^{o}C) = (2.91 \pm 0.03) \times 10^{5}$ L mol^{-1} s^{-1}

8.2.3.4 Kinetische Messungen mit $(mor)_2CH^+BF_4^-$

Tabelle 8.16. Kinetische Messungen der Reaktion von $(mor)_2CH^+BF_4^-$ mit (2-Methylallyl)-trimethylsilan (**40**) mittels Schölly bei 630 nm in Dichlormethan.

Nr.	T / °C	$[E]_0$ / mol L^{-1}	$[Nu]_0$ / mol L^{-1}	U / %	k_2 / L mol^{-1} s^{-1}
BUT–K–82–6	19.9	5.00×10^{-5}	1.01×10^{-3}	87	8.39×10^{-2}
BUT–K–82–3	20.1	4.03×10^{-5}	2.03×10^{-3}	84	8.55×10^{-2}
BUT–K–82–5	19.9	4.14×10^{-5}	2.08×10^{-3}	81	8.65×10^{-2}
BUT–K–41–4	19.8	4.29×10^{-5}	2.16×10^{-3}	84	8.61×10^{-2}
BUT–K–82–1	20.0	4.68×10^{-5}	2.35×10^{-3}	84	8.45×10^{-2}
BUT–K–82–4	20.0	4.74×10^{-5}	3.81×10^{-3}	84	8.54×10^{-2}

$\langle k_2 \rangle (20\ ^{o}C) = (8.54 \pm 0.09) \times 10^{-2}$ L mol^{-1} s^{-1}

Tabelle 8.17. Kinetische Messungen der Reaktion von $(mor)_2CH^+BF_4^-$ mit 1-(Trimethylsiloxy)cyclohexen (**41**) mittels Schölly bei 630 nm in Dichlormethan.

Nr.	T / °C	$[E]_0$ / mol L^{-1}	$[Nu]_0$ / mol L^{-1}	U / %	k_2 / L mol^{-1} s^{-1}
BUT–K–53–5	20.0	2.82×10^{-5}	1.41×10^{-3}	70	5.20×10^{-1}
BUT–K–53–3	19.7	3.65×10^{-5}	1.81×10^{-3}	79	5.18×10^{-1}
BUT–K–53–6	20.2	3.71×10^{-5}	1.85×10^{-3}	84	5.23×10^{-1}
BUT–K–53–4	20.0	3.83×10^{-5}	1.91×10^{-3}	78	5.15×10^{-1}
BUT–K–53–2	19.7	4.15×10^{-5}	2.06×10^{-3}	64	5.18×10^{-1}

$\langle k_2 \rangle$(20 °C) = $(5.18 \pm 0.03) \times 10^{-1}$ L mol^{-1} s^{-1}

Tabelle 8.18. Kinetische Messung der Reaktion von $(mor)_2CH^+BF_4^-$ mit 2-(Trimethylsiloxy)-propen (**42**) mittels Schölly bei 630 nm in Dichlormethan.

Nr.	T / °C	$[E]_0$ / mol L^{-1}	$[Nu]_0$ / mol L^{-1}	U / %	k_2 / L mol^{-1} s^{-1}
BUT–K–33	20.0	3.62×10^{-5}	1.97×10^{-3}	55	7.45×10^{-1}

k_2 (20 °C) = 7.45×10^{-1} L mol^{-1} s^{-1}

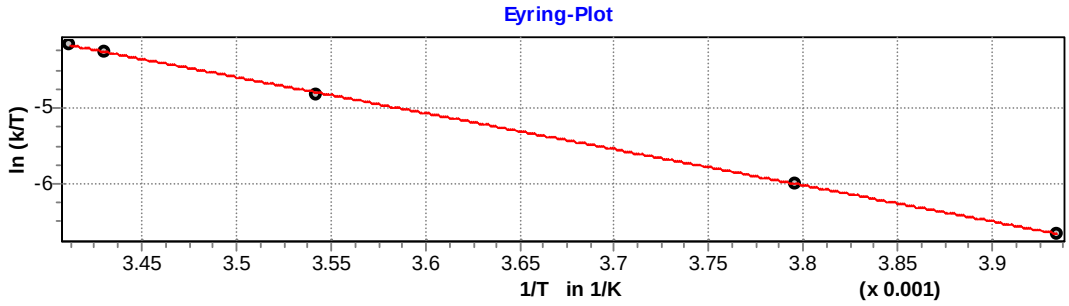
Tabelle 8.19. Kinetische Messungen der Reaktion von $(mor)_2CH^+BF_4^-$ mit *N*-Methylpyrrol (**43**) und 2,6-Di-*tert*-butyl-pyridin (5–30 Äquivalente) mittels Schölly bei 630 nm in Dichlormethan.

Nr.	T / °C	$[E]_0$ / mol L^{-1}	$[Nu]_0$ / mol L^{-1}	U / %	k_2 / L mol^{-1} s^{-1}
BUT–K–72–1	19.9	3.62×10^{-5}	1.80×10^{-3}	80	2.43
BUT–K–72–2	19.9	4.36×10^{-5}	2.17×10^{-3}	84	2.15
BUT–K–72–3	19.9	4.20×10^{-5}	2.08×10^{-3}	81	2.53
BUT–K–72–4	19.9	3.67×10^{-5}	2.94×10^{-3}	84	2.04
BUT–K–72–5	19.9	4.19×10^{-5}	3.35×10^{-3}	78	2.05
BUT–K–72–6	19.9	4.01×10^{-5}	3.20×10^{-3}	78	2.32
BUT–K–72–7	20.0	4.04×10^{-5}	8.07×10^{-4}	82	2.22

$<k_2>(20\ ^oC) = (2.25 \pm 0.19)$ L mol^{-1} s^{-1}

Tabelle 8.20. Kinetische Messungen der Reaktion von $(mor)_2CH^+BF_4^-$ mit 1-Phenyl-1-(trimethylsiloxy)ethen (**44**) mittels Schölly bei 630 nm in Dichlormethan.

Nr.	T / °C	$[E]_0$ / mol L^{-1}	$[Nu]_0$ / mol L^{-1}	U / %	k_2 / L mol^{-1} s^{-1}
BUT–K–35	–19.0	4.07×10^{-5}	2.06×10^{-5}	84	3.34×10^{-1}
BUT–K–36	–9.7	4.63×10^{-5}	2.34×10^{-3}	75	6.62×10^{-1}
BUT–K–38	9.2	3.74×10^{-5}	1.89×10^{-3}	84	2.24
BUT–K–39	18.4	4.01×10^{-5}	4.21×10^{-4}	77	4.02
BUT–K–32	20.0	3.59×10^{-5}	1.95×10^{-3}	72	4.42



Eyring-Parameter:

$\Delta H^{\ddagger}$ = 38.630 ± 0.302 kJ mol^{-1}

$\Delta S^{\ddagger}$ = –100.740 ± 1.098 J mol^{-1} K^{-1}

r^2 = 0.9998

Arrhenius-Parameter:

E_a = 40.901 ± 0.316 kJ mol^{-1}

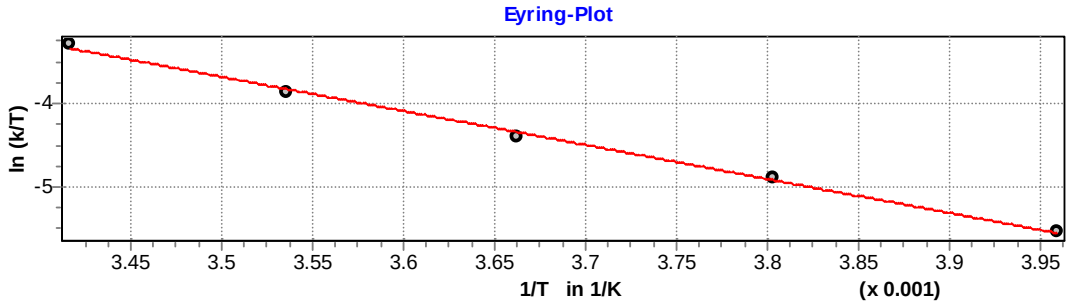
ln A = 18.256 ± 0.138

r^2 = 0.9998

k_2 (20 °C) = (4.36 ± 0.07) × 10^1 L mol^{-1} s^{-1}

Tabelle 8.21. Kinetische Messungen der Reaktion von $(mor)_2CH^+BF_4^-$ mit 1-(Trimethylsiloxy)cyclopenten (**45**) mittels Schölly bei 630 nm in Dichlormethan.

Nr.	T / °C	$[E]_0$ / mol L^{-1}	$[Nu]_0$ / mol L^{-1}	U / %	k_2 / L mol^{-1} s^{-1}
BUT–K–40–1	–20.6	3.78 × 10^{-5}	1.74 × 10^{-3}	78	1.00
BUT–K–40–2	–10.2	3.25 × 10^{-5}	1.50 × 10^{-3}	82	1.97
BUT–K–40–3	–0.1	3.27 × 10^{-5}	1.51 × 10^{-3}	81	3.39
BUT–K–40–4	9.7	3.89 × 10^{-5}	1.79 × 10^{-3}	76	5.86
BUT–K–34	19.6	3.86 × 10^{-5}	2.10 × 10^{-3}	85	1.09 × 10^1



Eyring-Parameter:

$\Delta H^{\ddagger}$ = 33.677 ± 0.995 kJ mol^{-1}

$\Delta S^{\ddagger}$ = –110.336 ± 3.661 J mol^{-1} K^{-1}

r^2 = 0.9974

Arrhenius-Parameter:

E_a = 35.934 ± 1.016 kJ mol^{-1}

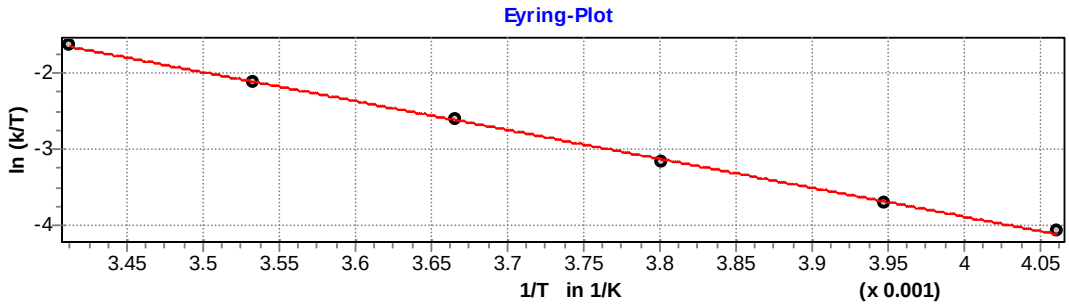
ln A = 17.095 ± 0.450

r^2 = 0.9976

k_2 (20 °C) = (1.05 ± 0.03) × 10^1 L mol^{-1} s^{-1}

Tabelle 8.22. Kinetische Messungen der Reaktion von $(mor)_2CH^+BF_4^-$ mit (2-Methylallyl)-tributylstannan (**46**) mittels Schölly bei 630 nm in Dichlormethan.

Nr.	T / °C	$[E]_0$ / mol L^{-1}	$[Nu]_0$ / mol L^{-1}	U / %	k_2 / L mol^{-1} s^{-1}
BUT–K–55–1	–26.9	3.87×10^{-5}	1.92×10^{-3}	76	4.18
BUT–K–55–2	–19.8	4.49×10^{-5}	2.24×10^{-3}	78	6.15
BUT–K–55–3	–10.1	2.90×10^{-5}	1.44×10^{-3}	89	1.10×10^{1}
BUT–K–55–4	–0.4	3.29×10^{-5}	1.64×10^{-3}	92	1.97×10^{1}
BUT–K–55–5	9.9	4.09×10^{-5}	2.04×10^{-3}	71	3.34×10^{1}
BUT–K–55–6	19.9	3.54×10^{-5}	1.76×10^{-3}	81	5.64×10^{1}



Eyring-Parameter:

$\Delta H^{\ddagger} = 31.379 \pm 0.506$ kJ mol^{-1}

$\Delta S^{\ddagger} = -104.382 \pm 1.894$ J mol^{-1} K^{-1}

$r^2 = 0.9990$

Arrhenius-Parameter:

$E_a = 33.607 \pm 0.528$ kJ mol^{-1}

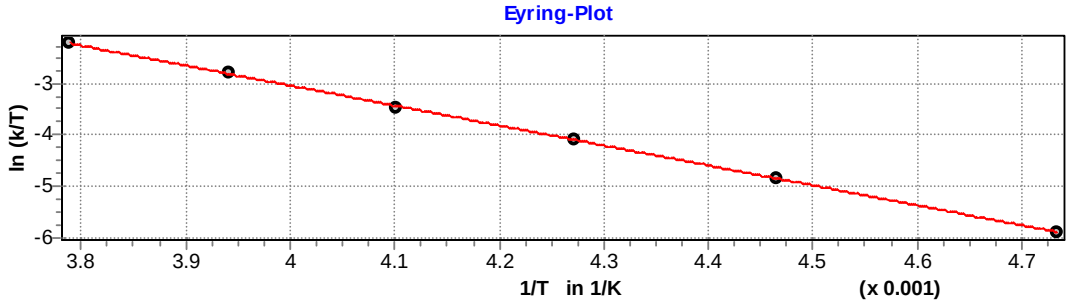
$\ln A = 17.799 \pm 0.238$

$r^2 = 0.9990$

k_2 (20 °C) = $(5.53 \pm 0.11) \times 10^{1}$ L mol^{-1} s^{-1}

Tabelle 8.23. Kinetische Messungen der Reaktion von $(mor)_2CH^+BF_4^-$ mit 1-Phenoxy-1-(trimethylsiloxy)ethen (**47**) mittels Schölly bei 630 nm in Dichlormethan.

Nr.	T / °C	$[E]_0$ / mol L^{-1}	$[Nu]_0$ / mol L^{-1}	U / %	k_2 / L mol^{-1} s^{-1}
BUT–K–46–1	–61.9	4.20×10^{-5}	2.11×10^{-3}	85	5.75×10^{-1}
BUT–K–46–2	–49.2	4.26×10^{-5}	2.15×10^{-3}	83	1.77
BUT–K–46–3	–39.1	5.14×10^{-5}	2.59×10^{-3}	77	3.88
BUT–K–46–4	–29.3	3.02×10^{-5}	1.52×10^{-3}	93	7.54
BUT–K–46–5	–19.4	4.28×10^{-5}	2.16×10^{-3}	82	1.53×10^{1}
BUT–K–46–6	–9.2	4.05×10^{-5}	2.04×10^{-3}	73	2.88×10^{1}



Eyring-Parameter:

$\Delta H^{\ddagger} = 32.346 \pm 0.232$ kJ mol^{-1}

$\Delta S^{\ddagger} = -93.501 \pm 0.980$ J mol^{-1} K^{-1}

$r^2 = 0.9998$

Arrhenius-Parameter:

$E_a = 34.305 \pm 0.240$ kJ mol^{-1}

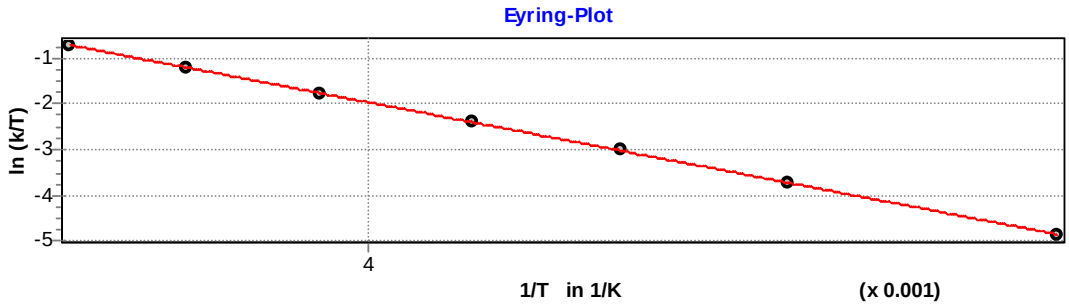
$\ln A = 18.979 \pm 0.122$

$r^2 = 0.9998$

k_2 (20 °C) = $(1.38 \pm 0.03) \times 10^2$ L mol^{-1} s^{-1}

Tabelle 8.24. Kinetische Messungen der Reaktion von $(mor)_2CH^+BF_4^-$ mit Danishefsky's Dien (**48**) mittels Schölly bei 630 nm in Dichlormethan.

Nr.	T / °C	$[E]_0$ / mol L^{-1}	$[Nu]_0$ / mol L^{-1}	U / %	k_2 / L mol^{-1} s^{-1}
BUT–K–42–4	–63.1	4.18×10^{-5}	2.11×10^{-3}	88	1.61
BUT–K–42–5	–49.1	2.91×10^{-5}	1.47×10^{-3}	88	5.28
BUT–K–42–6	–39.5	4.28×10^{-5}	2.16×10^{-3}	82	1.14
BUT–K–42–7	–30.2	4.01×10^{-5}	2.03×10^{-3}	86	2.25×10^{1}
BUT–K–42–1	–19.8	3.96×10^{-5}	2.00×10^{-3}	80	4.30×10^{1}
BUT–K–42–2	–10.0	3.80×10^{-5}	1.92×10^{-3}	88	7.81×10^{1}
BUT–K–42–3	–0.7	4.13×10^{-5}	2.09×10^{-3}	68	1.29×10^{2}



Eyring-Parameter:

$\Delta H^{\ddagger} = 31.540 \pm 0.195$ kJ mol^{-1}

$\Delta S^{\ddagger} = -87.805 \pm 0.814$ J mol^{-1} K^{-1}

$r^2 = 0.9998$

Arrhenius-Parameter:

$E_a = 33.525 \pm 0.172$ kJ mol^{-1}

$\ln A = 19.679 \pm 0.086$

$r^2 = 0.9999$

k_2 (20 °C) = $(3.81 \pm 0.07) \times 10^2$ L mol^{-1} s^{-1}

Tabelle 8.25. Kinetische Messungen der Reaktion von $(mor)_2CH^+BF_4^-$ mit Tributylphosphit (**49**) mittels Stopped-flow bei 620 nm in Dichlormethan bei 20 °C.

Nr.	$[E]_0$ / mol L^{-1}	$[Nu]_0$ / mol L^{-1}	$k_{1\psi}$ / s^{-1}	k_2 / L mol^{-1} s^{-1}
BUT–K–45–4	2.49×10^{-6}	2.52×10^{-5}	4.60×10^{-2}	1.83×10^{3}
BUT–K–45–2	2.49×10^{-6}	5.05×10^{-5}	9.30×10^{-2}	1.84×10^{3}
BUT–K–45–3	2.49×10^{-6}	7.57×10^{-5}	1.42×10^{-1}	1.88×10^{3}
BUT–K–45–1	2.49×10^{-6}	1.00×10^{-4}	1.88×10^{-1}	1.88×10^{3}

$\langle k_2 \rangle$(20 °C) = $(1.86 \pm 0.02) \times 10^3$ L mol^{-1} s^{-1}

Tabelle 8.26. Kinetische Messungen der Reaktion von $(mor)_2CH^+BF_4^-$ mit (5,6-Dihydro-4*H*-pyran-2-yloxy)trimethylsilan (**50**) mittels Stopped-flow bei 620 nm in Dichlormethan bei 20 °C.

Nr.	$[E]_0$ / mol L^{-1}	$[Nu]_0$ / mol L^{-1}	$k_{1\psi}$ / s^{-1}	k_2 / L mol^{-1} s^{-1}
BUT–K–80–4	1.25×10^{-5}	2.55×10^{-4}	5.45	2.14×10^{4}
BUT–K–80–3	1.25×10^{-5}	5.09×10^{-4}	1.17×10^{1}	2.30×10^{4}
BUT–K–80–2	1.25×10^{-5}	7.64×10^{-4}	1.88×10^{1}	2.46×10^{4}
BUT–K–80–1	1.25×10^{-5}	1.02×10^{-3}	2.25×10^{1}	2.21×10^{4}

$\langle k_2 \rangle$(20 °C) = $(2.28 \pm 0.12) \times 10^4$ L mol^{-1} s^{-1}

Tabelle 8.27. Kinetische Messungen der Reaktion von $(mor)_2CH^+BF_4^-$ mit (4,5-Dihydrofuran-2-yloxy)-trimethylsilan (**51**) mittels Stopped-flow bei 620 nm in Dichlormethan bei 20 °C.

Nr.	$[E]_0$ / mol L^{-1}	$[Nu]_0$ / mol L^{-1}	$k_{1\psi}$ / s^{-1}	k_2 / L mol^{-1} s^{-1}
BUT–K–57–3	2.50×10^{-6}	2.49×10^{-5}	2.18	8.76×10^{4}
BUT–K–57–2	2.50×10^{-6}	7.47×10^{-5}	6.48	8.68×10^{4}
BUT–K–57–1	2.50×10^{-6}	9.96×10^{-5}	8.31	8.34×10^{4}

$\langle k_2 \rangle$(20 °C) = $(8.59 \pm 0.18) \times 10^4$ L mol^{-1} s^{-1}

Tabelle 8.28. Kinetische Messungen der Reaktion von $(mor)_2CH^+BF_4^-$ mit Triphenylphosphan (**52**) mittels Stopped-flow bei 620 nm in Dichlormethan bei 20 °C.

Nr.	$[E]_0$ / mol L^{-1}	$[Nu]_0$ / mol L^{-1}	$k_{1\psi}$ / s^{-1}	k_2 / L mol^{-1} s^{-1}
BUT–K–47–4	2.49×10^{-6}	2.49×10^{-5}	1.03×10^{1}	4.14×10^{5}
BUT–K–47–3	2.49×10^{-6}	5.07×10^{-5}	2.17×10^{1}	4.28×10^{5}
BUT–K–47–2	2.49×10^{-6}	7.56×10^{-5}	3.23×10^{1}	4.27×10^{5}
BUT–K–47–1	2.49×10^{-6}	1.00×10^{-4}	4.27×10^{1}	4.27×10^{5}

$<k_2>(20\ ^oC) = (4.24 \pm 0.06) \times 10^5$ L mol^{-1} s^{-1}

8.2.3.5 Kinetische Messungen mit $(dmm)_2CH^+OTf^-$

Vor den kinetischen Messungen wurde aus dem Trimethylsiloxy-geschützten Benzhydrylkationenvorläufer **39** und TMSOTf das entsprechende Benzhydrylkation erzeugt.

Tabelle 8.29. Kinetische Messungen der Reaktion von $(dmm)_2CH^+OTf^-$ und NEt_3 mit (2-Methylallyl)trimethylsilan (**40**) mittels J&M bei 635 nm in Dichlormethan.

Nr.	[**39**]$_0$ / mol L^{-1}	$[TMSOTf]_0$ / mol L^{-1}	$[NEt_3]_0$ / mol L^{-1}	$[Nu]_0$ / mol L^{-1}
BUT–K–85–1	3.38×10^{-5}	3.36×10^{-4}	3.96×10^{-4}	1.86×10^{-3}
BUT–K–89–2	5.28×10^{-5}	5.71×10^{-4}	5.83×10^{-4}	4.20×10^{-3}
BUT–K–89–5	3.11×10^{-5}	3.54×10^{-4}	3.16×10^{-4}	2.48×10^{-3}

Nr.	T / °C	U / %	k_2 / L mol^{-1} s^{-1}
BUT–K–85–1	20.0	47	9.78×10^{-2}
BUT–K–89–2	19.9	77	8.89×10^{-2}
BUT–K–89–5	19.9	56	8.28×10^{-2}

$<k_2>(20\ ^oC) = (8.98 \pm 0.75) \times 10^{-2}$ L mol^{-1} s^{-1}

Tabelle 8.30. Kinetische Messungen der Reaktion von $(dmm)_2CH^+OTf^-$ und NEt_3 mit 1-(Trimethylsiloxy)cyclohexen (**41**) mittels J&M bei 635 nm in Dichlormethan.

Nr.	$[\mathbf{39}]_0$ / mol L^{-1}	$[TMSOTf]_0$ / mol L^{-1}	$[NEt_3]_0$ / mol L^{-1}	$[Nu]_0$ / mol L^{-1}
BUT–K–88–1	3.34×10^{-5}	3.36×10^{-4}	3.02×10^{-4}	1.67×10^{-3}
BUT–K–88–2	3.41×10^{-5}	1.75×10^{-4}	1.46×10^{-4}	1.71×10^{-3}
BUT–K–88–3	2.95×10^{-5}	2.98×10^{-4}	2.68×10^{-4}	2.35×10^{-3}

Nr.	T / °C	U / %	k_2 / L mol^{-1} s^{-1}
BUT–K–88–1	20.0	82	6.79×10^{-1}
BUT–K–88–2	20.0	21	5.62×10^{-1}
BUT–K–88–3	20.0	78	6.39×10^{-1}

$\langle k_2 \rangle (20\ ^oC) = (6.26 \pm 0.59) \times 10^{-1}$ L mol^{-1} s^{-1}

Tabelle 8.31. Kinetische Messungen der Reaktion von $(dmm)_2CH^+OTf^-$ und NEt_3 mit 1-(Trimethylsiloxy)cyclopenten (**45**) mittels J&M bei 635 nm in Dichlormethan.

Nr.	$[\mathbf{39}]_0$ / mol L^{-1}	$[TMSOTf]_0$ / mol L^{-1}	$[NEt_3]_0$ / mol L^{-1}	$[Nu]_0$ / mol L^{-1}
BUT–K–87–1–1	3.39×10^{-5}	3.40×10^{-4}	2.96×10^{-4}	1.71×10^{-3}
BUT–K–87–3	3.32×10^{-5}	3.33×10^{-4}	2.81×10^{-4}	1.67×10^{-3}
BUT–K–87–4	3.12×10^{-5}	3.12×10^{-4}	2.55×10^{-4}	2.47×10^{-3}

Nr.	T / °C	U / %	k_2 / L mol^{-1} s^{-1}
BUT–K–87–1–1	20.0	89	1.06×10^{1}
BUT–K–87–3	20.0	87	1.01×10^{1}
BUT–K–87–4	20.0	73	9.97

$\langle k_2 \rangle (20\ ^oC) = (1.02 \pm 0.03) \times 10^{1}$ L mol^{-1} s^{-1}

8.2.3.6 Kinetische Messungen mit $(dmd)_2CH^+OTf^-$

Vor den kinetischen Messungen wurde aus dem Trimethylsiloxy-geschützten Benzhydryl-kationenvorläufer **57** und TMSOTf das entsprechende Benzhydrylkation erzeugt.

Tabelle 8.32. Kinetische Messungen der Reaktion von $(dmd)_2CH^+OTf^-$ und NEt_3 mit (2-Methylallyl)trimethylsilan (**40**) mittels J&M bei 680 nm in Dichlormethan.

Nr.	$[\mathbf{57}]_0$ / mol L^{-1}	$[TMSOTf]_0$ / mol L^{-1}	$[NEt_3]_0$ / mol L^{-1}	$[Nu]_0$ / mol L^{-1}
BUT–K–92–2	6.61×10^{-5}	6.59×10^{-4}	4.96×10^{-4}	1.98×10^{-3}
BUT–K–92–3	6.88×10^{-5}	6.86×10^{-4}	4.65×10^{-4}	2.07×10^{-3}
BUT–K–92–4	6.59×10^{-5}	6.57×10^{-4}	5.49×10^{-4}	5.16×10^{-3}

Nr.	T / °C	U / %	k_2 / L mol^{-1} s^{-1}
BUT–K–92–2	19.9	28	5.62
BUT–K–92–3	20.0	63	5.51
BUT–K–92–4	19.9	73	5.34

$\langle k_2 \rangle$(20 °C) = (5.49 ± 0.14) L mol^{-1} s^{-1}

Tabelle 8.33. Kinetische Messungen der Reaktion von $(dmd)_2CH^+OTf^-$ und NEt_3 mit 1-(Trimethylsiloxy)cyclohexen (**41**) mittels J&M bei 680 nm in Dichlormethan.

Nr.	$[\mathbf{57}]_0$ / mol L^{-1}	$[TMSOTf]_0$ / mol L^{-1}	$[NEt_3]_0$ / mol L^{-1}	$[Nu]_0$ / mol L^{-1}
BUT–K–91–3	6.43×10^{-5}	6.46×10^{-4}	5.53×10^{-4}	3.21×10^{-3}
BUT–K–91–4	6.76×10^{-5}	6.78×10^{-4}	5.40×10^{-4}	3.37×10^{-3}
BUT–K–91–5	6.58×10^{-5}	6.61×10^{-4}	5.24×10^{-4}	1.97×10^{-3}
BUT–K–91–7	6.98×10^{-5}	7.01×10^{-4}	5.56×10^{-4}	1.40×10^{-3}

Nr.	T / °C	U / %	k_2 / L mol^{-1} s^{-1}
BUT–K–91–3	20.0	82	4.59×10^{1}
BUT–K–91–4	19.9	35	4.26×10^{1}
BUT–K–91–5	20.0	51	4.54×10^{1}
BUT–K–91–7	19.9	84	4.48×10^{1}

$\langle k_2 \rangle$(20 °C) = (4.46 ± 0.18) × 10^1 L mol^{-1} s^{-1}

8.3 Diazoverbindungen

8.3.1 Synthese der Diazoverbindungen

*Diazomethan (**60a**)*

Diazomethan wird in Form einer Dichlormethan-Lsg. oder gasförmig verwendet. Die Lösung findet Verwendung bei kinetischen Experimenten. Gasförmiges Diazomethan (**60a**) wird bei den präparativen Umsetzungen verwendet.

Darstellung des gasförmigen Diazomethan (**60a**):

640 mg (2.99 mmol) *N*-Methyl-*N*-nitrosotoluolsulfonamid (**61**) werden in 30 mL Dichlormethan gelöst und innerhalb von 10 min zu einer 55 °C warmen Lösung von 500 mg (8.91 mmol) KOH in 40 mL *n*-Butanol getropft. Das dabei siedende Dichlormethan wird mit Hilfe eines Kühlers zurückgehalten. Das Diazomethan (**60a**) entweicht aus dem Kühler und kann dadurch sehr rein in Reaktionslösungen eingeleitet werden.

Darstellung als Lösung:

2.28 g (10.6 mmol) *N*-Methyl-*N*-nitrosotoluolsulfonamid (**61**) werden in 50 mL Dichlormethan gelöst und innerhalb von 30 min zu 60 mL einer 40 proz. Lösung von KOH in *n*-Butanol getropft. Das gebildete Diazomethan wird zusammen mit dem Dichlormethan über eine Vigreux-Kolonne abdestilliert und bei 5 °C im Dunkeln aufbewahrt.

Konzentrationsbestimmung der Diazomethanlösung:[69]

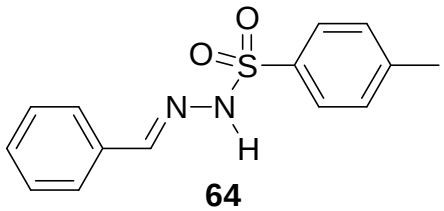
100–300 µL der Diazomethan-Dichlormethan-Lsg. werden in einem Erlenmeyerkolben mit 1.00 mL einer wässrigen Benzoesäure-Lsg. ($c = 0.2299$ mol L^{-1}) zur Reaktion gebracht. Nach 5 min wird mit Phenophthalein versetzt und die nicht verbrauchte Benzoesäure mit 0.01 N NaOH (kommerziell erhältliche Titrisol-Lsg.) titriert. Es wird täglich eine Dreifachbestimmung der Lösung durchgeführt.

*Benzaldehyd-p-toluolsulfonylhydrazon (**64**)*

(BUT–111–1)

14.2 g (134 mmol) Benzaldehyd (**62**) und 25.0 g (134 mmol) *p*-Toluolsulfonsäurehydrazid (**63**) werden in 140 mL Ethanol gelöst und 40 min zum Rückfluss erhitzt. Die heiße Lösung wird filtriert und über Nacht zur Kristallisation gebracht. Man erhält 20.9 g (57 %) **64** in Form farbloser Kristalle mit einem Schmp. von 129–131 °C (Lit.[196]: Schmp. 127–128 °C, Lit.[70]: 92 %, Schmp. 155–158 °C). ^{1}H NMR ($CDCl_3$, 75 MHz): δ = 2.38 (s, 3 H), 7.27–7.36

(m, 5 H), 7.50–7.60 (m, 2 H), 7.79 (s, 1 H, CH=N), 7.88 (d, *J* = 8.3 Hz, 2 H), 8.35 (br. s, 1 H, NH); ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 75 MHz): δ = 21.55 (q), 127.39 (d), 127.92 (d), 128.60 (d), 129.69 (d), 130.42 (d), 133.13 (s), 135.23 (s), 144.26 (s), 148.09 (d, CH=N); $C_{14}H_{14}N_2O_2S$ (274.34): Ber. C 61.29, H 5.41, N 10.21, S 11.69, Gef. C 60.91, H 5.12, N 10.16, S 11.72.

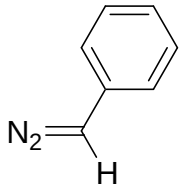


64

*Phenyldiazomethan (**60b**)*

(BUT–152–3)

10.0 g (36.5 mmol) Benzaldehyd-*p*-toluolsulfonylhydrazon (**64**) werden in 130 mL Pyridin gelöst und mit 2.48 g (36.5 mmol) Natriumethanolat versetzt. Es entsteht eine Suspension, die sich nicht mehr rühren lässt. Es wird für 1 h auf 65 °C erwärmt, wobei Rotfärbung eintritt. Die Reaktionslösung wird auf 200 mL Eiswasser gegossen und mit 50 mL *n*-Pentan versetzt. Die Phasen werden getrennt und die wässrige Phase zweimal mit je 50 mL *n*-Pentan extrahiert. Die vereinten organischen Phasen werden zweimal mit je 50 mL 1 N NaOH und sechsmal mit je 100 mL Wasser gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und eingeengt. Durch eine zügige Kugelrohrdestillation bis 120 °C Ofentemperatur erhält man 2.37 g (55%) **60b** als rotes Öl (Lit.[70]: 65-70 %). ^{1}H NMR ($CDCl_3$, 75 MHz): δ = 4.89 (s, 1 H, CH=N_2), 6.82–6.92 (m, 2 H), 6.98–7.08 (m, 1 H), 7.22–7.31 (m, 2 H); ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 75 MHz): δ = 47.11 (d, CH=N_2), 121.28 (d), 123.83 (d), 129.03 (d), 130.42 (s).



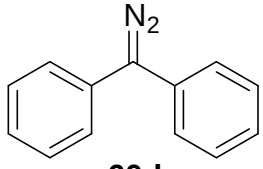
60b

*Diphenyldiazomethan (**60d**)*

(WER–5)

Es werden 5.00 g (25.5 mmol) Benzophenonhydrazon (**65**) in 100 mL *n*-Pentan vorgelegt. Unter Rühren werden 5.52 g (25.5 mmol) gelbes Quecksilberoxid zugegeben. Die orangebraune Suspension färbt sich im Reaktionsverlauf rotviolett, und ein grauer Niederschlag tritt auf. Nach 3 h wird das Gemisch filtriert und das Lösungsmittel destillativ

entfernt. Es verbleiben 4.90 g (99 %) **60d** als rotviolette Flüssigkeit, welche bei –25 °C erstarrt (Lit.[71]: 89-96 %). ^{1}H NMR ($CDCl_3$, 300 MHz): δ = 7.15–7.42 (m, 10 H); ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 75.5 MHz): δ = 125.17 (d), 129.10 (d), 126.00 (d), 129.55 (s). Das Signal für $C=N_2$ konnte nicht detektiert werden (Lit.[83]: δ ($C=N_2$) = 62.28); IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2609, 3020, 2040, 1597, 1496, 1449, 1315, 1262, 1190, 1088, 1030, 935, 757, 696, 652 cm^{-1}; $C_{13}H_{10}N_2$ (194.2): Ber. C 80.39, H 5.19, N 14.42, Gef. C 80.59, H 5.20, N 14.19.



60d

*p-Toluolsulfonsäureazid (**68**)*

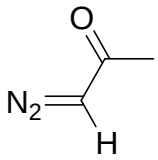
(BUT–113)

50.0 g (262 mmol) *p*-Toluolsulfonsäurechlorid (**67**) werden in 90 mL Aceton gelöst und mit einer Lösung aus 18.8 g (289 mmol) Natriumazid in 60 mL Wasser versetzt. Die Zutropfgeschwidigkeit der Natriumazid-Wasser-Lsg. wird so eingestellt, dass die Reaktionslösung 25 °C nicht übersteigt. Danach wird die Reaktionslösung dreimal mit je 100 mL Diethylether extrahiert. Die vereinten organischen Phasen werden fünfmal mit je 100 mL Wasser gewaschen, über $MgSO_4$ getrocknet und eingeengt. Man erhält 41.3 g (79%) **68** als farbloses Öl (Lit.[73]: 86 %).

*Diazoaceton (**60f**)*

(BUT–116)

Analog der Darstellung der Diazomethan-Dichlormethan-Lsg. werden 192 mL (67.0 mmol) einer 0.35 M Diazomethan-Et_2O-Lsg. hergestellt. Unter Eiskühlung werden zu dieser Lösung 2.40 mL (34 mmol) Acetylchlorid während 1 h zugetropft. Man lässt 14 h im Dunkeln bei Raumtemp. stehen und engt die Lösung ein. Destillation über eine Vigreux-Kolonne liefert 1.22 g (43 %) **60f** als gelbes Öl mit einem Sdp. von 50 °C / 30 mbar (Lit.[72]: 49 °C /13 Torr). ^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ = 2.10 (s, 3 H), 5.44 (s, 1 H, $CH=N_2$); ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$): δ = 27.12 (q), 54.59 (d, $CH=N_2$), 191.92 (s); IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3093, 2609, 2463, 2242, 2108, 1644, 1371, 1185, 974 cm^{-1}; MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 84 (29) [M^+], 31 (100); UV/Vis (Dichlormethan): λ_{max} (log ε) = 246 nm (3.94).

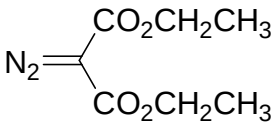


60f

*Diazomalonsäurediethylester (**60g**)*

(BUT–122–2)

Es werden 16.4 g (102 mmol) Malonsäurediethylester und 14.5 mL (104 mmol) Triethylamin in 180 mL Acetonitril gelöst. Bei Raumtemp. wird eine Lösung aus 20.6 g (104 mmol) *p*-Toluolsulfonsäureazid (**68**) in 20 mL Acetonitril während 30 min zugetropft. Nach Rühren über Nacht bei Raumtemp. wird mit 200 mL Diethylether versetzt und die organische Phase mit einer Lösung aus 6.40 g KOH in 200 mL Wasser ausgeschüttelt. Die wässrige Phase wird mit 3.00 g NaCl versetzt und zweimal mit je 50 mL Diethylether extrahiert. Die vereinten organischen Phasen werden über Na_2SO_4 getrocknet und eingeengt. Destillation liefert 10.7 g (56 %) **60g** als gelbes Öl mit einem Sdp. von 66 °C / 0.2 mbar (Lit.[74]: 95%). ^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.32 (t, *J* = 7.1 Hz, 6 H, $CO_2CH_2C\mathit{H}_3$), 4.31 (q, *J* = 7.1 Hz, 4 H, $CO_2C\mathit{H}_2$); ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$): δ = 14.08 (q, $CO_2CH_2\mathit{C}H_3$), 61.34 (t, $CO_2\mathit{C}H_2$), 65.15 (s, C=N_2), 160.79 (s); IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2985, 2940, 2684, 2447, 2390, 2141, 1761, 1737, 1692, 1372, 1270, 1095, 762 cm^{-1} (Lit.[74]: 2137, 1764, 1739, 1692 cm^{-1}); MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 186 (99) [M$^+$], 141 (100), 69 (83); $C_7H_{10}N_2O_4$ (186.17): Ber. C 45.16, H 5.41, N 15.05, Gef. C 45.16, H 5.43, N 15.16.



60g

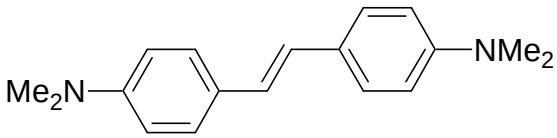
8.3.2 Präparative Umsetzungen der Diazoverbindungen mit Benzhydrylkationen

8.3.2.1 Synthese von 70-dma durch McMurry-Reaktion

*E-1,2-Bis(4-dimethylaminophenyl)ethen (**70-dma**)*

(SLI–Infobase)

McMurry-Reaktion:[81] Zu einer Suspension von 10.0 g (153 mmol) Zink und 3.50 g (23.5 mmol) 4-(Dimethylamino)benzaldehyd in 50 mL Tetrahydrofuran werden während 30 min 4.15 mL (38.2 mmol) Titantetrachlorid tropfenweise zugegeben. Nach zweistündigem Rühren unter Rückfluss wird die Reaktionslösung langsam auf eine Lösung von 15.0 g K_2CO_3 in 150 mL Eiswasser gegeben. Die Phasen werden getrennt und die wässrige Phase wird zweimal mit je 30 mL Diethylether extrahiert. Die vereinten organischen Phasen werden über Na_2SO_4 getrocknet, filtriert, und vom Lösungsmittel i. Vak. befreit. Umkristallisation aus Acetonitril liefert 450 mg (7 %) **70-dma** als gelbe Kristalle mit einem Schmp. 258–260 °C (Lit.[82]: Schmp. 253–254 °C, Lit.[80]: Schmp. 260 °C). ^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ = 2.97 (s, 12 H), 6.74 (AA'BB' System mit J_{AB} = 8.1 Hz, 4 H), 6.86 (s, 2 H), 7.38 (AA'BB' System mit J_{AB} = 8.7 Hz, 4 H); ^{13}C NMR (75.5 MHz, $CDCl_3$): δ = 40.59 (q), 112.67 (d), 124.75 (d), 126.85 (s), 126.97 (d), 149.61 (s); IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2920, 2801, 1611, 1522, 1360, 1186, 817 cm^{-1}; MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 268 (2), 267 (19), 266 (100) [M^+], 251 (23), 236 (16), 132 (11).



70-dma

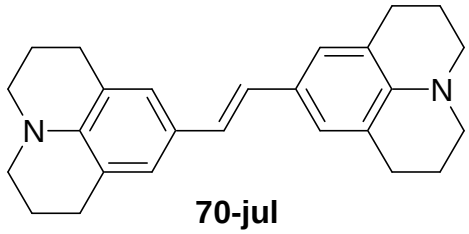
8.3.2.2 Präparative Umsetzungen mit Diazomethan (60a)

*E-1,2-Bis(julolidin-9-yl)ethen (**70-jul**)*

(SLI–30–IV–321)

In eine Lösung von 502 mg (1.00 mmol) $(jul)_2CH^+PF_6^-$ und 1.13 g (5.00 mmol) Benzyltriethylammoniumchlorid in 25 mL Dichlormethan wird bei Raumtemp. gasförmiges Diazomethan (**60a**) eingeleitet bis die blaue Farbe des Benzhydrylkations verschwunden ist. Danach werden 20 mL 2 M NH_3 zugesetzt, die Phasen getrennt und die wässrige Phase zweimal mit je 15 mL Dichlormethan extrahiert. Die organischen Phasen werden vereint, über Na_2SO_4

getrocknet und eingeengt. Das Rohprodukt wird mit 50 mL *n*-Pentan 20 min verrührt. Nach Filtration liefert die Kristallisation des verbliebenen Filtrats 95 mg (26 %) **70-jul** als schwach grünes Pulver mit einem Schmp. von 233–235 °C (Lit.[81]: Schmp. 238 °C, Lit.[82]: Schmp. 221–223 °C). ^{1}H NMR (d_6-Benzol, 300 MHz): δ = 1.68–1.76 (m, 8 H), 2.62 (t, *J* = 6.5 Hz, 8 H), 2.80 (t, *J* = 5.7 Hz, 8 H), 7.08 (s, 2 H), 7.09 (s, 4 H); ^{13}C NMR (d_6-Benzol, 75.5 MHz): δ = 22.62 (t), 28.10 (t), 50.22 (t), 121.58 (s), 125.08 (d), 125.61 (d), 127.14 (s), 142.26 (s); IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2938, 2835, 1607, 1500, 1308, 1161, 952 cm^{-1}; MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 372 (4), 371 (27), 370 (100) [M$^+$], 185 (11).

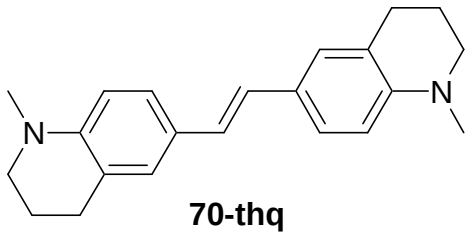


70-jul

*E-1,2-Bis(N-methyl-1,2,3,4-tetrahydroquinolin-6-yl)ethen (**70-thq**)*

(BUT–Finale–7–6)

In eine Lösung von 390 mg (1.00 mmol) $(thq)_2CH^+PF_6^-$ und 1.13 g (5.00 mmol) Benzyltriethylammoniumchlorid in 60 mL 1,2-Dichlorethan wird bei 0 °C gasförmiges Diazomethan (**60a**) eingeleitet, bis die blaue Farbe des Benzhydrlkations verschwunden ist. Danach werden 30 mL 2 M NH_3 zugesetzt, die Phasen getrennt und die organische Phase zweimal mit je 30 mL Wasser gewaschen. Die organische Phase wird über Na_2SO_4 getrocknet und eingeengt. Das Rohprodukt wird mit 50 mL Diethylether für 30 min verrührt. Nach Filtration liefert die Kristallisation des verbliebenen Filtrats 180 mg (57 %) **70-thq** in Form gelber Kristalle mit einem Schmp. von 154–156 °C (Lit.[82]: Schmp. 151–152.5 °C). ^{1}H NMR (d_6-Benzol, 300 MHz): δ = 1.74–1.82 (m, 4 H), 2.66 (s, 6 H), 2.70 (d, *J* = 6.6 Hz, 4 H), 2.92 (d, *J* = 5.7 Hz, 4 H), 6.66 (d, *J* = 8.4 Hz, 2 H), 7.26 (s, 2 H), 7.36 (br. s, 2 H), 7.50 (dd, *J* = 8.4 Hz, 1.9 Hz, 2 H); ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 75.5 MHz): δ = 22.49 (t), 27.86 (t), 39.12 (q), 51.33 (t), 111.01 (d), 122.83 (s), 124.44 (d), 125.22 (d), 126.37 (d), 126.61 (s), 145.77 (s); IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3016, 2946, 2812, 1612, 1517, 1316, 1210, 802 cm^{-1}; MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 320 (2), 319 (21), 318 (100) [M$^+$], 159 (8).

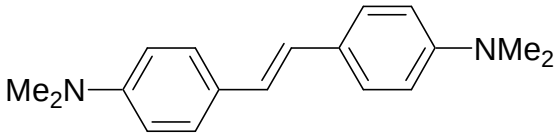


70-thq

*E-1,2-Bis(4-dimethylaminophenyl)ethen (**70-dma**)*

(SLI–34–IV–392)

Zu einer Lösung von 340 mg (1.00 mmol) $(dma)_2CH^+PF_6^-$ und 1.13 g (5.00 mmol) Benzyltriethylammoniumchlorid in 80 mL 1,2-Dichlorethan wird bei Raumtemp. gasförmiges Diazomethan (**60a**) eingeleitet bis die blaue Farbe des Benzhydrlkations verschwunden ist. Danach werden 20 mL 2 M NH_3 zugesetzt, die Phasen getrennt und die wässrige Phase zweimal mit je 15 mL Dichlormethan extrahiert. Die organischen Phasen werden vereint, über Na_2SO_4 getrocknet und eingeengt. Das Rohprodukt wird mit 50 mL Aceton 30 min verrührt und filtriert und liefert. Man erhält 85 mg (32 %) **70-dma** als gelbes Pulver mit einem Schmp. von 258–260 °C (Lit.[82]: Schmp. 253–254 °C, Lit.[80]: Schmp. 260 °C). ^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ = 2.97 (s, 12 H), 6.73 (AA'BB'-System mit J_{AB} = 8.4 Hz, 4 H), 6.86 (s, 2 H), 7.38 (AA'BB'-System mit J_{AB} = 8.8 Hz, 4 H); ^{13}C NMR (75.5 MHz, $CDCl_3$): δ = 40.69 (q), 112.77 (d), 124.82 (d), 127.00 (d), 149.47 (s). Peak bei 126.85 (s) nicht detektierbar (siehe oben bei der McMurry-Reaction); IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3015, 2905, 2806, 1611, 1523, 1359, 1185, 817 cm^{-1}; MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 268 (2), 267 (19), 266 (100) [M^+], 251 (24), 236 (17), 132 (12).



70-dma

8.3.2.3 Präparative Umsetzungen mit Trimethylsilyldiazomethan (60c)

*E-1,2-Bis(4-dimethylaminophenyl)ethen (**70-dma**)*

(SLI–57–284)

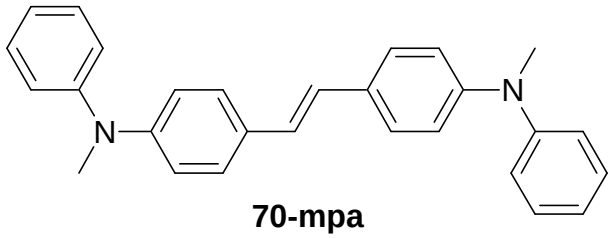
70-dma wird auch erhalten durch die Reaktion einer Lösung von 201 mg (0.50 mmol) $(dma)_2CH^+OTf^-$ und 560 mg (2.50 mmol) Benzyltriethylammoniumchlorid in 50 mL Dichlormethan mit 290 µL (0.5 mmol) einer 2 M Lösung von Trimethylsilyldiazomethan

(**60c**) in *n*-Hexan bei 0 °C. Aufarbeitung und Isolierung analog der vorher beschriebenen Reaktion liefert 80 mg (60 %) **70-dma** als gelbes Pulver. (Spektroskopische Daten analog dem vorherigen Versuch SLI-34-IV-392).

*E-1,2-Bis[4-(methylphenylamino)phenyl]ethen (**70-mpa**)*

(BUT–117–5)

Zuerst wird eine Lösung aus 400 mg (0.86 mmol) $(mpa)_2CH^+BF_4^-$ und 1.00 g (4.31 mmol) Benzyltriethylammoniumchlorid in 40 mL Dichlormethan und 2 mL Acetonitril hergestellt und auf 0 °C gekühlt. Dazu tropft man 380 µL (0.78 mmol) einer 2 M Lösung von Trimethylsilyldiazomethan (**60c**) in *n*-Hexan und rührt für 5 min. Nach Zugabe von 10 mL Wasser und 20 mL 2 M NH_3 werden die Phasen getrennt und die wässrige Phase zweimal mit je 15 mL Dichlormethan extrahiert. Die organischen Phasen werden vereint, über Na_2SO_4 getrocknet und eingeengt. Das Rohprodukt wird mit 50 mL *n*-Pentan 30 min verrührt. Filtration und Kristallisation des verbliebenen Filtrats liefert 120 mg (36 %) **70-mpa** als ein schwach gelbes Pulver. ^{1}H NMR (d_6-Benzol, 300 MHz): δ = 3.13 (s, 6 H), 6.95–7.08 (m, 12 H), 7.22–7.25 (m, 4 H), 7.39–7.42 (m, 4 H); ^{13}C NMR (d_6-Benzol, 75.5 MHz): δ = 40.08 (q), 119.97 (d), 121.63 (d), 122.10 (d), 126.44 (d), 127.46 (d), 129.50 (d), 130.94 (s), 148.51 (s), 149.22 (s); MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 392 (7), 391 (49), 390 (100) [M^+], 195 (23).



70-mpa

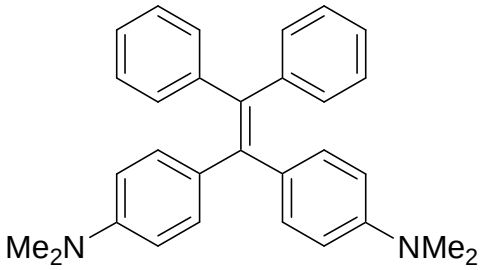
8.3.2.4 Präparative Umsetzung mit Diphenyldiazomethan (60d)

*1,1-Bis(4-dimethylaminophenyl)-2,2-diphenylethen (**71d-dma**)*

(SLI–55–277)

Eine Lösung von 201 mg (0.50 mmol) $(dma)_2CH^+OTf^-$ und 116 mg (0.59 mmol) Diphenyldiazomethan (**60d**) in 25 mL Dichloromethan werden 18 h bei Raumtemp. gerührt. Danach werden 20 mL 2 M NH_3 zugesetzt, die Phasen getrennt und die wässrige Phase zweimal mit je 15 mL Dichlormethan extrahiert. Die organischen Phasen werden vereint, über Na_2SO_4 getrocknet und eingeengt. Das Rohprodukt wird mit 15 mL Diethylether unter

Rückfluss für 30 min verrührt. Nach Filtration wird die verbliebene Lösung einrotiert. Der daraus resultierende Feststoff wird mit 15 mL *n*-Pentan für 20 min verrührt und die anschließende Filtration liefert 90 mg (43 %) **71d-dma** als gelben Feststoff mit einem Schmp. von 208–211 °C (Lit.[197]: 212 °C); ^{1}H NMR ($CDCl_3$, 300 MHz): δ = 2.89 (s, 12 H), 6.47 (AA'BB'-System mit J_{AB} = 8.8 Hz, 4 H), 6.90 (AA'BB'-System mit J_{AB} = 8.8 Hz, 4 H), 7.03–7.12 (m, 10 H); ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 75.5 MHz): δ = 40.57 (q), 111.56/111.82 (2 d), 125.53/125.76 (2 d), 127.55 (d), 131.52 (d), 132.38/132.54 (2 d), 137.10 (s), 139.15 (s), 141.05 (s), 145.17 (s), 148.53 (s); MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 420 (5), 419 (33), 418 (100) [M^+], 209 (6).



71d-dma

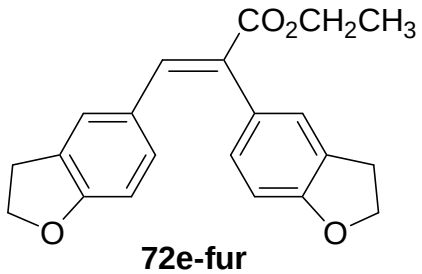
8.3.2.5 Präparative Umsetzung mit Diazoessigsäureethylester (60e)

*E-2,3-Bis(2,3-dihydrobenzofuran-5-yl)propensäureethylester (**72e-fur**)*

(BUT–134–4–2)

Zu einer Lösung von 500 mg (1.47 mmol) Bis(2,3-dihydrobenzofuran-5-yl)-trimethylsiloxy-methan (**6**) in 30 mL Dichlormethan gibt man bei –40 °C 290 µL (1.62 mmol) TMSOTf und anschließend tropfenweise eine Lösung aus 180 µL (1.62 mmol) Diazoessigsäureethylester **60e** in 10 mL Dichlormethan. Nach 5 min versetzt man bei –40 °C mit 20 mL 2 M NH_3, trennt die Phasen und extrahiert die wässrige Phase einmal mit 10 mL Dichlormethan. Die organischen Phasen werden vereint, über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Säulenchromatographie an Kieselgel mit *n*-Hexan:Diethylether (1:1) liefert 150 mg (31 %) **72e-fur** als farblosen Feststoff mit Schmp. 119–121 °C. ^{1}H NMR ($CDCl_3$, 300 MHz): δ = 1.29 (t, *J* = 7.1 Hz, 3 H, $CO_2CH_2C\mathit{H}_3$), 3.06, 3.21 (2 t, *J* = 8.7 Hz, 2 × 2 H, $OCH_2C\mathit{H}_2$), 4.25 (q, *J* = 7.1 Hz, 2 H, $CO_2C\mathit{H}_2CH_3$), 4.53, 4.60 (2 t, *J* = 8.7 Hz, 2 × 2 H, OCH_2), 6.59 (d, *J* = 8.2 Hz, 1 H), 6.78 (d, *J* = 8.2 Hz, 1 H), 6.85–6.98 (m, 3 H), 7.00–7.08 (m, 1 H), 7.72 (s, 1 H, C=CH); ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 75.5 MHz): δ = 14.36 (q, $CO_2CH_2\mathit{C}H_3$), 29.35, 29.70 (2 t, $OCH_2\mathit{C}H_2$), 60.91 (t, $CO_2\mathit{C}H_2$), 71.33, 71.60 (2 t, $O\mathit{C}H_2CH_2$), 109.11 (d), 109.49 (d),

126.38 (d), 127.07 (s), 127.34 (s), 127.37 (d), 127.62 (s), 128.35 (s), 129.71 (d), 129.72 (s), 131.77 (d), 139.84 (d, C=*C*H), 159.62 (s), 160.89 (s), 168.50 (s, C=O); Signal-Zuordnung durch NOESY, gHSQC und gHMBC; IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2978, 2900, 1697, 1604, 1493, 1236, 1099, 981, 818 cm^{-1}; MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 338 (3), 337 (20), 336 (100) [M^+], 263 (14), 177 (33), 149 (13); $C_{21}H_{20}O_4$ (336.38): Ber. C 74.98, H 5.99, Gef. C 74.94, H 5.90.



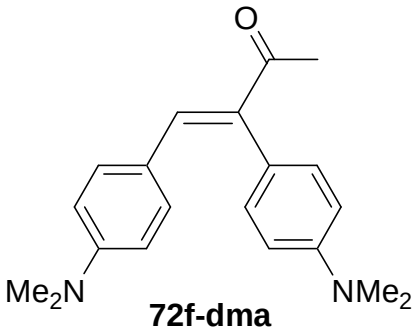
72e-fur

8.3.2.6 Präparative Umsetzung mit Diazoaceton (60f)

*E-3,4-Bis(4-dimethylaminophenyl)but-3-en-2-on (**72f-dma**)*

(SLI–64–300)

Eine Lösung von 404 mg (1.00 mmol) $(dma)_2CH^+OTf^-$ und 170 mg (2.02 mmol) Diazoaceton (**60f**) in 40 mL Dichlormethan wird 2 d bei Raumtemp. gerührt. Danach werden 20 mL 2 M NH_3 zugesetzt, die Phasen getrennt und die wässrige Phase zweimal mit je 15 mL Dichlormethan extrahiert. Die organischen Phasen werden vereint, über Na_2SO_4 getrocknet und eingeengt. Das Rohprodukt wird mit 20 mL *n*-Hexan bei 40 °C für 5 min verrührt. Nach Filtration und anschließender Kristallisation der verbliebenen Lösung erhält man 80 mg (26 %) **72f-dma** als gelbe Kristalle mit einem Schmp. von 156–158 °C. ^{1}H NMR ($CDCl_3$, 300 MHz): δ = 2.25 (s, 3 H, $COCH_3$), 2.93 (s, 6 H, NMe_2), 3.00 (s, 6 H, NMe_2), 6.48 (AA'BB'-System mit J_{AB} = 9.1 Hz, 2 H), 6.79 (AA'BB'-System mit J_{AB} = 8.7 Hz, 2 H), 7.01 (AA'BB'-System mit J_{AB} = 9.0 Hz, 2 H), 7.05 (AA'BB'-System with J_{AB} = 8.7 Hz, 2 H), 7.56 (s, 1 H, C=CH); ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 75.5 MHz): δ = 27.86 (q, CO*C*H_3), 39.98 (q, NMe_2), 40.60 (q, NMe_2), 111.40 (d), 113.11 (d), 122.80 (s), 126.07 (s, *C*=CH), 130.49 (d), 132.74 (d), 136.40 (s), 139.21 (d, C=*C*H), 149.68 (s), 150.68 (s), 200.12 (s, C=O); Signal-Zuordnung durch NOESY, gHSQC und gHMBC; MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 310 (2), 309 (20), 308 (91) [M^+], 266 (20), 265 (100), 221 (21), 132 (20).



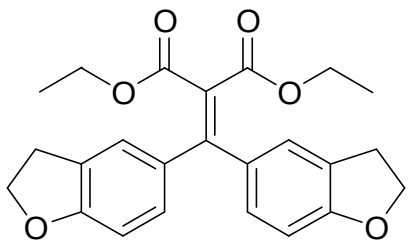
72f-dma

8.3.2.7 Präparative Umsetzung mit Diazomalonsäurediethylester (60g)

*[Bis(2,3-dihydrobenzofuran-5-yl)methylen]malonsäurediethylester (**71g-fur**)*

(BUT–130–5)

Zu einer Lösung von 300 mg (0.88 mmol) Bis (2,3-dihydrobenzofuran-5-yl)-trimethylsiloxy-methan (**6**) und 175 µL (0.97 mmol) TMSOTf in 20 mL Dichlormethan werden bei Raumtemp. 200 mg (1.06 mmol) Diazomalonsäurediethylester (**60g**) gegeben und 2 d gerührt. Danach werden 20 mL 2 M NH_3 zugesetzt, die Phasen getrennt und die wässrige Phase einmal mit 10 mL Dichlormethan extrahiert. Die organischen Phasen werden vereint, über Na_2SO_4 getrocknet und eingeengt. Säulenchromatographie an neutralem Al_2O_3 mit *n*-Hexan:Diethylether (1:1) liefert 110 mg (31 %) **71g-fur** als farblosen Feststoff mit Schmp. 92–93 °C. ^{1}H NMR ($CDCl_3$, 300 MHz): δ = 1.10 (t, *J* = 7.1 Hz, 6 H), 3.16 (t, *J* = 8.7 Hz, 4 H), 4.10 (q, *J* = 7.0 Hz, 4 H), 4.59 (t, *J* = 8.7 Hz, 4 H), 6.71 (d, *J* = 8.0 Hz, 2 H), 6.93–7.03 (m, 4 H); ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 75.5 MHz): δ = 13.83 (q), 29.35 (t), 60.95 (t), 71.64 (t), 108.85 (d), 123.55 (s, Ar_2C=*C*), 126.52 (d), 126.97 (s), 130.25 (d), 132.91 (s), 156.69 (s, Ar_2*C*=C), 161.41 (s), 166.76 (s, C=O); MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 410 (4), 409 (23), 408 (100) [M^+], 363 (29), 264 (15), 262 (14), 249 (10), 147 (38); $C_{24}H_{24}O_6$ (408.45): Ber. C 70.57, H 5.92; Gef. C 70.77, H 5.97.



71g-fur

8.3.3 Kinetische Messungen der Diazoverbindungen mit Benzhydrylkationen

Eine ausführliche Beschreibung der Messmethoden und der Auswertung findet sich in Kapitel 2.

8.3.3.1 Kinetische Messungen mit Diazomethan (60a)

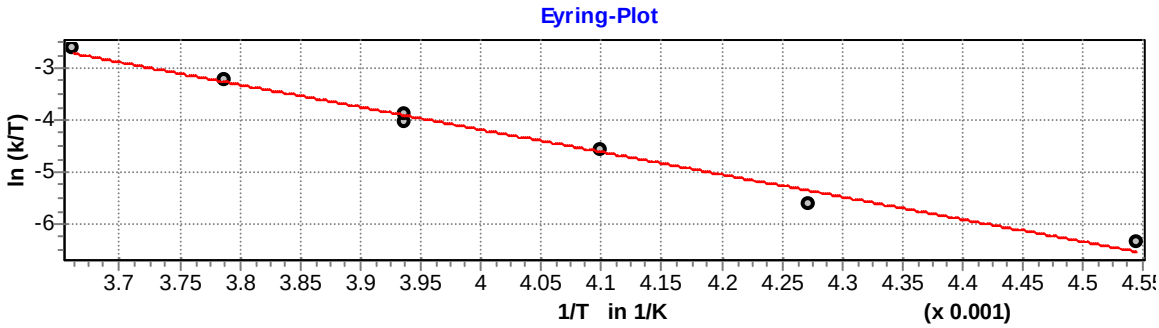
Tabelle 8.34. Kinetische Messungen der Reaktion von $(jul)_2CH^+BF_4^-$ mit Diazomethan (**60a**) mittels Schölly bei 640 nm in Dichlormethan.

Nr.	T / °C	$[E]_0$ / mol L^{-1}	$[Nu]_0$ / mol L^{-1}	U / %	k_2 / L mol^{-1} s^{-1}
BUT–K–101–2	20.1	1.36×10^{-5}	7.58×10^{-4}	31	6.42
BUT–K–103–2	20.0	1.16×10^{-5}	9.83×10^{-4}	84	6.71
BUT–K–103–4	20.0	3.66×10^{-5}	1.30×10^{-3}	48	6.59
BUT–K–104–4	20.0	3.02×10^{-5}	1.53×10^{-3}	50	6.60
BUT–K–104–3	20.0	3.41×10^{-5}	1.72×10^{-3}	50	6.77
BUT–K–104–1	20.0	3.70×10^{-5}	1.87×10^{-3}	59	6.76

$<k_2>(20\ °C) = (6.64 \pm 0.12)$ L mol^{-1} s^{-1}

Tabelle 8.35. Kinetische Messungen der Reaktion von $(thq)_2CH^+BF_4^-$ mit Diazomethan (**60a**) mittels Schölly bei 630 nm in Dichlormethan.

Nr.	T / °C	$[E]_0$ / mol L^{-1}	$[Nu]_0$ / mol L^{-1}	U / %	k_2 / L mol^{-1} s^{-1}
BUT–K–102–1	–53.1	1.41×10^{-5}	7.07×10^{-4}	68	3.80×10^{-1}
BUT–K–102–2	–39.1	3.62×10^{-5}	1.81×10^{-3}	80	8.31×10^{-1}
BUT–K–102–3	–29.2	3.67×10^{-5}	1.84×10^{-3}	68	2.48
BUT–K–102–5	–19.1	3.38×10^{-5}	2.70×10^{-3}	64	4.37
BUT–K–102–6	–19.1	2.79×10^{-5}	8.36×10^{-4}	82	5.05
BUT–K–102–7	–9.1	3.94×10^{-5}	1.97×10^{-3}	80	1.03×10^{1}
BUT–K–102–8	0.0	3.82×10^{-5}	1.91×10^{-3}	71	1.97×10^{1}



<u>Eyring-Parameter:</u>

$\Delta H^{\ddagger}$ = 35.898 ± 1.883 kJ mol^{-1}

$\Delta S^{\ddagger}$ = –88.908 ± 7.614 J mol^{-1} K^{-1}

r^2 = 0.9864

<u>Arrhenius-Parameter:</u>

E_a = 37.929 ± 1.904 kJ mol^{-1}

ln A = 19.568 ± 0.926

r^2 = 0.9876

k_2(20 °C) = (5.57 ± 0.79) × 10^1 L mol^{-1} s^{-1}

Tabelle 8.36. Kinetische Messungen der Reaktion von $(mpa)_2CH^+BF_4^-$ mit Diazomethan (**60a**) mittels Stopped-flow bei 620 nm in Dichlormethan bei 20 °C.

Nr.	$[E]_0$ / mol L^{-1}	$[Nu]_0$ / mol L^{-1}	k_{obs} / s^{-1}	k_2 / L mol^{-1} s^{-1}
BUT–K–105-3	1.25 × 10^{-5}	5.01 × 10^{-4}	2.99	5.97 × 10^3
BUT–K–105-2	1.25 × 10^{-5}	7.49 × 10^{-4}	4.36	5.82 × 10^3
BUT–K–105-1	1.25 × 10^{-5}	1.00 × 10^{-3}	5.84	5.84 × 10^3
BUT–K–105-5	1.25 × 10^{-5}	1.25 × 10^{-3}	7.34	5.87 × 10^3

<k_2>(20 °C) = (5.88 ± 0.06) × 10^3 L mol^{-1} s^{-1}

Tabelle 8.37. Kinetische Messungen der Reaktion von $(dpa)_2CH^+BF_4^-$ mit Diazomethan (**60a**) mittels Stopped-flow bei 670 nm in Dichlormethan bei 20 °C.

Nr.	$[E]_0$ / mol L^{-1}	$[Nu]_0$ / mol L^{-1}	k_{obs} / s^{-1}	k_2 / L mol^{-1} s^{-1}
BUT–K–106-3	1.25×10^{-5}	5.01×10^{-4}	1.26×10^{1}	2.51×10^{4}
BUT–K–106-2	1.25×10^{-5}	7.49×10^{-4}	1.82×10^{1}	2.43×10^{4}
BUT–K–106-1	1.25×10^{-5}	1.00×10^{-3}	2.36×10^{1}	2.36×10^{4}

$<k_2>(20\ °C) = (2.43 \pm 0.06) \times 10^4$ L mol^{-1} s^{-1}

8.3.3.2 Kinetische Messungen mit Phenyldiazomethan (60b)

Tabelle 8.38. Kinetische Messungen der Reaktion von $(jul)_2CH^+BF_4^-$ mit Phenyldiazomethan (**60b**) mittels Schölly bei 640 nm in Dichlormethan.

Nr.	T / °C	$[E]_0$ / mol L^{-1}	$[Nu]_0$ / mol L^{-1}	U / %	k_2 / L mol^{-1} s^{-1}
BUT–K–112–5	20.0	2.05×10^{-5}	1.02×10^{-3}	26	7.09×10^{-1}
BUT–K–112–2	20.0	4.89×10^{-5}	1.48×10^{-3}	88	7.43×10^{-1}
BUT–K–112–1	20.0	5.42×10^{-5}	2.70×10^{-3}	88	7.61×10^{-1}
BUT–K–112–3	20.0	5.47×10^{-5}	2.72×10^{-3}	74	7.90×10^{-1}
BUT–K–112–4	20.0	4.89×10^{-5}	3.91×10^{-3}	63	7.78×10^{-1}

$<k_2>(20\ °C) = (7.56 \pm 0.28) \times 10^{-1}$ L mol^{-1} s^{-1}

Tabelle 8.39. Kinetische Messungen der Reaktion von $(mpa)_2CH^+BF_4^-$ mit Phenyldiazomethan (**60b**) mittels Stopped-flow bei 620 nm in Dichlormethan bei 20.0 °C.

Nr.	$[E]_0$ / mol L^{-1}	$[Nu]_0$ / mol L^{-1}	k_{obs} / s^{-1}	k_2 / L mol^{-1} s^{-1}
BUT–K–110-3	1.25×10^{-5}	5.03×10^{-4}	2.93×10^{-1}	5.83×10^{2}
BUT–K–110-2	1.25×10^{-5}	7.33×10^{-4}	4.18×10^{-1}	5.70×10^{2}
BUT–K–110-1	1.25×10^{-5}	9.95×10^{-4}	5.83×10^{-1}	5.86×10^{2}

$<k_2>(20\ °C) = (5.80 \pm 0.07) \times 10^2$ L mol^{-1} s^{-1}

Tabelle 8.40. Kinetische Messungen der Reaktion von $(dpa)_2CH^+BF_4^-$ mit Phenyldiazomethan (**60b**) mittels Stopped-flow bei 670 nm in Dichlormethan bei 20.0 °C.

Nr.	$[E]_0$ / mol L^{-1}	$[Nu]_0$ / mol L^{-1}	k_{obs} / s^{-1}	k_2 / L mol^{-1} s^{-1}
BUT–K–109-3	1.25×10^{-5}	5.03×10^{-4}	3.32	6.60×10^{3}
BUT–K–109-2	1.25×10^{-5}	7.33×10^{-4}	5.03	6.86×10^{3}
BUT–K–109-1	1.25×10^{-5}	9.95×10^{-4}	6.90	6.93×10^{3}
BUT–K–109-4	1.25×10^{-5}	1.26×10^{-3}	8.85	7.02×10^{3}

$<k_2>(20\ °C) = (6.85 \pm 0.16) \times 10^3$ L mol^{-1} s^{-1}

Tabelle 8.41. Kinetische Messungen der Reaktion von $(pfa)_2CH^+BF_4^-$ mit Phenyldiazomethan (**60b**) mittels Stopped-flow bei 603 nm in Dichlormethan bei 20.0 °C.

Nr.	$[E]_0$ / mol L^{-1}	$[Nu]_0$ / mol L^{-1}	k_{obs} / s^{-1}	k_2 / L mol^{-1} s^{-1}
BUT–K–111-1	1.25×10^{-5}	4.85×10^{-4}	7.11×10^{1}	1.47×10^{5}
BUT–K–111-2	1.25×10^{-5}	7.52×10^{-4}	1.07×10^{2}	1.42×10^{5}
BUT–K–111-3	1.25×10^{-5}	9.22×10^{-4}	1.33×10^{2}	1.44×10^{5}
BUT–K–111-4	1.25×10^{-5}	1.26×10^{-3}	1.86×10^{2}	1.48×10^{5}

$<k_2>(20\ ^oC) = (1.45 \pm 0.02) \times 10^5$ L mol^{-1} s^{-1}

8.3.3.3 Kinetische Messungen mit Trimethylsilyldiazomethan (60c)

Tabelle 8.42. Kinetische Messungen der Reaktion von $(jul)_2CH^+BF_4^-$ mit Trimethylsilyldiazomethan (**60c**) mittels Schölly bei 640 nm in Dichlormethan.

Nr.	T / °C	$[E]_0$ / mol L^{-1}	$[Nu]_0$ / mol L^{-1}	U / %	k_2 / L mol^{-1} s^{-1}
BUT–K–121–2	19.9	1.82×10^{-5}	8.48×10^{-4}	72	4.55×10^{-1}
WER–K–13–2	20.0	6.73×10^{-5}	2.02×10^{-3}	90	4.75×10^{-1}
WER–K–13–1	20.0	5.07×10^{-5}	2.53×10^{-3}	94	4.46×10^{-1}
WER–K–12–3	20.0	5.48×10^{-5}	2.74×10^{-3}	68	4.64×10^{-1}
WER–K–12–1	20.0	5.94×10^{-5}	2.96×10^{-3}	88	4.33×10^{-1}
WER–K–12–2	20.0	5.62×10^{-5}	4.49×10^{-3}	62	4.27×10^{-1}

$<k_2>(20\ °C) = (4.50 \pm 0.17) \times 10^{-1}$ L mol^{-1} s^{-1}

Tabelle 8.43. Kinetische Messungen der Reaktion von $(dpa)_2CH^+BF_4^-$ mit Trimethylsilyldiazomethan (**60c**) mittels Stopped-flow bei 670 nm in Dichlormethan bei 20.0 °C.

Nr.	$[E]_0$ / mol L^{-1}	$[Nu]_0$ / mol L^{-1}	k_{obs} / s^{-1}	k_2 / L mol^{-1} s^{-1}
WER–K–14–1	1.25×10^{-5}	7.50×10^{-4}	1.24	1.65×10^3
WER–K–14–2	1.25×10^{-5}	1.00×10^{-3}	1.61	1.61×10^3
WER–K–14–3	1.25×10^{-5}	1.25×10^{-3}	2.02	1.62×10^3
WER–K–14–4	1.25×10^{-5}	1.50×10^{-3}	2.39	1.59×10^3

$<k_2>(20\ °C) = (1.62 \pm 0.02) \times 10^3$ L mol^{-1} s^{-1}

8.3.3.4 Kinetische Messungen mit Diphenyldiazomethan (60d)

Tabelle 8.44. Kinetische Messungen der Reaktion von $(mpa)_2CH^+BF_4^-$ mit Diphenyldiazomethan (**60d**) mittels Schölly bei 630 nm in Dichlormethan.

Nr.	T / °C	$[E]_0$ / mol L^{-1}	$[Nu]_0$ / mol L^{-1}	U / %	k_2 / L mol^{-1} s^{-1}
BUT–K–119–2	20.0	1.31×10^{-5}	5.37×10^{-4}	22	2.69×10^{-1}
WER–K–2–2	20.0	2.76×10^{-5}	8.36×10^{-4}	51	3.11×10^{-1}
WER–K–3–1	20.0	3.56×10^{-5}	1.79×10^{-3}	85	2.77×10^{-1}
WER–K–1–1	20.0	3.87×10^{-5}	1.93×10^{-3}	48	2.82×10^{-1}
WER–K–3–2	20.0	3.54×10^{-5}	2.84×10^{-3}	64	2.74×10^{-1}
BUT–K–119–1	20.0	7.44×10^{-5}	5.73×10^{-3}	58	3.15×10^{-1}

$<k_2>(20\ °C) = (2.88 \pm 0.18) \times 10^{-1}$ L mol^{-1} s^{-1}

Tabelle 8.45. Kinetische Messungen der Reaktion von $(mpa)_2CH^+OTf^-$ mit Diphenyldiazomethan (**60d**) mittels Schölly bei 630 nm in Dichlormethan.

Nr.	T / °C	$[E]_0$ / mol L^{-1}	$[Nu]_0$ / mol L^{-1}	U / %	k_2 / L mol^{-1} s^{-1}
WER–K–10–1	20.0	3.69×10^{-5}	1.77×10^{-3}	41	3.27×10^{-1}
WER–K–10–2	20.0	4.46×10^{-5}	2.22×10^{-3}	36	3.07×10^{-1}
WER–K–10–3	20.0	3.26×10^{-5}	2.61×10^{-3}	29	3.13×10^{-1}

$<k_2>(20\ °C) = (3.16 \pm 0.08) \times 10^{-1}$ L mol^{-1} s^{-1}

Tabelle 8.46. Kinetische Messungen der Reaktion von $(dpa)_2CH^+BF_4^-$ mit Diphenyldiazomethan (**60d**) mittels Schölly bei 640 nm in Dichlormethan.

Nr.	T / °C	$[E]_0$ / mol L^{-1}	$[Nu]_0$ / mol L^{-1}	U / %	k_2 / L mol^{-1} s^{-1}
BUT–K–120–2	19.9	1.48×10^{-5}	7.54×10^{-4}	32	2.65
BUT–K–120–6	19.9	3.44×10^{-5}	1.03×10^{-3}	60	2.97
BUT–K–120–9	19.9	2.54×10^{-5}	1.29×10^{-3}	55	2.93
BUT–K–120–8	19.9	2.85×10^{-5}	1.44×10^{-3}	54	3.04
WER–K–8–4	20.0	3.33×10^{-5}	1.66×10^{-3}	35	3.03
WER–K–8–3	20.0	4.21×10^{-5}	2.10×10^{-3}	24	2.99
BUT–K–120–7	19.9	3.09×10^{-5}	2.51×10^{-3}	42	2.93

$<k_2>(20\ °C) = (2.93 \pm 0.12)$ L mol^{-1} s^{-1}

Tabelle 8.47. Kinetische Messungen der Reaktion von $(mfa)_2CH^+BF_4^-$ mit Diphenyldiazomethan (**60d**) mittels Schölly und J&M bei 600 nm in Dichlormethan.

Nr.	T / °C	$[E]_0$ / mol L^{-1}	$[Nu]_0$ / mol L^{-1}	U / %	k_2 / L mol^{-1} s^{-1}
BUT–K–123–3	20.0	4.90×10^{-6}	2.48×10^{-4}	33	2.41×10^{1}
WER–K–11–4	20.0	1.24×10^{-5}	9.93×10^{-4}	40	2.25×10^{1}
BUT–K–122–6	20.0	2.42×10^{-5}	1.20×10^{-3}	72	2.22×10^{1}
BUT–K–122–3	20.0	1.55×10^{-5}	1.24×10^{-3}	35	2.39×10^{1}
BUT–K–123–2	20.0	3.24×10^{-5}	1.64×10^{-3}	48	2.23×10^{1}

$<k_2>(20\ °C) = (2.30 \pm 0.08) \times 10^1$ L mol^{-1} s^{-1}

8.3.3.5 Kinetische Messungen mit Diazoessigsäureethylester (60e)

Tabelle 8.48. Kinetische Messungen der Reaktion von $(dpa)_2CH^+BF_4^-$ mit Diazoessigsäureethylester (**60e**) mittels Schölly bei 640 nm in Dichlormethan.

Nr.	T / °C	$[E]_0$ / mol L^{-1}	$[Nu]_0$ / mol L^{-1}	U / %	k_2 / L mol^{-1} s^{-1}
BUT–K–107–7	20.0	3.54×10^{-5}	1.07×10^{-3}	18	8.06×10^{-1}
BUT–K–107–5	20.0	3.67×10^{-5}	1.83×10^{-3}	69	8.63×10^{-1}
BUT–K–107–1	20.0	3.96×10^{-5}	1.96×10^{-3}	28	8.54×10^{-1}
BUT–K–107–4	20.0	3.95×10^{-5}	1.97×10^{-3}	66	8.50×10^{-1}
BUT–K–107–2	20.0	4.04×10^{-5}	2.00×10^{-3}	71	8.46×10^{-1}
BUT–K–107–3	20.0	4.40×10^{-5}	2.20×10^{-3}	53	8.54×10^{-1}

$<k_2>(20\ °C) = (8.46 \pm 0.18) \times 10^{-1}$ L mol^{-1} s^{-1}

Tabelle 8.49. Kinetische Messungen der Reaktion von $(mfa)_2CH^+BF_4^-$ mit Diazoessigsäureethylester (**60e**) mittels Schölly bei 600 nm in Dichlormethan.

Nr.	T / °C	$[E]_0$ / mol L^{-1}	$[Nu]_0$ / mol L^{-1}	U / %	k_2 / L mol^{-1} s^{-1}
BUT–K–108–7	20.0	4.07×10^{-5}	1.21×10^{-3}	39	7.87
BUT–K–108–1	20.0	4.94×10^{-5}	2.46×10^{-3}	50	8.60
BUT–K–108–4	20.0	5.08×10^{-5}	2.53×10^{-3}	66	8.80
BUT–K–108–2	20.0	5.19×10^{-5}	2.58×10^{-3}	66	8.65
BUT–K–108–3	20.0	5.20×10^{-5}	2.59×10^{-3}	61	8.81
BUT–K–108–6	20.0	4.76×10^{-5}	3.82×10^{-3}	73	8.63

$<k_2>(20\ °C) = (8.56 \pm 0.32)$ L mol^{-1} s^{-1}

8.3.3.6 Kinetische Messungen mit Diazoaceton (60f)

Tabelle 8.50. Kinetische Messungen der Reaktion von $(mpa)_2CH^+BF_4^-$ mit Diazoaceton (**60f**) mittels Schölly bei 640 nm in Dichlormethan.

Nr.	T / °C	$[E]_0$ / mol L^{-1}	$[Nu]_0$ / mol L^{-1}	U / %	k_2 / L mol^{-1} s^{-1}
BUT–K–127–1	20.0	1.99×10^{-5}	1.60×10^{-3}	32	1.25×10^{-2}
BUT–K–127–3	20.0	2.20×10^{-5}	1.12×10^{-3}	26	1.17×10^{-2}

$<k_2>(20\ ^oC) = (1.21 \pm 0.04) \times 10^{-2}$ L mol^{-1} s^{-1}

Tabelle 8.51. Kinetische Messungen der Reaktion von $(dpa)_2CH^+BF_4^-$ mit Diazoaceton (**60f**) mittels Schölly bei 640 nm in Dichlormethan.

Nr.	T / °C	$[E]_0$ / mol L^{-1}	$[Nu]_0$ / mol L^{-1}	U / %	k_2 / L mol^{-1} s^{-1}
BUT–K–124–5	20.0	2.40×10^{-5}	7.32×10^{-4}	24	3.15×10^{-1}
BUT–K–124–6	20.0	2.92×10^{-5}	1.49×10^{-3}	24	3.15×10^{-1}
BUT–K–124–3	20.0	3.25×10^{-5}	1.65×10^{-3}	18	3.26×10^{-1}
BUT–K–124–7	20.0	5.00×10^{-5}	2.54×10^{-3}	68	3.15×10^{-1}
BUT–K–124–9	20.0	5.16×10^{-5}	2.62×10^{-3}	67	3.38×10^{-1}
BUT–K–124–8	20.0	5.52×10^{-5}	2.81×10^{-3}	70	3.21×10^{-1}
BUT–K–124–4	20.0	6.39×10^{-5}	5.15×10^{-3}	85	3.48×10^{-1}

$<k_2>(20\ °C) = (3.25 \pm 0.12) \times 10^{-1}$ L mol^{-1} s^{-1}

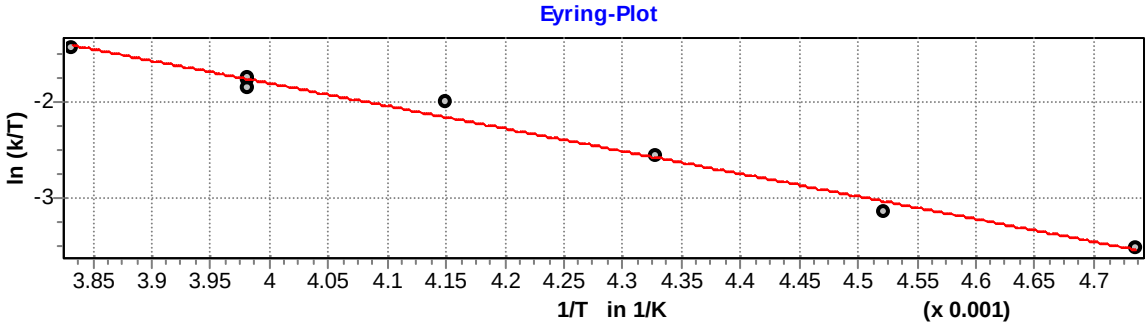
Tabelle 8.52. Kinetische Messungen der Reaktion von $(mfa)_2CH^+BF_4^-$ mit Diazoaceton (**60f**) mittels Schölly bei 600 nm in Dichlormethan

Nr.	T / °C	$[E]_0$ / mol L^{-1}	$[Nu]_0$ / mol L^{-1}	U / %	k_2 / L mol^{-1} s^{-1}
BUT–K–125–3	20.0	1.63×10^{-5}	4.94×10^{-4}	48	1.27
BUT–K–125–2	19.9	1.88×10^{-5}	9.36×10^{-4}	40	1.28
BUT–K–125–5	19.9	2.84×10^{-5}	1.41×10^{-3}	61	1.34
BUT–K–125–7	19.9	3.33×10^{-5}	1.66×10^{-3}	86	1.27
BUT–K–125–6	19.9	3.43×10^{-5}	1.71×10^{-3}	80	1.29
BUT–K–125–4	19.9	5.34×10^{-5}	4.29×10^{-3}	62	1.32

$<k_2>(20\ °C) = (1.30 \pm 0.03)$ L mol^{-1} s^{-1}

Tabelle 8.53. Kinetische Messungen der Reaktion von $(fur)_2CH^+OTf^-$ mit Diazoaceton (**60f**) mittels J&M bei 530 nm in Dichlormethan.

Nr.	T / °C	$[E]_0$ / mol L^{-1}	$[Nu]_0$ / mol L^{-1}	$[TMSOTf]_0$ / mol L^{-1}	U / %	k_2 / L mol^{-1} s^{-1}
BUT–K–126–4	–62.0	1.70×10^{-5}	8.50×10^{-4}	8.36×10^{-5}	51	6.17
BUT–K–126–5	–52.0	1.80×10^{-5}	8.98×10^{-4}	1.61×10^{-4}	42	9.43
BUT–K–126–6	–42.1	1.60×10^{-5}	7.98×10^{-4}	1.78×10^{-4}	60	1.79×10^{1}
BUT–K–126–8	–32.2	1.64×10^{-5}	8.19×10^{-4}	1.83×10^{-4}	50	3.27×10^{1}
BUT–K–126–1	–22.0	1.84×10^{-5}	9.00×10^{-4}	2.28×10^{-4}	54	4.31×10^{1}
BUT–K–126–2	–22.0	8.73×10^{-6}	3.21×10^{-4}	6.13×10^{-5}	45	3.94×10^{1}
BUT–K–126–3	–22.0	1.93×10^{-5}	1.51×10^{-3}	1.45×10^{-4}	80	4.43×10^{1}
BUT–K–126–9	–12.2	1.59×10^{-5}	7.93×10^{-4}	1.77×10^{-4}	50	6.28×10^{1}



Eyring-Parameter:

$\Delta H^{\ddagger}$ = 19.851 ± 0.912 kJ mol^{-1}

$\Delta S^{\ddagger}$ = –133.119 ± 3.828 J mol^{-1} K^{-1}

r^2 = 0.9875

Arrhenius-Parameter:

E_a = 21.797 ± 0.906 kJ mol^{-1}

ln A = 14.208 ± 0.458

r^2 = 0.9897

k_2(20 °C) = (1.98 ± 0.17) × 10^2 L mol^{-1} s^{-1}

Tabelle 8.54. Kinetische Messungen der Reaktion von (ani)$_2$CH$^+$OTf$^-$ mit Diazoaceton (**60f**) mittels Stopped-flow bei 510 nm in Dichlormethan bei 20.0 °C.

Nr.	$[E]_0$ / mol L^{-1}	$[Nu]_0$ / mol L^{-1}	$[TMSOTf]_0$ / mol L^{-1}	k_{obs} / s^{-1}	k_2 / L mol^{-1} s^{-1}
BUT–K–128–1	1.24 × 10^{-5}	5.00 × 10^{-4}	6.49 × 10^{-5}	2.13	4.27 × 10^3
BUT–K–128–2	1.24 × 10^{-5}	7.49 × 10^{-4}	6.49 × 10^{-5}	3.03	4.05 × 10^3
BUT–K–128–3	1.24 × 10^{-5}	9.99 × 10^{-4}	6.49 × 10^{-5}	3.96	3.96 × 10^3
BUT–K–128–4	1.24 × 10^{-5}	1.25 × 10^{-3}	6.49 × 10^{-5}	4.93	3.94 × 10^3

<k_2>(20 °C) = (4.06 ± 0.13) × 10^3 L mol^{-1} s^{-1}

8.3.3.7 Kinetische Messungen mit Diazomalonsäurediethylester (60g)

Tabelle 8.55. Kinetische Messungen der Reaktion von $(fur)_2CH^+OTf^-$ mit Diazomalonsäurediethylester (**60g**) mittels Schölly bei 540 nm in Dichlormethan.

Nr.	T / °C	$[E]_0$ / mol L^{-1}	$[Nu]_0$ / mol L^{-1}	$[TMSOTf]_0$ / mol L^{-1}	U / %	k_2 / L mol^{-1} s^{-1}
BUT–K–133-4	19.9	1.25×10^{-5}	7.36×10^{-4}	7.52×10^{-5}	37	2.78×10^{-2}
BUT–K–133-1	19.9	1.62×10^{-5}	8.37×10^{-4}	1.08×10^{-4}	43	2.72×10^{-2}
BUT–K–133-2	19.9	1.97×10^{-5}	1.86×10^{-3}	1.11×10^{-4}	30	2.48×10^{-2}
BUT–K–133-3	19.9	1.96×10^{-5}	2.11×10^{-3}	1.06×10^{-4}	83	2.65×10^{-2}
BUT–K–133-5	19.9	2.73×10^{-5}	3.48×10^{-3}	1.64×10^{-4}	87	2.50×10^{-2}

$<k_2>(20\ °C) = (2.63 \pm 0.12) \times 10^{-2}$ L mol^{-1} s^{-1}

Tabelle 8.56. Kinetische Messungen der Reaktion von $(ani)_2CH^+OTf^-$ mit Diazomalonsäurediethylester (**60g**) mittels Schölly und J&M bei 510 nm in Dichlormethan.

Nr.	T / °C	$[E]_0$ / mol L^{-1}	$[Nu]_0$ / mol L^{-1}	$[TMSOTf]_0$ / mol L^{-1}	U / %	k_2 / L mol^{-1} s^{-1}
BUT–K–130-9	19.9	1.29×10^{-5}	8.91×10^{-4}	8.60×10^{-5}	21	4.86×10^{-1}
BUT–K–130-8	19.9	1.65×10^{-5}	9.11×10^{-4}	8.24×10^{-5}	61	5.21×10^{-1}
BUT–K–130-6	19.9	1.88×10^{-5}	1.12×10^{-3}	7.80×10^{-5}	75	4.56×10^{-1}
BUT–K–132-2	19.9	2.65×10^{-5}	1.16×10^{-3}	1.59×10^{-4}	93	4.97×10^{-1}
BUT–K–130-2	19.9	2.06×10^{-5}	1.64×10^{-3}	1.18×10^{-4}	79	4.50×10^{-1}
BUT–K–132-1	19.9	4.75×10^{-5}	3.76×10^{-3}	2.86×10^{-4}	79	4.49×10^{-1}

$<k_2>(20\ °C) = (4.77 \pm 0.27) \times 10^{-1}$ L mol^{-1} s^{-1}

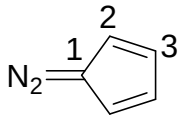
8.3.4 Diazocyclopentadien

8.3.4.1 Synthese von Diazocyclopentadien (60h)

*Diazocyclopentadien (**60h**)*[107]

(BUT–114–2)

12.4 g (188 mmol) Cyclopentadien (**91**) (frisch dargestellt durch Destillation von Dicyclopentadien mit einer Übergangstemp. nicht höher als 42 °C) und 19.6 mL (188 mmol) Diethylamin werden in 100 mL Acetonitril gelöst und auf 5 °C gekühlt. Bei dieser Temp. werden während 45 min 37.0 g (188 mmol) *p*-Toluolsulfonsäureazid (**68**) zugetropft. Nach weiteren 4 h Rühren bei 5 °C wird die Reaktionslösung auf 500 mL Eiswasser gegossen. Die wässrige Phase wird dreimal mit je 150 mL Diethylether extrahiert. Die vereinten organischen Phasen werden mit einer Lösung aus 10.5 g KOH in 200 mL Wasser und sechsmal mit je 150 mL Wasser gewaschen, bis die wässrige Phase neutrale Reaktion zeigt. Die organische Phase wird auf 100 mL eingeengt. Nach Destillation erhält man 7.09 g (41 %) **60h** als rotes Öl mit Sdp. 43 °C / 60 mbar (Lit.[106]: 52–53 °C / 50 Torr). ^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ = 6.00–6.03 (m, 2 H, H-3), 6.75–6.78 (m, 2 H, H-2); ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$): δ = 72.23 (s, C-1), 117.71 (d, C-3), 119.50 (d, C-2); IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3113, 3082, 2647, 2575, 2204, 2087, 1979, 1567, 1417, 1389, 1295, 1060, 910, 713 cm^{-1}, (Lit.[106]: 2082 cm^{-1}); MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 92 (100) [M^+], 63 (96); UV/Vis (Dichlormethan): λ (log ε) = 298 nm (3.95), (Lit.[106]: (Isohexan) 298 nm (4.17)); $C_5H_4N_2$ (92.10): Ber. C 65.21, H 4.38, N 30.42, Gef. C 65.22, H 4.38, N 30.66.



60h

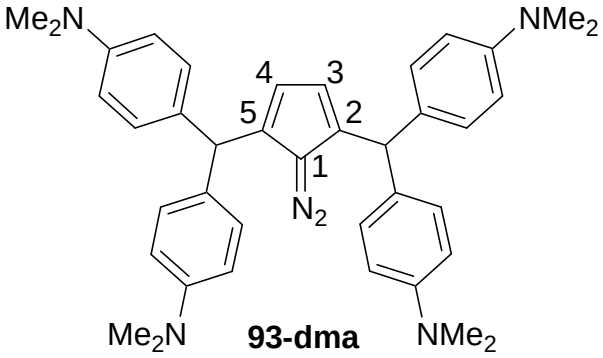
8.3.4.2 Präparative Umsetzung mit Diazocyclopentadien (60h)

*2,5-Bis[(4-dimethylaminophenyl)methyl]diazocyclopentadien (**93-dma**)*

(BUT–151–3)

Eine Lösung von 300 mg (0.75 mmol) $(dma)_2CH^+OTf^-$ in 20 mL Dichlormethan wird bei Raumtemp. mit 76.0 mg (0.82 mmol) Diazocyclopentadien (**60h**) gelöst in 5 mL Dichlormethan versetzt. Bei dieser Temp. wird 20 h gerührt. Nach Zugabe von 20 mL konz. NH_3

trennt man die organische Phase ab, extrahiert die wässrige Phase zweimal mit je 10 mL Dichlormethan und trocknet die vereinten organischen Phasen mit Na_2SO_4. Das Trocknungsmittel wird abfiltriert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Chromatographie an neutralem Al_2O_3 (Laufmittel: *n*-Hexan:Diethylether (5:1)) liefert 140 mg (63 %) **93-dma** als gelben Feststoff mit einem Schmp. von 130–133 °C (Zers.). ^{1}H NMR ($CDCl_3$, 300 MHz): δ = 2.89 (s, 24 H, NMe_2), 5.14 (s, 2 H, Ar_2CH), 5.36 (s, 2 H, H-3, H-4), 6.64 (d, *J* = 8.7 Hz, 8 H), 7.05 (d, *J* = 8.7 Hz, 8 H); ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 75 MHz): δ = 40.75 (q, NMe_2), 49.06 (d, Ar_2CH), 72.82 (s, C-1), 112.57 (d), 117.08 (d, C-3), 129.31 (d), 132.08 (s), 137.62 (s, C-2), 149.07 (s).



93-dma

8.3.4.3 Kinetische Messungen mit Diazocyclopentadien (60h)

Tabelle 8.57. Kinetische Messungen der Reaktion von $(dpa)_2CH^+BF_4^-$ mit Diazocyclopentadien (**60h**) mittels Schölly bei 670 nm in Dichlormethan.

Nr.	T (°C)	$[E]_0$ / mol L^{-1}	$[Nu]_0$ / mol L^{-1}	U / (%)	k_2 / L mol^{-1} s^{-1}
BUT–K–114–3	20.0	3.55×10^{-5}	1.78×10^{-3}	40	1.88×10^{-1}
BUT–K–114–1	20.0	4.05×10^{-5}	2.03×10^{-3}	51	1.89×10^{-1}
BUT–K–114–2	20.0	4.07×10^{-5}	2.04×10^{-3}	46	1.95×10^{-1}
BUT–K–114–7	20.0	7.82×10^{-5}	2.34×10^{-3}	21	1.86×10^{-1}
BUT–K–114–4	20.0	6.94×10^{-5}	3.48×10^{-3}	35	1.81×10^{-1}
BUT–K–114–5	20.0	8.89×10^{-5}	4.46×10^{-3}	44	1.92×10^{-1}
BUT–K–114–6	20.0	6.96×10^{-5}	5.57×10^{-3}	31	1.93×10^{-1}

$\langle k_2 \rangle$(20 °C) = $(1.89 \pm 0.04) \times 10^{-1}$ L mol^{-1} s^{-1}

Tabelle 8.58. Kinetische Messungen der Reaktion von $(mfa)_2CH^+BF_4^-$ mit Diazocyclopentadien (**60h**) mittels Schölly bei 590 nm in Dichlormethan.

Nr.	T (^{o}C)	$[E]_0$ / mol L^{-1}	$[Nu]_0$ / mol L^{-1}	U / (%)	k_2 / L mol^{-1} s^{-1}
BUT–K–117–7	20.0	3.25×10^{-5}	9.76×10^{-4}	56	6.64×10^{-1}
BUT–K–117–6	20.0	3.10×10^{-5}	1.55×10^{-3}	49	6.18×10^{-1}
BUT–K–117–2	20.0	3.45×10^{-5}	1.73×10^{-3}	31	6.23×10^{-1}
BUT–K–117–1	20.0	4.04×10^{-5}	2.03×10^{-3}	53	6.70×10^{-1}
BUT–K–117–4	20.0	3.73×10^{-5}	2.33×10^{-3}	75	6.70×10^{-1}
BUT–K–117–5	20.0	3.99×10^{-5}	2.50×10^{-3}	89	6.73×10^{-1}

$\langle k_2 \rangle$ (20 ^{o}C) = $(6.53 \pm 0.23) \times 10^{-1}$ L mol^{-1} s^{-1}

Tabelle 8.59. Kinetische Messungen der Reaktion von $(pfa)_2CH^+BF_4^-$ mit Diazocyclopentadien (**60h**) mittels Schölly bei 600 nm in Dichlormethan.

Nr.	T (^{o}C)	$[E]_0$ / mol L^{-1}	$[Nu]_0$ / mol L^{-1}	U / (%)	k_2 / L mol^{-1} s^{-1}
BUT–K–118–4	20.0	2.71×10^{-5}	8.30×10^{-4}	62	7.56
BUT–K–118–6	20.0	2.73×10^{-5}	1.36×10^{-3}	69	7.34
BUT–K–118–5	20.0	3.29×10^{-5}	1.64×10^{-3}	45	7.18
BUT–K–118–2	20.0	3.58×10^{-5}	1.79×10^{-3}	75	7.41
BUT–K–118–3	20.0	3.96×10^{-5}	3.17×10^{-3}	80	7.30

$\langle k_2 \rangle$ (20 ^{o}C) = (7.36 ± 0.13) L mol^{-1} s^{-1}

8.4 Carbanionen

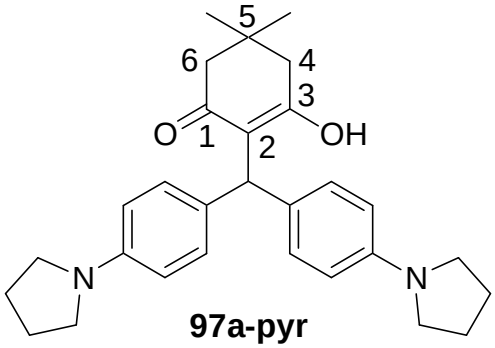
8.4.1 Präparative Umsetzungen der Carbanionen in Wasser

Alle Reaktionen wurden bei ca. 20 °C durchgeführt. Die Bedingungen wurden hinsichtlich der Ausbeuten nicht optimiert. Die Carbanionen **96a-i** wurden aus den korrespondierenden CH-Säuren **98a-i** mit einer wässrigen KOH-Lsg. erzeugt.

8.4.1.1 Präparative Umsetzungen mit dem Carbanion von Dimedon (96a)

*2-{Bis[4-(N-pyrrolidino)phenyl]methyl}-3-hydroxy-5,5-dimethylcyclohex-2-enon (**97a-pyr**)*
(MUS–9–5)

Es werden 71 mg (0.51 mmol) Dimedon (**98a**) und 1.00 mL (0.50 mmol) einer 0.50 M wässrigen KOH-Lsg. in einer Mischung aus 15 mL Wasser und 1 mL Acetonitril gelöst. Anschließend werden 197 mg (0.50 mmol) $(pyr)_2CH^+BF_4^-$ in fester Form zugegeben. Nach 1 h wird der neu entstandene Niederschlag abfiltriert und 30 min mit 10 mL Cyclohexan bei 40 °C behandelt. Die Lösung wird filtriert und das verbliebene Filtrat i. Vak. eingeengt. Man erhält 50 mg (23 %) **97a-pyr** als violetten Feststoff. ^{1}H NMR ($CDCl_3$, 300 MHz): δ = 1.08 (s, 6 H, $C(CH_3)_2$), 1.89–2.14 (m, 8 H, NCH_2CH_2), 2.27, 2.32 (2 s, 4 H, H-4, H-6), 3.14–3.34 (m, 8 H, NCH_2), 5.60 (s, 1 H, Ar_2CH), 6.32 (s, 1 H, OH), 6.50 (AA'BB'-System mit J_{AB} = 8.5 Hz, 4 H), 7.02 (AA'BB'-System mit J_{AB} = 8.4 Hz, 4 H); ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 75.5 MHz): δ = 25.45 (t, NCH_2CH_2), 28.38 (q, $C(CH_3)_2$), 31.76 (s, C-5), 42.64 (d, Ar_2CH), 43.13 (t), 47.57 (t, NCH_2), 50.62 (t), 112.06 (d), 118.01 (s, C-2), 128.32 (s), 129.38 (d), 146.78 (s), 169.96 (s, C-3), 197.15 (s, C-1).

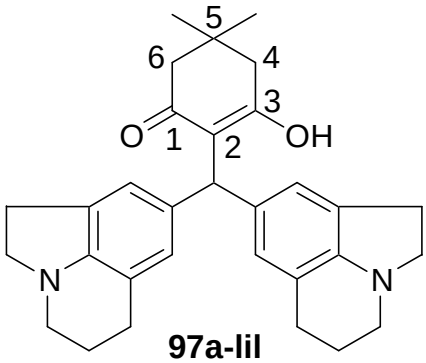


97a-pyr

*2-[Bis(lilolidin-8-yl)methyl]-3-hydroxy-5,5-dimethylcyclohex-2-enon (**97a-lil**)*

(MUS–7–3)

Es werden 167 mg (1.19 mmol) Dimedon (**98a**) und 2.60 mL (1.30 mmol) einer 0.50 M wässrigen KOH-Lsg. in 15 mL Wasser gelöst. Im Anschluss wird eine Lösung aus 417 mg (1.00 mmol) $(lil)_2CH^+BF_4^-$ in 8 mL Acetonitril während 5 min tropfenweise zugegeben. Im Anschluss wird die wässrige Reaktionslösung dreimal mit je 30 mL Diethylether extrahiert, die organischen Phasen vereint, über Na_2SO_4 getrocknet und eingeengt. Man erhält 289 mg (62 %) **97a-lil** als gelbes Öl. ^{1}H NMR ($CDCl_3$, 300 MHz): δ = 1.08 (s, 6 H, $C(CH_3)_2$), 2.02–2.10 (m, 4 H), 2.27, 2.32 (2 s, 4 H, H-4, H-6), 2.59–2.65 (m, 4 H), 2.82–2.88 (m, 4 H), 2.93–2.96 (m, 4 H), 3.20–3.26 (m, 4 H), 5.51 (s, 1 H, Ar_2CH), 6.59 (s, 2 H), 6.72 (s, 2 H); ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 75.5 MHz): δ = 23.21 (t), 23.95 (t), 28.36 (q, $C(CH_3)_2$), 28.78 (t), 31.80 (s, C-5), 43.14 (t), 44.12 (d, Ar_2CH), 47.45 (t), 50.61 (t), 55.27 (t), 118.25 (s, C-2), 119.63 (s), 122.35 (d), 126.44 (d), 129.50 (s), 132.37 (s), 148.92 (s), 170.01 (s, C-3), 197.22 (s, C-1); MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 468 (<1) [M^+], 331 (23), 330 (100), 329 (55), 328 (13), 172 (18); IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2948, 2840, 2805, 1618, 1492, 1467, 1437, 1386, 1332, 1275, 1146, 880 cm^{-1}.



97a-lil

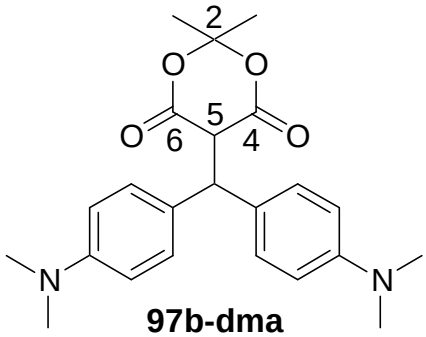
8.4.1.2 Präparative Umsetzung mit dem Carbanion von Meldrumsäure (96b)

*5-[Bis(4-dimethylaminophenyl)methyl]-2,2-dimethyl-[1,3]-dioxan-4,6-dion (**97b-dma**)*

(MUS–4–5)

Es werden 173 mg (1.20 mmol) Meldrumsäure (**98b**) und 2.60 mL (1.30 mmol) einer 0.50 M wässrigen KOH-Lsg. in 10 mL Wasser gelöst. Im Anschluss wird eine Lösung aus 340 mg (1.00 mmol) $(dma)_2CH^+BF_4^-$ in 7 mL Acetonitril während 3 min tropfenweise zugegeben. Die wässrige Reaktionslösung wird danach dreimal mit je 30 mL Diethylether extrahiert, die organischen Phasen vereint und über Na_2SO_4 getrocknet. Das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt. Man erhält 119 mg (30 %) **97b-dma** als gelben Feststoff mit Schmp. 140–145 °C.

^{1}H NMR ($CDCl_3$, 300 MHz): δ = 1.47, 1.71 (2 s, 2 × 3 H, $C(CH_3)_2$), 2.91 (s, 12 H, NMe_2), 4.23 (d, *J* = 2.9 Hz, 1 H, H-5), 5.20 (d, *J* = 2.7 Hz, 1 H, Ar_2CH), 6.66 (AA'BB'-System mit J_{AB} = 8.8 Hz, 4 H), 7.19 (AA'BB'-System mit J_{AB} = 9.0 Hz, 4 H); ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 75.5 MHz): δ = 27.91, 28.28 (2 q, $C(CH_3)_2$), 40.56 (q, NMe_2), 48.37 (d), 51.56 (d), 104.93 (s, C-2), 112.35 (d), 128.40 (s), 129.83 (d), 149.43 (s), 165.17 (s, C-4); MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 396 (<1) [M^+], 266 (14), 255 (15), 254 (98), 253 (100), 237 (28), 210 (32), 134 (26), 126 (22); IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2869, 2795, 1782, 1748, 1616, 1521, 1297, 1204, 1059, 814 cm^{-1}.



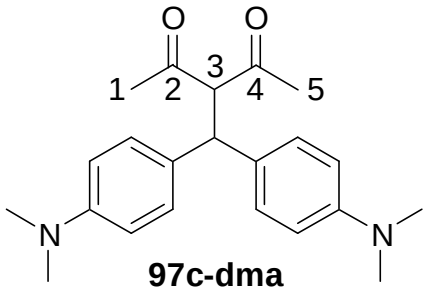
97b-dma

8.4.1.3 Präparative Umsetzung mit dem Carbanion von Acetylaceton (96c)

*3-[Bis(4-dimethylaminophenyl)methyl]pentan-2,4-dion (**97c-dma**)*[198]

(SLI–71–344)

Es werden 50 mg (0.50 mmol) Acetylaceton (**98c**) und 1.00 mL (0.50 mmol) einer 0.50 M wässrigen KOH-Lsg. in 15 mL Wasser und 0.5 mL Acetonitril gelöst. Anschließend werden 170 mg (0.50 mmol) $(dma)_2CH^+BF_4^-$ in fester Form zugegeben. Es wird über Nacht gerührt, der Niederschlag abfiltriert und mit 10 mL Wasser gewaschen. Nach Trocknung erhält man 150 mg (85 %) **97c-dma** als farbloses Pulver mit Schmp. 147–150 °C (Lit.[199]: 148–149 °C). ^{1}H NMR ($CDCl_3$, 300 MHz): δ = 1.99 (s, 6 H, H-1, H-5), 2.87 (s, 12 H, NMe_2), 4.61 (s, 2 H, H-3, Ar_2CH), 6.61 (AA'BB'-System mit J_{AB} = 8.7 Hz, 4 H), 7.09 (AA'BB'-System mit J_{AB} = 8.7 Hz, 4 H); ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 75.5 MHz): δ = 29.75 (q, C-1, C-5), 40.52 (q, NMe_2), 49.85 (d, Ar_2CH), 75.04 (d, C-3), 112.89 (d), 128.21 (d), 129.93 (s), 149.27 (s), 204.02 (s, C-2, C-4); MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 352 (53) [M^+], 309 (12), 254 (100), 253 (53), 237 (56), 126 (25); IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2890, 2808, 1734, 1694, 1614, 1520, 1356, 1166, 949, 803 cm^{-1}.



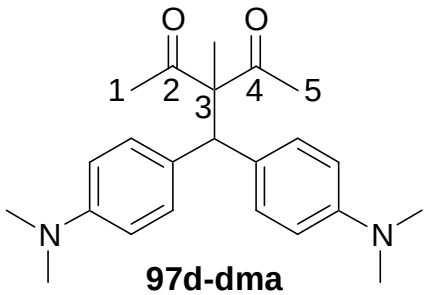
97c-dma

8.4.1.4 Präparative Umsetzung mit dem Carbanion von Methylacetylaceton (96d)

*3-[Bis(4-dimethylaminophenyl)methyl]-3-methylpentan-2,4-dion (**97d-dma**)*

(SLI–77–350)

Es werden 65 µL (0.50 mmol) Methylacetylaceton (**98d**) und 1.00 mL (0.50 mmol) einer 0.50 M wässrigen KOH-Lsg. in 8 mL Wasser und 0.5 mL Acetonitril gelöst. Anschließend werden 170 mg (0.50 mmol) $(dma)_2CH^+BF_4^-$ in fester Form zugegeben und über Nacht gerührt, wobei das gefärbte Benzhydrylkation verschwindet und ein neuer farbloser Niederschlag entsteht. Dieser Niederschlag wird abfiltriert und liefert 170 mg (94 %) **97d-dma** als farblosen Feststoff mit Schmp. 125–127 °C. ^{1}H NMR ($CDCl_3$, 300 MHz): δ = 1.57 (s, 3 H), 1.95 (s, 6 H, H-1, H-5), 2.88 (s, 12 H, NMe_2), 5.41 (s, 1 H, Ar_2CH), 6.58 (AA'BB'-System mit J_{AB} = 8.7 Hz, 4 H), 7.03 (AA'BB'-System mit J_{AB} = 8.7 Hz, 4 H); ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 75.5 MHz): δ = 16.62 (q), 27.11 (q, C-1, C-5), 40.48 (q, NMe_2), 51.00 (d, Ar_2CH), 73.30 (s, C-3), 112.27 (d), 129.53 (s), 130.25 (d), 148.92 (s), 206.91 (s, C-2, C-4); MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 366 (1) [M^+], 254 (47), 253 (100), 237 (15), 126 (9), 99 (12); IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2997, 2886, 2805, 1698, 1611, 1520, 1356, 1168, 1084, 950, 814 cm^{-1}.



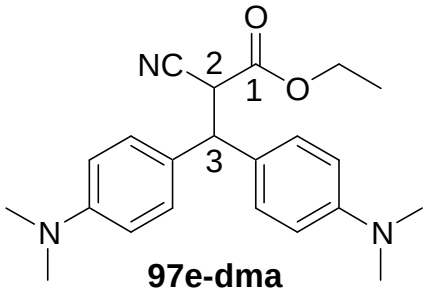
97d-dma

8.4.1.5 Präparative Umsetzung mit dem Carbanion von Ethylcyanacetat (96e)

*3-Bis(4-dimethylaminophenyl)-2-cyanopropansäureethylester (**97e-dma**)*

(SLI–74–365)

Es werden 53 µL (0.50 mmol) Ethylcyanacetat (**98e**) und 1.00 mL (0.50 mmol) einer 0.50 M wässrigen KOH-Lsg. in 10 mL Wasser und 0.5 mL Acetonitril gelöst. Anschließend werden 170 mg (0.50 mmol) $(dma)_2CH^+BF_4^-$ in fester Form zugegeben und 2 d gerührt. Die wässrige Reaktionslösung wird dreimal mit je 10 mL Diethylether extrahiert, die organischen Phasen vereint und über $MgSO_4$ getrocknet. Das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt. Man erhält 70 mg (38 %) **97e-dma** als grünen Feststoff. ^{1}H NMR ($CDCl_3$, 300 MHz): δ = 1.05 (t, *J* = 7.1 Hz, 3 H, OCH_2CH_3), 2.83/2.84 (2 s, 2 × 6 H, NMe_2), 4.03 (q, *J* = 7.2 Hz, 2 H, OCH_2), 4.07 (d, *J* = 8.5 Hz, 1 H), 4.49 (d, *J* = 8.5 Hz, 1 H), 6.63, 6.67 (2 × AA'BB'-System mit J_{AB} = 8.8 Hz, 4 H), 7.07 (AA'BB'-System mit J_{AB} = 8.7 Hz, 2 H), 7.15 (AA'BB'-System mit J_{AB} = 8.6 Hz, 2 H); ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 75.5 MHz): δ = 13.77 (q, OCH_2CH_3), 40.88/40.91 (2 q, NMe_2), 44.12 (d, C-2), 49.70 (d, C-3), 62.59 (t, OCH_2), 113.27/113.40 (2 d), 116.23 (s, CN), 128.26/128.65 (2 s), 128.43/128.86 (2 d), 149.29 (s), 165.35 (s, C-1); MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 365 (2) [M^+], 254 (55), 253 (100), 239 (18), 237 (20), 126 (17); IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2896, 2804, 2249, 1743, 1615, 1522, 1355, 1164, 947, 815 cm^{-1}.



97e-dma

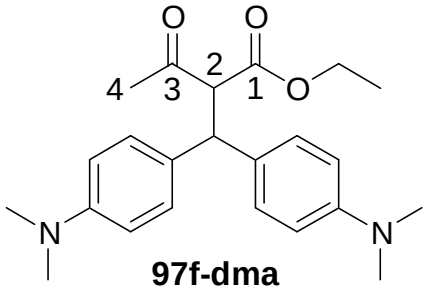
8.4.1.6 Präparative Umsetzung mit dem Carbanion von Acetessigester (96f)

*2-[Bis(4-dimethylaminophenyl)methyl]-3-oxobutansäureethylester (**97f-dma**)*

(SLI–72–345)

Es werden 63 µL (0.50 mmol) Acetessigester (**98f**) und 1.00 mL (0.50 mmol) einer 0.50 M wässrigen KOH-Lsg. in 10 mL Wasser und 0.5 mL Acetonitril gelöst. Anschließend werden 170 mg (0.50 mmol) $(dma)_2CH^+BF_4^-$ in fester Form zugegeben und über Nacht gerührt, wobei das gefärbte Benzhydrylkation verschwindet und ein neuer farbloser Niederschlag

entsteht. Der Niederschlag wird abfiltriert und mit 10 mL Wasser gewaschen. Man erhält 130 mg (68 %) **97f-dma** als farbloses Pulver mit Schmp. 127–130 °C. ^{1}H NMR ($CDCl_3$, 300 MHz): δ = 1.04 (t, *J* = 7.1 Hz, 3 H, OCH_2CH_3), 2.07 (s, 3 H, H-4), 2.86 (s, 12 H, NMe_2), 3.99 (q, *J* = 7.1 Hz, 2 H, OCH_2), 4.39 (d, *J* = 12.2 Hz, 1 H), 4.57 (d, *J* = 12.2 Hz, 1 H), 6.59–6.63 (m, 4 H), 7.08–7.14 (m, 4 H); ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 75.5 MHz): δ = 13.87 (q, OCH_2CH_3), 29.67 (q, C-4), 40.55/40.67 (2 q, NMe_2), 49.50 (d, Ar_2CH), 61.21 (t, OCH_2), 65.95 (d, C-2), 112.84/112.89 (2 d), 128.13/128.34 (2 d), 129.78/130.48 (2 s), 149.28/149.31 (2 s), 168.18 (s, C-1), 202.83 (s, C-3); MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 382 (7) [M^+], 254 (21), 253 (100), 237 (12); IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3073, 2982, 2889, 1727, 1708, 1614, 1522, 1354, 1153, 949, 801 cm^{-1}; $C_{23}H_{30}N_2O_3$ (382.50): Ber. C 72.22, H 7.91, N 7.32, Gef. C 72.02, H 7.68, N 7.29.



97f-dma

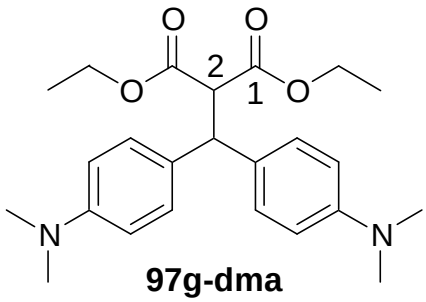
8.4.1.7 Präparative Umsetzung mit dem Carbanion von Malonsäurediethylester (96g)

*2-[Bis(4-dimethylaminophenyl)methyl]malonsäurediethylester (**97g-dma**)*

(SLI–73–346)

Es werden 75 µL (0.50 mmol) Malonsäurediethylester (**98g**) und 1.00 mL (0.50 mmol) einer 0.50 M wässrigen KOH-Lsg. in 10 mL Wasser und 0.5 mL Acetonitril gelöst. Anschließend werden 170 mg (0.50 mmol) $(dma)_2CH^+BF_4^-$ in fester Form zugegeben und 2 d gerührt. Die wässrige Reaktionslösung wird dreimal mit je 10 mL Diethylether extrahiert, die organischen Phasen vereint und über $MgSO_4$ getrocknet. Das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt. Man erhält 120 mg (58 %) **97g-dma** als schwach blauen Feststoff. ^{1}H NMR ($CDCl_3$, 300 MHz): δ = 1.00–1.07 (m, 6 H, OCH_2CH_3), 2.81/2.85 (2 s, 12 H, NMe_2), 4.00 (q, *J* = 7.1 Hz, 4 H, OCH_2), 4.22 (d, *J* = 12.1 Hz, 1 H), 4.52 (d, *J* = 12.1 Hz, 1 H), 6.63, 6.71 (2 × AA'BB'-System mit J_{AB} = 8.6 Hz, 4 H), 7.11–7.19 (m, 4 H); ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 75.5 MHz): δ = 13.85 (q, OCH_2CH_3), 40.83/41.60 (2 q, NMe_2), 49.84 (d, Ar_2CH), 58.02 (d, C-2), 61.37 (t, OCH_2), 113.13/114.66 (2 d), 128.34/128.43 (2 d), 130.38/132.65 (2 s), 149.23/149.27 (2 s), 168.46/170.66 (2 s, C-1); MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 412 (7) [M^+], 254 (29), 253 (100),

237 (11); IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2982, 2805, 1755, 1738, 1725, 1613, 1522, 1353, 1260, 1135, 1031, 948, 806 cm^{-1}; $C_{24}H_{32}N_2O_4$ (412.52): Ber. C 69.88, H 7.82, N 6.79, Gef. C 69.56, H 7.61, N 6.80.



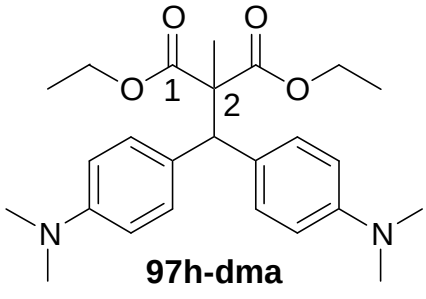
97g-dma

8.4.1.8 Präparative Umsetzung mit dem Carbanion von Methylmalonsäurediethylester (96h)

*2-[Bis(4-dimethylaminophenyl)methyl]-2-methylmalonsäurediethylester (**97h-dma**)*

(SLI–76–ML–349)

Es werden 85 µL (0.50 mmol) Methylmalonsäurediethylester (**98h**) und 1.00 mL (0.50 mmol) einer 0.50 M wässrigen KOH-Lsg. in 12 mL Wasser und 0.5 mL Acetonitril gelöst. Anschließend werden 170 mg (0.50 mmol) $(dma)_2CH^+BF_4^-$ in fester Form zugegeben und über Nacht gerührt. Der Niederschlag wird abfiltriert und liefert 80 mg (38 %) **97h-dma** als schwach blauen Feststoff. ^{1}H NMR ($CDCl_3$, 300 MHz): δ = 1.11 (t, *J* = 7.1 Hz, 6 H, OCH_2CH_3), 1.58 (s, 3 H), 2.87 (s, 12 H, NMe_2), 4.04–4.11 (m, 4 H, OCH_2CH_3), 4.74 (s, 1 H, Ar_2CH), 6.62–6.66 (m, 4 H), 7.21 (d, *J* = 8.7 Hz, 4 H); ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 75.5 MHz): δ = 13.73 (q, OCH_2CH_3), 19.41 (q), 40.79/40.87 (2 q, NMe_2), 55.48 (d, Ar_2CH), 58.89 (s, C-2), 61.92 (t, OCH_2), 112.67/112.87 (2 d), 129.04/129.15 (2 s), 130.41/130.46 (2 d), 149.06/149.14 (2 s), 173.46/173.86 (2 s, C-1); MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 426 (< 1) [M^+], 254 (29), 253 (100), 237 (12), 126 (12); IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2983, 2948, 2887, 2800, 1724, 1613, 1521, 1348, 1226, 1114, 947, 815 cm^{-1}.



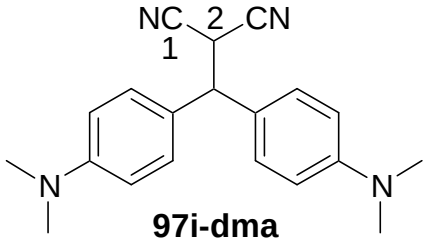
97h-dma

8.4.1.9 Präparative Umsetzung mit dem Carbanion von Malonsäuredinitril (96i)

*2-[Bis(4-dimethylaminophenyl)methyl]malonsäuredinitril (**97i-dma**)*

(SLI–75ii–362)

Es werden 53 µL (0.50 mmol) Malonsäuredinitril (**98i**) und 1.00 mL (0.50 mmol) einer 0.50 M wässrigen KOH-Lsg. in 10 mL Wasser und 1.0 mL Acetonitril gelöst. Anschließend werden 170 mg (0.50 mmol) $(dma)_2CH^+BF_4^-$ in fester Form zugegeben und 1 h gerührt. Der Niederschlag wird abfiltriert und mit 20 mL Diethylether für 30 min behandelt. Die Suspension wird filtriert und die verbleibende Lösung wird i. Vak. eingeengt. Man erhält 90 mg (57 %) **97i-dma** als farblosen Feststoff. ^{1}H NMR ($CDCl_3$, 300 MHz): δ = 2.93/2.94 (2 s, 12 H, NMe_2), 4.28 (d, *J* = 8.0 Hz, 1 H), 4.45 (d, *J* = 8.0 Hz, 1 H), 6.65–6.71 (m, 4 H), 7.17, 7.32 (2 × AA'BB'-System mit J_{AB} = 8.7 Hz, 4 H); ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 75.5 MHz): δ = 29.73 (d, C-2), 40.38 (q, NMe_2), 50.40 (d, Ar_2CH), 112.40 (s, C-1), 112.57 (d), 125.25 (s), 128.52 (d), 150.18 (s); MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 318 (2) [M^+], 316 (9), 254 (50), 253 (100), 237 (22), 126 (11).



97i-dma

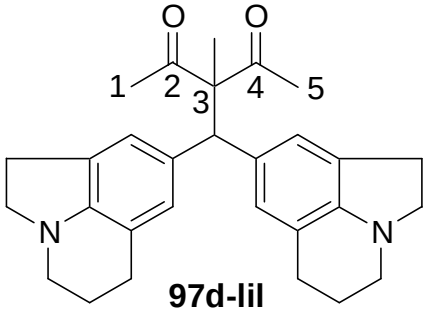
8.4.2 Präparative Umsetzungen der Carbanionen in Dimethylsulfoxid

8.4.2.1 Präparative Umsetzung mit dem Carbanion von Methylacetylaceton (96d)

*3-[Bis(lilolidin-8-yl)methyl]-3-methylpent-2,4-dion (**97d-lil**)*

(SLI–84–370)

Zu einer Lösung von 100 mg (0.66 mmol) des Kaliumsalzes von Methylacetylaceton (**96d**) in 5 mL Dimethylsulfoxid werden 278 mg (0.66 mmol) $(lil)_2CH^+BF_4^-$ in fester Form zugegeben. Nach 5 min wird mit 20 mL Wasser versetzt und der neu entstandene farblose Niederschlag abfiltriert. Dieser Niederschlag wird mit 30 mL *n*-Pentan für 30 min behandelt. Die daraus resultierende Suspension wird filtriert und die zurückbleibende Lösung i. Vak. eingeengt. Man erhält 80 mg (27 %) **97d-lil** als farbloses Öl. ^{1}H NMR ($CDCl_3$, 300 MHz): δ = 1.55 (s, 3 H), 1.94 (s, 6 H, H-1, H-5), 2.02–2.07 (m, 4 H), 2.59 (t, *J* = 6.6 Hz, 4 H), 2.82 (t, *J* = 7.7 Hz, 4 H), 2.90–2.94 (m, 4 H), 3.16–3.22 (m, 4 H), 5.31 (s, 1 H, Ar_2CH), 6.62/6.72 (2 s, 4 H); ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 75.5 MHz): δ = 16.91 (q, C-1, C-5), 23.21 (t), 23.87 (t), 27.26 (q), 28.74 (t) 47.57 (t), 52.55 (d, Ar_2CH), 55.20 (t), 73.47 (s, C-3), 118.76 (s), 123.22/127.37 (2 d), 128.40/132.07 (2 s), 148.28 (s), 207.05 (s, C-2, C-4); MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 442 (< 1) [M^+], 330 (100), 329 (80), 326 (74), 325 (39), 187 (24), 170 (27); IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2925, 2840, 2807, 1694, 1614, 1494, 1464, 1275, 1191, 911, 732 cm^{-1}.



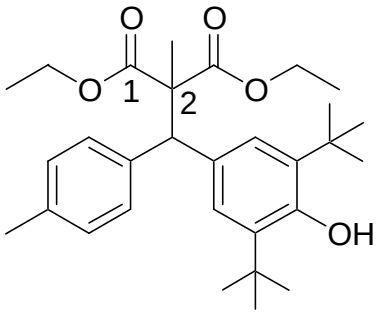
97d-lil

8.4.2.2 Präparative Umsetzung mit dem Carbanion von Methylmalonsäurediethylester (96h)

2-[(3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)-p-tolylmethyl]-2-methylmalonsäurediethylester ***(97h-(tol)CM)***

(SLI–83–377)

Zu einer Lösung von 106 mg (0.50 mmol) des Kaliumsalzes von Methylmalonsäurediethylester (**96h**) in 5 mL Dimethylsulfoxid werden 154 mg (0.50 mmol) (tol)CM in fester Form portionsweise zugegeben. Nach 20 min wird mit 30 mL *n*-Pentan und 20 mL Wasser versetzt. Die Phasen werden getrennt und die organische Phase über $MgSO_4$ getrocknet. Das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt. Man erhält 95 mg (39 %) **97h-(tol)CM** als gelbes Öl. ^{1}H NMR ($CDCl_3$, 300 MHz): δ = 1.00/1.08 (2 t, *J* = 7.1 Hz, 6 H, OCH_2CH_3), 1.39 (s, 18 H, $C(CH_3)_3$), 1.55 (s, 3 H), 2.28 (s, 3 H), 3.97/4.03 (2 q, *J* = 7.2 Hz, 4 H, OCH_2), 4.97 (s, 1 H), 5.03 (s, 1 H), 7.04 (AA'BB'-System mit J_{AB} = 7.9 Hz, 2 H), 7.15 (s, 2 H), 7.28 (AA'BB'-System mit J_{AB} = 8.1 Hz, 2 H); ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 75.5 MHz): δ = 13.68/13.74 (2 q, OCH_2CH_3), 19.27 (q), 20.91 (q), 30.31 (q, $C(CH_3)_3$), 34.28 (s, $C(CH_3)_3$), 54.61 (d, Ar_2CH), 59.21 (s, C-2), 61.14/61.24 (2 t, OCH_2), 126.44 (d), 128.51 (d), 129.88 (d), 131.26 (s), 134.96 (s), 135.77 (s), 138.19 (s), 152.25 (s, COH), 171.32/171.60 (2 s, C-1); MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 482 (2) [M^+], 310 (23), 309 (100), 308 (22), 294 (16), 293 (70), 265 (25), 252 (12), 251 (45), 129 (12); IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2959, 2873, 1732, 1657, 1614, 1437, 1239, 1210, 1107, 918, 734 cm^{-1}.



97h-(tol)CM

8.4.3 Kinetische Messungen der Carbanionen in Wasser

8.4.3.1 Kinetische Messungen mit dem Carbanion von Dimedon (96a)

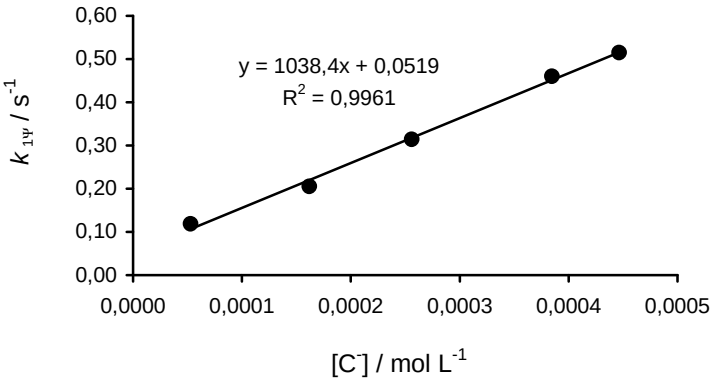
Tabelle 8.60. Kinetische Messungen der Reaktion von $(dma)_2CH^+BF_4^-$ (stabilisiert durch Benzolsulfonsäure (BSA)) und dem Kaliumsalz von Dimedon (**96a**) mittels J&M bei 605 nm in Wasser bei 20 °C.

Nr.	$[E]_0$ / mol L^{-1}	$[OH^-]_0$ / mol L^{-1}	$[CH]_0$ / mol L^{-1} [a]	$[C^-]$ / mol L^{-1}	$[OH^-]$ / mol L^{-1}
MUS–K–5–1	1.74×10^{-5}	5.91×10^{-5}	5.29×10^{-5}	5.29×10^{-5}	6.22×10^{-6}
MUS–K–5–2	2.00×10^{-5}	1.69×10^{-4}	1.62×10^{-4}	1.62×10^{-4}	7.05×10^{-6}
MUS–K–5–4	2.15×10^{-5}	2.56×10^{-4}	2.62×10^{-4}	2.56×10^{-4}	8.39×10^{-8}
MUS–K–5–5	2.27×10^{-5}	3.85×10^{-4}	3.91×10^{-4}	3.85×10^{-4}	1.25×10^{-7}
MUS–K–5–6	2.21×10^{-5}	4.49×10^{-4}	4.47×10^{-4}	4.47×10^{-4}	2.38×10^{-6}

Nr.	$k_{1\Psi,obs}$ / s^{-1}	U / %	$k_{1\Psi,OH^-}$ / s^{-1} [b]	$k_{1\Psi}$ / s^{-1}
MUS–K–5–1	1.19×10^{-1}	81	8.14×10^{-4}	1.18×10^{-1}
MUS–K–5–2	2.06×10^{-1}	75	9.23×10^{-4}	2.05×10^{-1}
MUS–K–5–4	3.14×10^{-1}	71	1.10×10^{-5}	3.14×10^{-1}
MUS–K–5–5	4.60×10^{-1}	95	1.64×10^{-5}	4.60×10^{-1}
MUS–K–5–6	5.15×10^{-1}	98	3.11×10^{-4}	5.15×10^{-1}

[a] Verbliebene $[OH^-]_0$ nach Neutralisation mit Benzolsulfonsäure (BSA).

[b] Berechnet mit $k_{2,OH^-} = 1.31 \times 10^2$ L mol^{-1} s^{-1} aus Lit.[98].



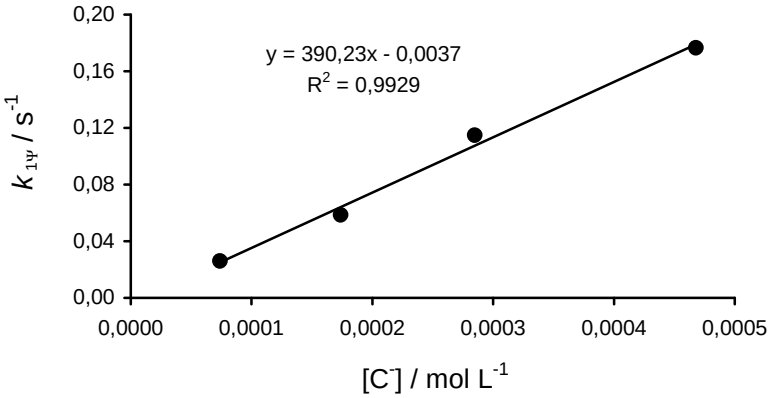
$k_{2,C^-} = 1.04 \times 10^3$ L mol^{-1} s^{-1}

Tabelle 8.61. Kinetische Messungen der Reaktion von $(pyr)_2CH^+BF_4^-$ mit dem Kaliumsalz von Dimedon (**96a**) mittels J&M bei 615 nm in Wasser bei 20 °C.

Nr.	$[E]_0$ / mol L^{-1}	$[OH^-]_0$ / mol L^{-1}	$[CH]_0$ / mol L^{-1}	$[C^-]$ / mol L^{-1}	$[OH^-]$ / mol L^{-1}
MUS–K–4–2	1.89×10^{-5}	1.80×10^{-4}	1.74×10^{-4}	1.74×10^{-4}	6.06×10^{-6}
MUS–K–4–3	2.44×10^{-5}	7.74×10^{-5}	7.39×10^{-5}	7.39×10^{-5}	3.54×10^{-6}
MUS–K–4–4	1.88×10^{-5}	4.79×10^{-4}	4.68×10^{-4}	4.68×10^{-4}	1.11×10^{-5}
MUS–K–4–5	1.94×10^{-5}	3.08×10^{-4}	2.85×10^{-4}	2.85×10^{-4}	2.30×10^{-5}

Nr.	$k_{1\Psi,obs}$ / s^{-1}	U / %	$k_{1\Psi,OH^-}$ / s^{-1} [a]	$k_{1\Psi}$ / s^{-1}
MUS–K–4–2	5.88×10^{-2}	76	2.94×10^{-4}	5.85×10^{-2}
MUS–K–4–3	2.62×10^{-2}	65	1.72×10^{-4}	2.60×10^{-2}
MUS–K–4–4	1.77×10^{-1}	69	5.38×10^{-4}	1.76×10^{-1}
MUS–K–4–5	1.16×10^{-1}	74	1.12×10^{-3}	1.15×10^{-1}

[a] Berechnet mit $k_{2,OH^-} = 4.85 \times 10^1$ L mol^{-1} s^{-1} aus Lit.[98].



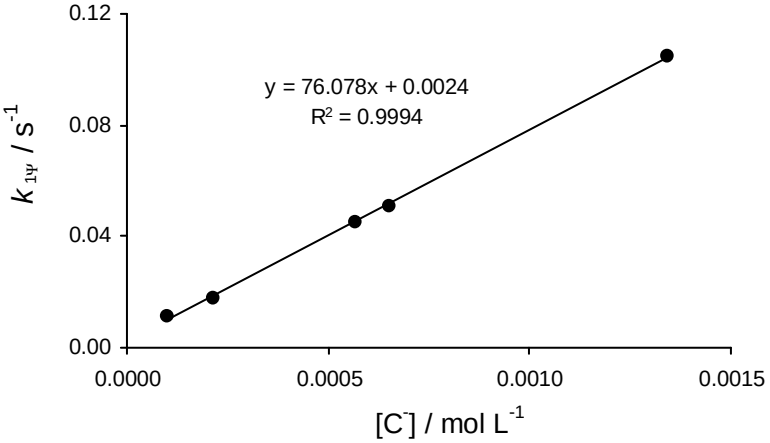
$k_{2,C^-} = 3.90 \times 10^2$ L mol^{-1} s^{-1}

Tabelle 8.62. Kinetische Messungen der Reaktion von $(ind)_2CH^+BF_4^-$ mit dem Kaliumsalz von Dimedon (**96a**) mittels J&M bei 615 nm in Wasser bei 20 °C.

Nr.	$[E]_0$ / mol L^{-1}	$[OH^-]_0$ / mol L^{-1}	$[CH]_0$ / mol L^{-1}	$[C^-]$ / mol L^{-1}	$[OH^-]$ / mol L^{-1}
MUS–K–3–1	2.24×10^{-5}	2.15×10^{-4}	3.31×10^{-4}	2.15×10^{-4}	3.70×10^{-9}
MUS–K–3–2	2.00×10^{-5}	5.75×10^{-4}	5.67×10^{-4}	5.67×10^{-4}	8.14×10^{-6}
MUS–K–3–3	2.12×10^{-5}	1.01×10^{-4}	1.20×10^{-4}	1.01×10^{-4}	1.06×10^{-8}
MUS–K–3–4	1.94×10^{-5}	6.50×10^{-4}	6.59×10^{-4}	6.50×10^{-4}	1.42×10^{-7}
MUS–K–3–5	1.97×10^{-5}	1.36×10^{-3}	1.34×10^{-3}	1.34×10^{-3}	2.01×10^{-5}

Nr.	$k_{1\Psi,obs}$ / s^{-1}	U / %	$k_{1\Psi,OH^-}$ / s^{-1} [a]	$k_{1\Psi}$ / s^{-1}
MUS–K–3–1	1.79×10^{-2}	69	3.99×10^{-8}	1.79×10^{-2}
MUS–K–3–2	4.56×10^{-2}	91	8.79×10^{-5}	4.55×10^{-2}
MUS–K–3–3	1.13×10^{-2}	77	1.14×10^{-7}	1.13×10^{-2}
MUS–K–3–4	5.09×10^{-2}	93	1.53×10^{-6}	5.09×10^{-2}
MUS–K–3–5	1.05×10^{-1}	98	2.22×10^{-4}	1.05×10^{-1}

[a] Berechnet mit $k_{2,OH^-} = 1.08 \times 10^1$ L mol^{-1} s^{-1} aus Lit.[98].



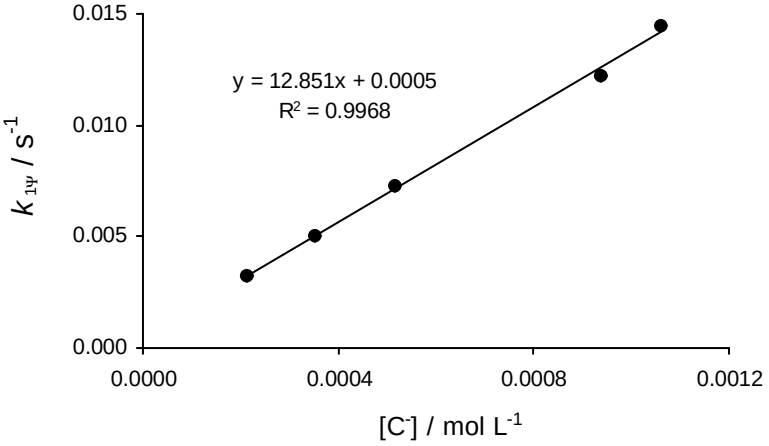
$k_{2,C^-} = 7.61 \times 10^1$ L mol^{-1} s^{-1}

Tabelle 8.63. Kinetische Messungen der Reaktion von $(lil)_2CH^+BF_4^-$ mit dem Kaliumsalz von Dimedon (**96a**) mittels J&M bei 630 nm in Wasser bei 20 °C.

Nr.	$[E]_0$ / mol L^{-1}	$[OH^-]_0$ / mol L^{-1}	$[CH]_0$ / mol L^{-1}	$[C^-]$ / mol L^{-1}	$[OH^-]$ / mol L^{-1}
MUS–K–2–1	2.31×10^{-5}	2.12×10^{-4}	3.49×10^{-4}	2.12×10^{-4}	3.09×10^{-9}
MUS–K–2–2	1.28×10^{-5}	3.53×10^{-4}	3.79×10^{-4}	3.53×10^{-4}	2.71×10^{-8}
MUS–K–2–3	1.25×10^{-5}	5.15×10^{-4}	5.67×10^{-4}	5.15×10^{-4}	1.98×10^{-8}
MUS–K–2–4	1.37×10^{-5}	9.45×10^{-4}	9.38×10^{-4}	9.38×10^{-4}	7.26×10^{-6}
MUS–K–2–5	1.16×10^{-5}	1.12×10^{-3}	1.06×10^{-3}	1.06×10^{-3}	6.00×10^{-5}

Nr.	$k_{1\Psi,obs}$ / s^{-1}	U / %	$k_{1\Psi,OH^-}$ / s^{-1} [a]	$k_{1\Psi}$ / s^{-1}
MUS–K–2–1	3.25×10^{-3}	61	6.67×10^{-9}	3.25×10^{-3}
MUS–K–2–2	5.06×10^{-3}	68	5.84×10^{-8}	5.06×10^{-3}
MUS–K–2–3	7.32×10^{-3}	79	4.27×10^{-8}	7.32×10^{-3}
MUS–K–2–4	1.22×10^{-2}	56	1.57×10^{-5}	1.22×10^{-2}
MUS–K–2–5	1.46×10^{-2}	90	1.30×10^{-4}	1.45×10^{-2}

[a] Berechnet mit $k_{2,OH^-} = 2.16$ L mol^{-1} s^{-1} aus Lit.[98].



$k_{2,C^-} = 1.29 \times 10^1$ L mol^{-1} s^{-1}

8.4.3.2 Kinetische Messungen mit dem Carbanion von Meldrumsäure (96b)

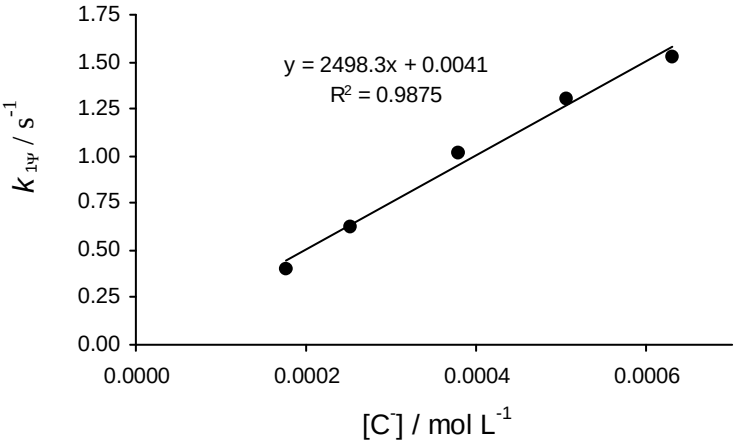
Tabelle 8.64. Kinetische Messungen der Reaktion von $(dma)_2CH^+BF_4^-$ (stabilisiert durch Benzolsulfonsäure (BSA)) und dem Kaliumsalz von Meldrumsäure (**96b**) mittels Stopped-flow bei 605 nm in Wasser bei 20 °C.

Nr.	$[E]_0$ / mol L^{-1}	[BSA] / mol L^{-1}	$[OH^-]_0$ / mol L^{-1} [a]	$[CH]_0$ / mol L^{-1}	$[OH^-]$ / mol L^{-1}
MUS–K–9–3	1.96×10^{-5}	2.01×10^{-5}	2.53×10^{-4}	1.76×10^{-4}	7.69×10^{-5}
MUS–K–9–4	1.96×10^{-5}	2.01×10^{-5}	4.35×10^{-4}	2.52×10^{-4}	1.83×10^{-4}
MUS–K–9–5	1.96×10^{-5}	2.01×10^{-5}	8.89×10^{-4}	3.78×10^{-4}	5.11×10^{-4}
MUS–K–9–6	1.96×10^{-5}	2.01×10^{-5}	1.34×10^{-3}	5.04×10^{-4}	8.36×10^{-4}
MUS–K–9–7	1.96×10^{-5}	2.01×10^{-5}	1.80×10^{-3}	6.30×10^{-4}	1.17×10^{-3}

Nr.	$[C^-]$ / mol L^{-1}	$k_{1\Psi,obs}$ / s^{-1}	$k_{1\Psi,OH^-}$ / s^{-1} [b]	$k_{1\Psi}$ / s^{-1}
MUS–K–9–3	1.76×10^{-4}	4.16×10^{-1}	1.01×10^{-2}	4.06×10^{-1}
MUS–K–9–4	2.52×10^{-4}	6.46×10^{-1}	2.40×10^{-2}	6.22×10^{-1}
MUS–K–9–5	3.78×10^{-4}	1.08	6.69×10^{-2}	1.02
MUS–K–9–6	5.04×10^{-4}	1.41	1.10×10^{-1}	1.30
MUS–K–9–7	6.30×10^{-4}	1.68	1.53×10^{-1}	1.52

[a] Verbliebene $[OH^-]_0$ nach Neutralisation mit Benzolsulfonsäure (BSA).

[b] Berechnet mit $k_{2,OH^-} = 1.31 \times 10^2$ L mol^{-1} s^{-1} aus Lit.[98].



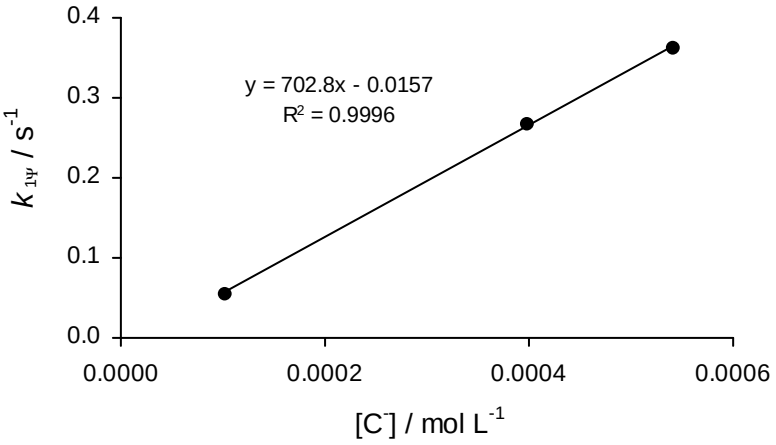
$k_{2,C^-} = 2.50 \times 10^3$ L mol^{-1} s^{-1}

Tabelle 8.65. Kinetische Messungen der Reaktion von $(pyr)_2CH^+BF_4^-$ mit dem Kaliumsalz von Meldrumsäure (**96b**) mittels J&M bei 615 nm in Wasser bei 20 °C.

Nr.	$[E]_0$ / mol L^{-1}	$[OH^-]_0$ / mol L^{-1}	$[CH]_0$ / mol L^{-1}	$[C^-]$ / mol L^{-1}	$[OH^-]$ / mol L^{-1}
MUS–K–8–2	2.09×10^{-5}	1.03×10^{-4}	1.03×10^{-4}	1.03×10^{-4}	2.55×10^{-7}
MUS–K–8–4	2.37×10^{-5}	4.13×10^{-4}	3.99×10^{-4}	3.99×10^{-4}	1.40×10^{-5}
MUS–K–8–5	2.14×10^{-5}	5.43×10^{-4}	5.41×10^{-4}	5.41×10^{-4}	2.16×10^{-6}

Nr.	$k_{1\Psi,obs}$ / s^{-1}	U / %	$k_{1\Psi,OH^-}$ / s^{-1} [a]	$k_{1\Psi}$ / s^{-1}
MUS–K–8–2	5.53×10^{-2}	61	1.23×10^{-5}	5.53×10^{-2}
MUS–K–8–4	2.69×10^{-1}	85	6.80×10^{-4}	2.68×10^{-1}
MUS–K–8–5	3.62×10^{-1}	83	1.05×10^{-4}	3.62×10^{-1}

[a] Berechnet mit $k_{2,OH^-} = 4.85 \times 10^1$ L mol^{-1} s^{-1} aus Lit.[98].



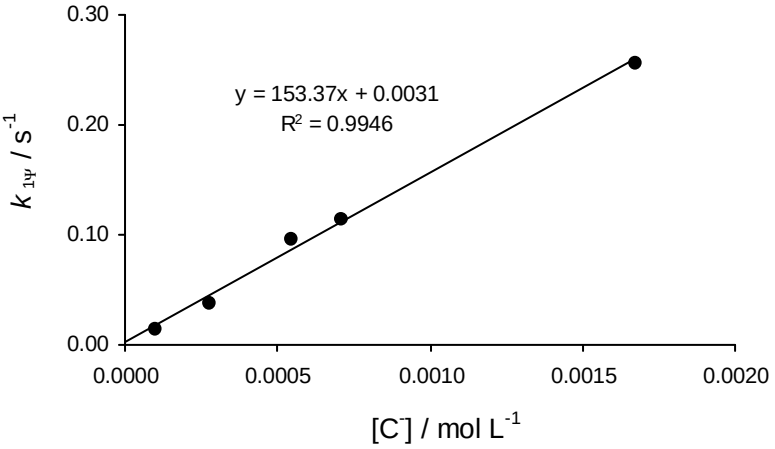
$k_{2,C^-} = 7.03 \times 10^2$ L mol^{-1} s^{-1}

Tabelle 8.66. Kinetische Messungen der Reaktion von $(ind)_2CH^+BF_4^-$ mit dem Kaliumsalz von Meldrumsäure (**96b**) mittels J&M bei 615 nm in Wasser bei 20 °C.

Nr.	$[E]_0$ / mol L^{-1}	$[OH^-]_0$ / mol L^{-1}	$[CH]_0$ / mol L^{-1}	$[C^-]$ / mol L^{-1}	$[OH^-]$ / mol L^{-1}
MUS–K–7–2	2.07×10^{-5}	9.91×10^{-5}	1.02×10^{-4}	9.91×10^{-5}	2.14×10^{-8}
MUS–K–7–3	2.29×10^{-5}	2.74×10^{-4}	3.23×10^{-4}	2.74×10^{-4}	3.53×10^{-9}
MUS–K–7–4	2.00×10^{-5}	5.42×10^{-4}	5.92×10^{-4}	5.42×10^{-4}	6.84×10^{-9}
MUS–K–7–5	2.10×10^{-5}	7.06×10^{-4}	7.14×10^{-4}	7.06×10^{-4}	5.53×10^{-8}
MUS–K–7–6	2.45×10^{-5}	1.69×10^{-3}	1.67×10^{-3}	1.67×10^{-3}	2.01×10^{-5}

Nr.	$k_{1\Psi,obs}$ / s^{-1}	U / %	$k_{1\Psi,OH^-}$ / s^{-1} [a]	$k_{1\Psi}$ / s^{-1}
MUS–K–7–2	1.44×10^{-2}	70	2.31×10^{-7}	1.44×10^{-2}
MUS–K–7–3	3.88×10^{-2}	89	3.81×10^{-8}	3.88×10^{-2}
MUS–K–7–4	9.71×10^{-2}	90	7.39×10^{-8}	9.71×10^{-2}
MUS–K–7–5	1.14×10^{-1}	97	5.97×10^{-7}	1.14×10^{-1}
MUS–K–7–6	2.56×10^{-1}	97	2.17×10^{-4}	2.56×10^{-1}

[a] Berechnet mit $k_{2,OH^-} = 1.08 \times 10^1$ L mol^{-1} s^{-1} aus Lit.[98].



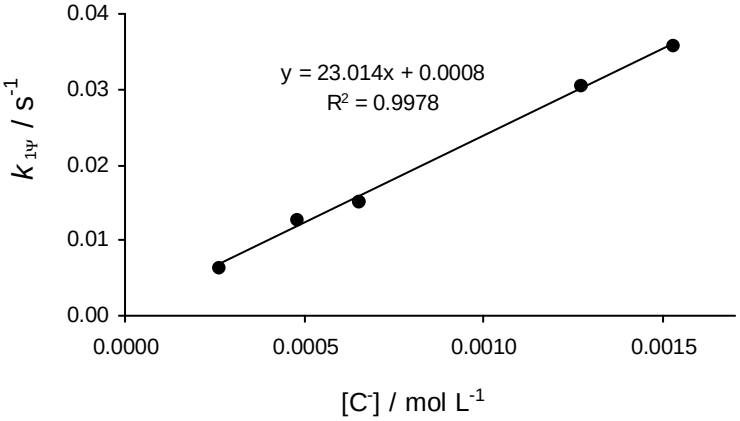
$k_{2,C^-} = 1.53 \times 10^2$ L mol^{-1} s^{-1}

Tabelle 8.67. Kinetische Messungen der Reaktion von $(lil)_2CH^+BF_4^-$ mit dem Kaliumsalz von Meldrumsäure (**96b**) mittels J&M bei 630 nm in Wasser bei 20 °C.

Nr.	$[E]_0$ / mol L^{-1}	$[OH^-]_0$ / mol L^{-1}	$[CH]_0$ / mol L^{-1}	$[C^-]$ / mol L^{-1}	$[OH^-]$ / mol L^{-1}
MUS–K–6–1	1.78×10^{-5}	2.61×10^{-4}	2.61×10^{-4}	2.61×10^{-4}	4.05×10^{-7}
MUS–K–6–2	1.74×10^{-5}	4.79×10^{-4}	5.28×10^{-4}	4.79×10^{-4}	6.17×10^{-9}
MUS–K–6–3	1.97×10^{-5}	6.50×10^{-4}	6.79×10^{-4}	6.50×10^{-4}	1.41×10^{-8}
MUS–K–6–4	1.88×10^{-5}	1.27×10^{-3}	1.28×10^{-3}	1.27×10^{-3}	7.95×10^{-8}
MUS–K–6–5	1.68×10^{-5}	1.54×10^{-3}	1.53×10^{-3}	1.53×10^{-3}	1.01×10^{-5}

Nr.	$k_{1\Psi,obs}$ / s^{-1}	U / %	$k_{1\Psi,OH^-}$ / s^{-1} [a]	$k_{1\Psi}$ / s^{-1}
MUS–K–6–1	6.38×10^{-3}	78	8.76×10^{-7}	6.38×10^{-3}
MUS–K–6–2	1.26×10^{-2}	91	1.33×10^{-8}	1.26×10^{-2}
MUS–K–6–3	1.52×10^{-2}	82	3.05×10^{-8}	1.52×10^{-2}
MUS–K–6–4	3.04×10^{-2}	99	1.72×10^{-7}	3.04×10^{-2}
MUS–K–6–5	3.57×10^{-2}	100	2.18×10^{-5}	3.57×10^{-2}

[a] Berechnet mit $k_{2,OH^-} = 2.16$ L mol^{-1} s^{-1} aus Lit.[98].



$k_{2,C^-} = 2.30 \times 10^1$ L mol^{-1} s^{-1}

8.4.3.3 Kinetische Messungen mit dem Carbanion von Acetylaceton (96c)

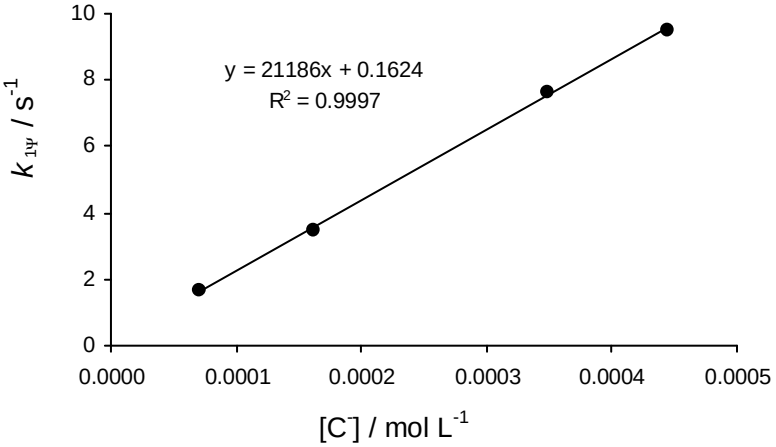
Tabelle 8.68. Kinetische Messungen der Reaktion von $(dma)_2CH^+BF_4^-$ (stabilisiert durch Benzolsulfonsäure (BSA)) und dem Kaliumsalz von Acetylaceton (**96c**) mittels Stopped-flow bei 605 nm in Wasser bei 20 °C.

Nr.	$[E]_0$ / mol L^{-1}	[BSA] / mol L^{-1}	$[OH^-]_0$ / mol L^{-1} [a]	$[CH]_0$ / mol L^{-1}	$[OH^-]$ / mol L^{-1}
BUT–208–2	9.82×10^{-6}	1.19×10^{-5}	8.81×10^{-5}	1.09×10^{-4}	1.80×10^{-5}
BUT–208–1	9.82×10^{-6}	1.19×10^{-5}	1.88×10^{-4}	2.19×10^{-4}	2.75×10^{-5}
BUT–208–3	9.82×10^{-6}	1.19×10^{-5}	3.88×10^{-4}	4.38×10^{-4}	3.92×10^{-5}
BUT–208–4	9.82×10^{-6}	1.19×10^{-5}	4.88×10^{-4}	5.47×10^{-4}	4.34×10^{-5}

Nr.	$[C^-]$ / mol L^{-1}	$k_{1\Psi,obs}$ / s^{-1}	$k_{1\Psi,OH^-}$ / s^{-1} [b]	$k_{1\Psi}$ / s^{-1}
BUT–208–2	7.01×10^{-5}	1.69	2.36×10^{-3}	1.69
BUT–208–1	1.61×10^{-4}	3.49	3.60×10^{-3}	3.49
BUT–208–3	3.49×10^{-4}	7.63	5.13×10^{-3}	7.63
BUT–208–4	4.45×10^{-4}	9.55	5.69×10^{-3}	9.55

[a] Verbliebene $[OH^-]_0$ nach Neutralisation mit Benzolsulfonsäure (BSA).

[b] Berechnet mit $k_{2,OH^-} = 1.31 \times 10^2$ L mol^{-1} s^{-1} aus Lit.[98].



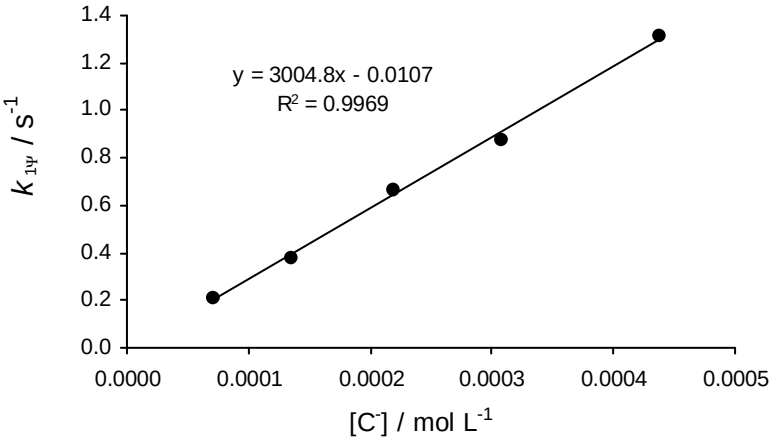
$k_{2,C^-} = 2.12 \times 10^4$ L mol^{-1} s^{-1}

Tabelle 8.69. Kinetische Messungen der Reaktion von $(thq)_2CH^+BF_4^-$ mit dem Kaliumsalz von Acetylaceton (**96c**) mittels J&M bei 620 nm in Wasser bei 20 °C.

Nr.	$[E]_0$ / mol L^{-1}	$[OH^-]_0$ / mol L^{-1}	$[CH]_0$ / mol L^{-1}	$[C^-]$ / mol L^{-1}	$[OH^-]$ / mol L^{-1}
BUT–199–5	1.39×10^{-5}	1.13×10^{-4}	8.63×10^{-5}	7.00×10^{-5}	4.30×10^{-5}
BUT–199–1	1.62×10^{-5}	1.76×10^{-4}	1.68×10^{-4}	1.35×10^{-4}	4.10×10^{-5}
BUT–199–2	1.61×10^{-5}	2.64×10^{-4}	2.68×10^{-4}	2.19×10^{-4}	4.49×10^{-5}
BUT–199–3	1.71×10^{-5}	3.72×10^{-4}	3.54×10^{-4}	3.07×10^{-4}	6.51×10^{-5}
BUT–199–4	1.75×10^{-5}	4.77×10^{-4}	5.45×10^{-4}	4.37×10^{-4}	4.03×10^{-5}

Nr.	$k_{1\Psi,obs}$ / s^{-1}	U / %	$k_{1\Psi,OH^-}$ / s^{-1} [a]	$k_{1\Psi}$ / s^{-1}
BUT–199–5	2.16×10^{-1}	96	1.01×10^{-3}	2.15×10^{-1}
BUT–199–1	3.79×10^{-1}	88	9.67×10^{-4}	3.78×10^{-1}
BUT–199–2	6.67×10^{-1}	96	1.06×10^{-3}	6.66×10^{-1}
BUT–199–3	8.79×10^{-1}	87	1.54×10^{-3}	8.77×10^{-1}
BUT–199–4	1.32	89	9.51×10^{-4}	1.32

[a] Berechnet mit $k_{2,OH^-} = 2.36 \times 10^1$ L mol^{-1} s^{-1} aus Lit.[98].



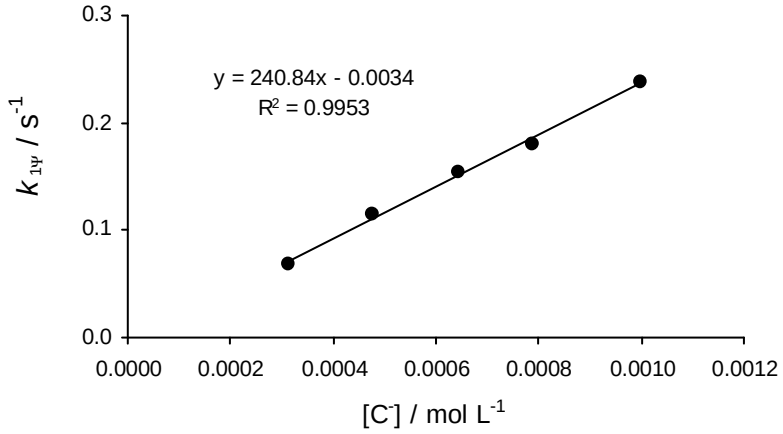
$k_{2,C^-} = 3.00 \times 10^3$ L mol^{-1} s^{-1}

Tabelle 8.70. Kinetische Messungen der Reaktion von $(lil)_2CH^+BF_4^-$ mit dem Kaliumsalz von Acetylaceton (**96c**) mittels J&M bei 630 nm in Wasser bei 20 °C.

Nr.	$[E]_0$ / mol L^{-1}	$[OH^-]_0$ / mol L^{-1}	$[CH]_0$ / mol L^{-1}	$[C^-]$ / mol L^{-1}	$[OH^-]$ / mol L^{-1}
BUT–197–1	2.38×10^{-5}	3.50×10^{-4}	3.93×10^{-4}	3.12×10^{-4}	3.83×10^{-5}
BUT–197–2	2.35×10^{-5}	5.18×10^{-4}	5.82×10^{-4}	4.74×10^{-4}	4.39×10^{-5}
BUT–197–3	2.47×10^{-5}	6.80×10^{-4}	8.16×10^{-4}	6.43×10^{-4}	3.71×10^{-5}
BUT–197–4	2.28×10^{-5}	8.39×10^{-4}	9.43×10^{-4}	7.88×10^{-4}	5.09×10^{-5}
BUT–197–5	2.31×10^{-5}	1.06×10^{-3}	1.15×10^{-3}	9.96×10^{-4}	6.45×10^{-5}

Nr.	$k_{1\Psi,obs}$ / s^{-1}	U / %	$k_{1\Psi,OH^-}$ / s^{-1} [a]	$k_{1\Psi}$ / s^{-1}
BUT–197–1	6.83×10^{-2}	90	8.28×10^{-5}	6.82×10^{-2}
BUT–197–2	1.16×10^{-1}	94	9.49×10^{-5}	1.16×10^{-1}
BUT–197–3	1.54×10^{-1}	90	8.02×10^{-5}	1.54×10^{-1}
BUT–197–4	1.81×10^{-1}	93	1.10×10^{-4}	1.81×10^{-1}
BUT–197–5	2.38×10^{-1}	96	1.39×10^{-4}	2.38×10^{-1}

[a] Berechnet mit $k_{2,OH^-} = 2.16$ L mol^{-1} s^{-1} aus Lit.[98].



$k_{2,C^-} = 2.41 \times 10^2$ L mol^{-1} s^{-1}

8.4.3.4 Kinetische Messungen mit dem Carbanion von Methylacetylaceton (96d)

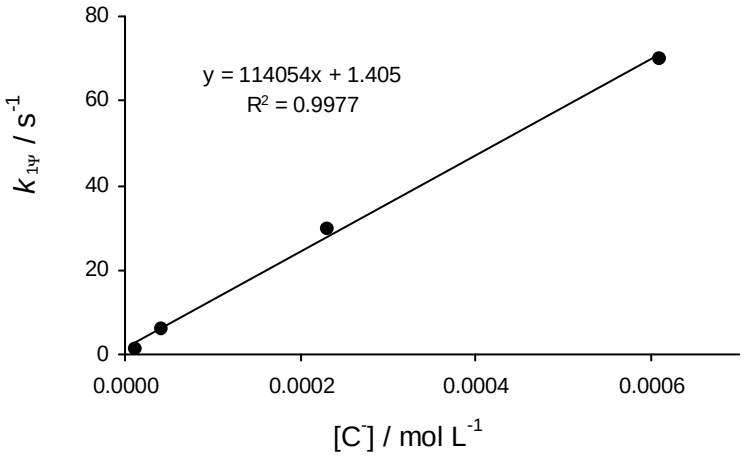
Tabelle 8.71. Kinetische Messungen der Reaktion von $(dma)_2CH^+BF_4^-$ (stabilisiert durch Benzolsulfonsäure (BSA)) und dem Kaliumsalz von Methylacetylaceton (**96d**) mittels Stopped-flow bei 605 nm in Wasser bei 20 °C.

Nr.	$[E]_0$ / mol L^{-1}	[BSA] / mol L^{-1}	$[OH^-]_0$ / mol L^{-1} [a]	$[CH]_0$ / mol L^{-1}	$[OH^-]$ / mol L^{-1}
BUT–225–4	9.82×10^{-6}	1.04×10^{-5}	8.96×10^{-5}	1.06×10^{-4}	7.79×10^{-5}
BUT–225–1	9.82×10^{-6}	1.04×10^{-5}	1.90×10^{-4}	2.12×10^{-4}	1.49×10^{-4}
BUT–225–2	9.82×10^{-6}	1.04×10^{-5}	5.90×10^{-4}	6.35×10^{-4}	3.59×10^{-4}
BUT–225–3	9.82×10^{-6}	1.04×10^{-5}	1.19×10^{-3}	1.27×10^{-3}	5.81×10^{-4}

Nr.	$[C^-]$ / mol L^{-1}	$k_{1\Psi,obs}$ / s^{-1}	$k_{1\Psi,OH^-}$ / s^{-1} [b]	$k_{1\Psi}$ / s^{-1}
BUT–225–4	1.17×10^{-5}	1.46	1.02×10^{-2}	1.45
BUT–225–1	4.05×10^{-5}	5.98	1.95×10^{-2}	5.96
BUT–225–2	2.30×10^{-4}	2.99×10^{1}	4.71×10^{-2}	2.98×10^{1}
BUT–225–3	6.09×10^{-4}	7.01×10^{1}	7.61×10^{-2}	7.01×10^{1}

[a] Verbliebene $[OH^-]_0$ nach Neutralisation mit Benzolsulfonsäure (BSA).

[b] Berechnet mit $k_{2,OH^-} = 1.31 \times 10^2$ L mol^{-1} s^{-1} aus Lit.[98].



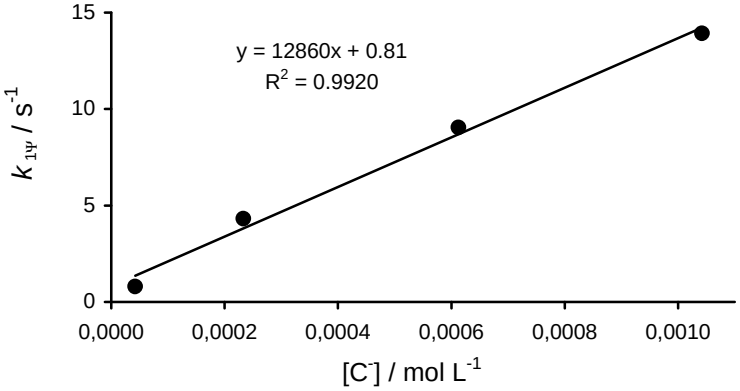
$k_{2,C^-} = 1.14 \times 10^5$ L mol^{-1} s^{-1}

Tabelle 8.72. Kinetische Messungen der Reaktion von $(thq)_2CH^+BF_4^-$ mit dem Kaliumsalz von Methylacetylaceton (**96d**) mittels Stopped-flow bei 620 nm in Wasser bei 20 °C.

Nr.	$[E]_0$ / mol L^{-1}	$[OH^-]_0$ / mol L^{-1}	$[CH]_0$ / mol L^{-1}	$[OH^-]$ / mol L^{-1}
BUT–224–4	9.79×10^{-6}	2.00×10^{-4}	2.12×10^{-4}	1.58×10^{-4}
BUT–224–3	9.79×10^{-6}	6.00×10^{-4}	6.35×10^{-4}	3.67×10^{-4}
BUT–224–2	9.79×10^{-6}	1.20×10^{-3}	1.27×10^{-3}	5.88×10^{-4}
BUT–224–1	9.79×10^{-6}	1.80×10^{-3}	1.91×10^{-3}	7.58×10^{-4}

Nr.	$[C^-]$ / mol L^{-1}	$k_{1\Psi,obs}$ / s^{-1}	$k_{1\Psi,OH^-}$ / s^{-1} [a]	$k_{1\Psi}$ / s^{-1}
BUT–224–4	4.24×10^{-5}	8.02×10^{-1}	3.72×10^{-3}	7.98×10^{-1}
BUT–224–3	2.33×10^{-4}	4.32	8.65×10^{-3}	4.31
BUT–224–2	6.12×10^{-4}	9.06	1.39×10^{-2}	9.05
BUT–224–1	1.04×10^{-3}	1.39×10^{1}	1.79×10^{-2}	1.39×10^{1}

[a] Berechnet mit $k_{2,OH^-} = 2.36 \times 10^1$ L mol^{-1} s^{-1} aus Lit.[98].



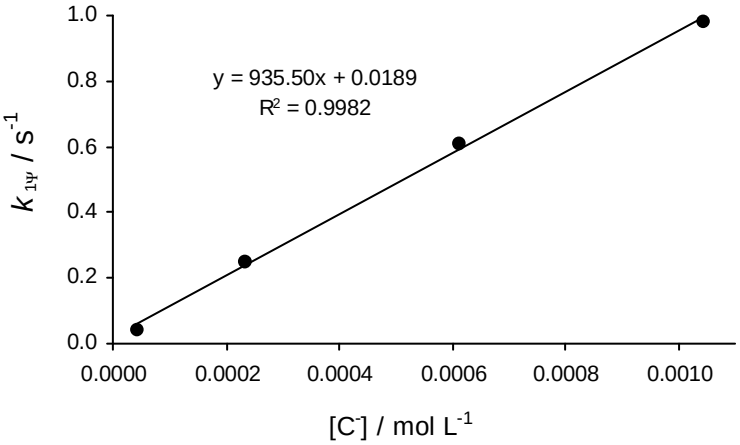
$k_{2,C^-} = 1.29 \times 10^4$ L mol^{-1} s^{-1}

Tabelle 8.73. Kinetische Messungen der Reaktion von $(lil)_2CH^+BF_4^-$ mit dem Kaliumsalz von Methylacetylaceton (**96d**) mittels Stopped-flow bei 630 nm in Wasser bei 20 °C.

Nr.	$[E]_0$ / mol L^{-1}	$[OH^-]_0$ / mol L^{-1}	$[CH]_0$ / mol L^{-1}	$[OH^-]$ / mol L^{-1}
BUT–223–1	1.09×10^{-5}	2.00×10^{-4}	2.12×10^{-4}	1.58×10^{-4}
BUT–223–2	1.09×10^{-5}	6.00×10^{-4}	6.35×10^{-4}	3.67×10^{-4}
BUT–223–3	1.09×10^{-5}	1.20×10^{-3}	1.27×10^{-3}	5.88×10^{-4}
BUT–223–4	1.09×10^{-5}	1.80×10^{-3}	1.91×10^{-3}	7.58×10^{-4}

Nr.	$[C^-]$ / mol L^{-1}	$k_{1\Psi,obs}$ / s^{-1}	$k_{1\Psi,OH^-}$ / s^{-1} [a]	$k_{1\Psi}$ / s^{-1}
BUT–223–1	4.24×10^{-5}	4.09×10^{-2}	3.40×10^{-4}	4.06×10^{-2}
BUT–223–2	2.33×10^{-4}	2.51×10^{-1}	7.92×10^{-4}	2.50×10^{-1}
BUT–223–3	6.12×10^{-4}	6.10×10^{-1}	1.27×10^{-3}	6.09×10^{-1}
BUT–223–4	1.04×10^{-3}	9.83×10^{-1}	1.64×10^{-3}	9.81×10^{-1}

[a] Berechnet mit $k_{2,OH^-} = 2.16$ L mol^{-1} s^{-1} aus Lit.[98].



$k_{2,C^-} = 9.36 \times 10^2$ L mol^{-1} s^{-1}

8.4.3.5 Kinetische Messungen mit dem Carbanion von Ethylcyanacetat (96e)

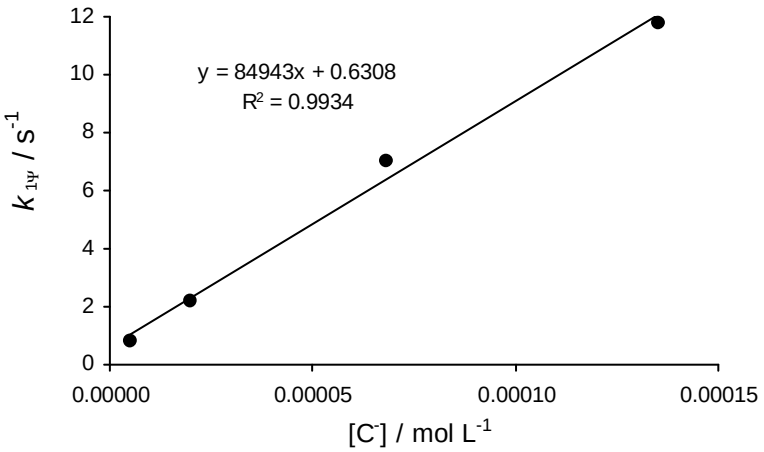
Tabelle 8.74. Kinetische Messungen der Reaktion von $(dma)_2CH^+BF_4^-$ (stabilisiert durch Benzolsulfonsäure (BSA)) und dem Kaliumsalz von Ethylcyanacetat (**96e**) mittels Stopped-flow bei 605 nm in Wasser bei 20 °C.

Nr.	$[E]_0$ / mol L^{-1}	[BSA] / mol L^{-1}	$[OH^-]_0$ / mol L^{-1} [a]	$[CH]_0$ / mol L^{-1}	$[OH^-]$ / mol L^{-1}
BUT–217–4	9.82×10^{-6}	1.04×10^{-5}	8.96×10^{-5}	1.01×10^{-4}	8.45×10^{-5}
BUT–217–1	9.82×10^{-6}	1.04×10^{-5}	1.90×10^{-4}	2.02×10^{-4}	1.70×10^{-4}
BUT–217–2	9.82×10^{-6}	1.04×10^{-5}	3.90×10^{-4}	4.04×10^{-4}	3.21×10^{-4}
BUT–217–3	9.82×10^{-6}	1.04×10^{-5}	5.90×10^{-4}	6.06×10^{-4}	4.55×10^{-4}

Nr.	$[C^-]$ / mol L^{-1}	$k_{1\Psi,obs}$ / s^{-1}	$k_{1\Psi,\ OH^-}$ / s^{-1} [b]	$k_{1\Psi}$ / s^{-1}
BUT–217–4	5.11×10^{-6}	8.33×10^{-1}	1.11×10^{-2}	8.22×10^{-1}
BUT–217–1	1.96×10^{-5}	2.24	2.23×10^{-2}	2.22
BUT–217–2	6.81×10^{-5}	7.06	4.21×10^{-2}	7.01
BUT–217–3	1.35×10^{-4}	1.19×10^{1}	5.94×10^{-2}	1.18×10^{1}

[a] Verbliebene $[OH^-]_0$ nach Neutralisation mit Benzolsulfonsäure (BSA).

[b] Berechnet mit $k_{2,OH^-} = 1.31 \times 10^2$ L mol^{-1} s^{-1} aus Lit.[98].



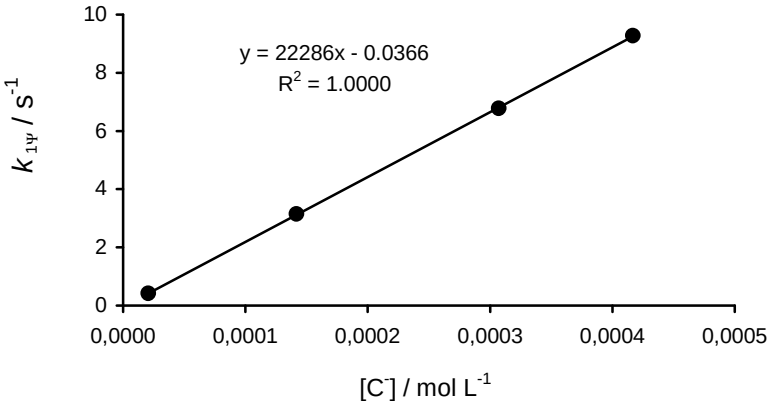
$k_{2,C^-} = 8.49 \times 10^4$ L mol^{-1} s^{-1}

Tabelle 8.75. Kinetische Messungen der Reaktion von $(thq)_2CH^+BF_4^-$ mit dem Kaliumsalz von Ethylcyanacetat (**96e**) mittels Stopped-flow bei 620 nm in Wasser bei 20 °C.

Nr.	$[E]_0$ / mol L^{-1}	$[OH^-]_0$ / mol L^{-1}	$[CH]_0$ / mol L^{-1}	$[OH^-]$ / mol L^{-1}
BUT–215–1	9.79×10^{-6}	2.00×10^{-4}	2.02×10^{-4}	1.79×10^{-4}
BUT–215–2	9.79×10^{-6}	6.00×10^{-4}	6.32×10^{-4}	4.58×10^{-4}
BUT–215–3	9.79×10^{-6}	1.00×10^{-3}	1.01×10^{-3}	6.93×10^{-4}
BUT–215–4	9.79×10^{-6}	1.20×10^{-3}	1.26×10^{-3}	7.83×10^{-4}

Nr.	$[C^-]$ / mol L^{-1}	$k_{1\Psi,obs}$ / s^{-1}	$k_{1\Psi,OH^-}$ / s^{-1} [a]	$k_{1\Psi}$ / s^{-1}
BUT–215–1	2.05×10^{-5}	$4.21 \times 10^{-}$	4.24×10^{-3}	4.17×10^{-1}
BUT–215–2	1.42×10^{-4}	3.15	1.08×10^{-2}	3.14
BUT–215–3	3.07×10^{-4}	6.79	1.63×10^{-2}	6.78
BUT–215–4	4.17×10^{-4}	9.29	1.85×10^{-2}	9.27

[a] Berechnet mit $k_{2,OH^-} = 2.36 \times 10^1$ L mol^{-1} s^{-1} aus Lit.[98].



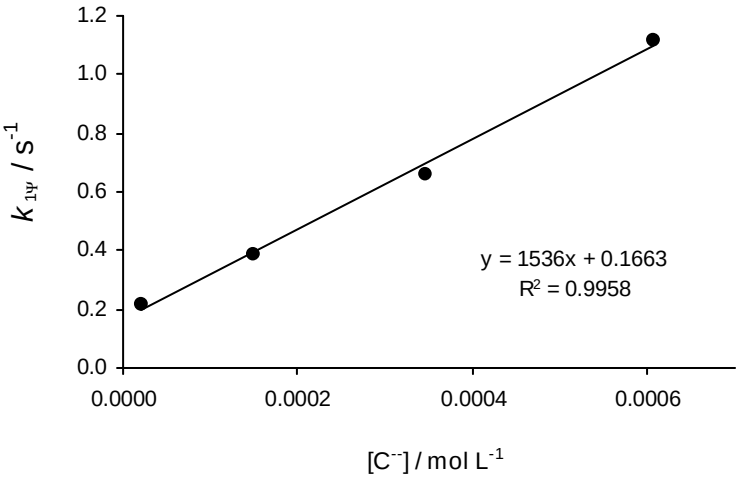
$k_{2,C^-} = 2.23 \times 10^4$ L mol^{-1} s^{-1}

Tabelle 8.76. Kinetische Messungen der Reaktion von $(lil)_2CH^+BF_4^-$ mit dem Kaliumsalz von Ethylcyanacetat (**96e**) mittels Stopped-flow bei 630 nm in Wasser bei 20 °C.

Nr.	$[E]_0$ / mol L^{-1}	$[OH^-]_0$ / mol L^{-1}	$[CH]_0$ / mol L^{-1}	$[OH^-]$ / mol L^{-1}
BUT–213–1	1.09×10^{-5}	2.00×10^{-4}	2.02×10^{-4}	1.79×10^{-4}
BUT–213–2	1.09×10^{-5}	6.00×10^{-4}	6.73×10^{-4}	4.51×10^{-4}
BUT–213–3	1.09×10^{-5}	1.00×10^{-3}	1.18×10^{-3}	6.55×10^{-4}
BUT–213–4	1.09×10^{-5}	1.50×10^{-3}	1.68×10^{-3}	8.94×10^{-4}

Nr.	$[C^-]$ / mol L^{-1}	$k_{1\Psi,obs}$ / s^{-1}	$k_{1\Psi,OH^-}$ / s^{-1} [a]	$k_{1\Psi}$ / s^{-1}
BUT–213–1	2.05×10^{-5}	2.17×10^{-1}	3.88×10^{-4}	2.17×10^{-1}
BUT–213–2	1.49×10^{-4}	3.92×10^{-1}	9.74×10^{-4}	3.91×10^{-1}
BUT–213–3	3.45×10^{-4}	6.64×10^{-1}	1.41×10^{-3}	6.62×10^{-1}
BUT–213–4	6.06×10^{-4}	1.12	1.93×10^{-3}	1.12

[a] Berechnet mit $k_{2,OH^-} = 2.16$ L mol^{-1} s^{-1} aus Lit.[98].



$k_{2,C^-} = 1.54 \times 10^3$ L mol^{-1} s^{-1}

8.4.3.6 Kinetische Messungen mit dem Carbanion von Acetessigester (96f)

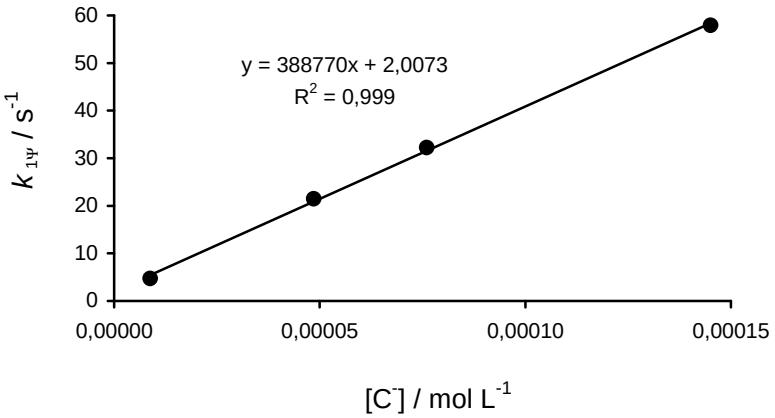
Tabelle 8.77. Kinetische Messungen der Reaktion von $(dma)_2CH^+BF_4^-$ (stabilisiert durch Benzolsulfonsäure (BSA)) und dem Kaliumsalz von Acetessigester (**96f**) mittels Stopped-flow bei 605 nm in Wasser bei 20 °C.

Nr.	$[E]_0$ / mol L^{-1}	[BSA] / mol L^{-1}	$[OH^-]_0$ / mol L^{-1} [a]	$[CH]_0$ / mol L^{-1}	$[OH^-]$ / mol L^{-1}
BUT–207–2	9.82×10^{-6}	1.09×10^{-5}	6.41×10^{-5}	8.86×10^{-5}	5.53×10^{-5}
BUT–207–1	9.82×10^{-6}	1.09×10^{-5}	1.89×10^{-4}	2.22×10^{-4}	1.40×10^{-4}
BUT–207–3	9.82×10^{-6}	1.09×10^{-5}	2.39×10^{-4}	3.10×10^{-4}	1.63×10^{-4}
BUT–207–4	9.82×10^{-6}	1.09×10^{-5}	3.89×10^{-3}	4.43×10^{-4}	2.44×10^{-4}

Nr.	$[C^-]$ / mol L^{-1}	$k_{1\Psi,obs}$ / s^{-1}	$k_{1\Psi,OH^-}$ / s^{-1} [b]	$k_{1\Psi}$ / s^{-1}
BUT–207–2	8.80×10^{-6}	4.73	7.24×10^{-3}	4.72
BUT–207–1	4.86×10^{-5}	2.15×10^{1}	1.84×10^{-2}	2.14×10^{1}
BUT–207–3	7.61×10^{-5}	3.22×10^{1}	2.14×10^{-2}	3.22×10^{1}
BUT–207–4	1.45×10^{-4}	5.80×10^{1}	3.20×10^{-2}	5.79×10^{1}

[a] Verbliebene $[OH^-]_0$ nach Neutralisation mit Benzolsulfonsäure (BSA).

[b] Berechnet mit $k_{2,OH^-} = 1.31 \times 10^2$ L mol^{-1} s^{-1} aus Lit.[98].



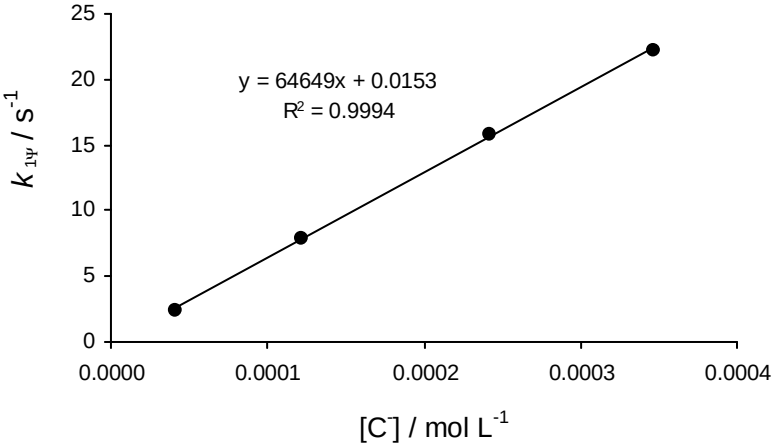
$k_{2,C^-} = 3.88 \times 10^5$ L mol^{-1} s^{-1}

Tabelle 8.78. Kinetische Messungen der Reaktion von $(thq)_2CH^+BF_4^-$ mit dem Kaliumsalz von Acetessigester (**96f**) mittels Stopped-flow bei 620 nm in Wasser bei 20 °C.

Nr.	$[E]_0$ / mol L^{-1}	$[OH^-]_0$ / mol L^{-1}	$[CH]_0$ / mol L^{-1}	$[OH^-]$ / mol L^{-1}
BUT–209–1	9.79×10^{-6}	1.75×10^{-4}	1.94×10^{-4}	1.34×10^{-4}
BUT–209–2	9.79×10^{-6}	3.50×10^{-4}	3.87×10^{-4}	2.29×10^{-4}
BUT–209–3	9.79×10^{-6}	6.00×10^{-4}	5.81×10^{-4}	3.58×10^{-4}
BUT–209–4	9.79×10^{-6}	7.50×10^{-4}	7.75×10^{-4}	4.04×10^{-4}

Nr.	$[C^-]$ / mol L^{-1}	$k_{1\Psi,obs}$ / s^{-1}	$k_{1\Psi,OH^-}$ / s^{-1} [a]	$k_{1\Psi}$ / s^{-1}
BUT–209–1	4.09×10^{-5}	2.49	3.16×10^{-3}	2.49
BUT–209–2	1.21×10^{-4}	8.00	5.40×10^{-3}	7.99
BUT–209–3	2.42×10^{-4}	1.59×10^{1}	8.46×10^{-3}	1.59×10^{1}
BUT–209–4	3.46×10^{-4}	2.22×10^{2}	9.54×10^{-3}	2.22×10^{2}

[a] Berechnet mit $k_{2,OH^-} = 2.36 \times 10^1$ L mol^{-1} s^{-1} aus Lit.[98].



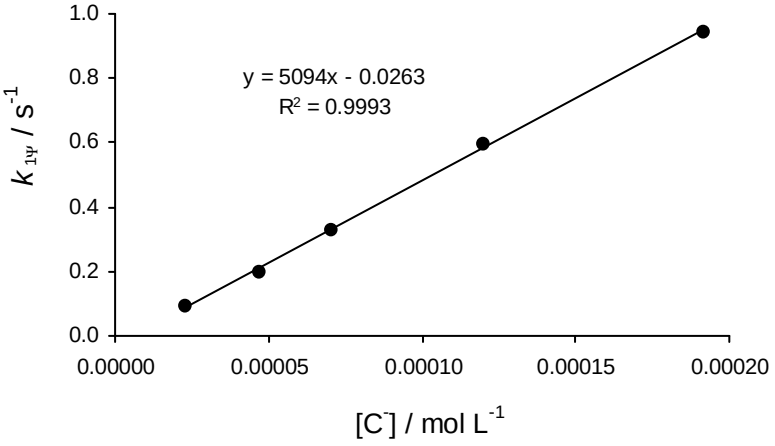
$k_{2,C^-} = 6.46 \times 10^4$ L mol^{-1} s^{-1}

Tabelle 8.79. Kinetische Messungen der Reaktion von $(lil)_2CH^+BF_4^-$ mit dem Kaliumsalz von Acetessigester (**96f**) mittels J&M bei 630 nm in Wasser bei 20 °C.

Nr.	$[E]_0$ / mol L^{-1}	$[OH^-]_0$ / mol L^{-1}	$[CH]_0$ / mol L^{-1}	$[C^-]$ / mol L^{-1}	$[OH^-]$ / mol L^{-1}
BUT–196–3	2.08×10^{-5}	1.53×10^{-4}	1.09×10^{-4}	2.25×10^{-5}	1.30×10^{-4}
BUT–196–2	2.31×10^{-5}	1.69×10^{-4}	2.41×10^{-4}	4.71×10^{-5}	1.22×10^{-4}
BUT–196–4	2.15×10^{-5}	2.37×10^{-4}	2.81×10^{-4}	7.02×10^{-5}	1.67×10^{-4}
BUT–196–7	2.26×10^{-5}	2.48×10^{-4}	5.90×10^{-4}	1.20×10^{-4}	1.28×10^{-4}
BUT–196–5	2.10×10^{-5}	3.85×10^{-4}	6.86×10^{-4}	1.91×10^{-4}	1.94×10^{-4}

Nr.	$k_{1\Psi,obs}$ / s^{-1}	U / %	$k_{1\Psi,OH^-}$ / s^{-1} [a]	$k_{1\Psi}$ / s^{-1}
BUT–196–3	9.51×10^{-2}	84	2.82×10^{-4}	9.48×10^{-2}
BUT–196–2	2.01×10^{-1}	87	2.63×10^{-4}	2.01×10^{-1}
BUT–196–4	3.32×10^{-1}	93	3.60×10^{-4}	3.32×10^{-1}
BUT–196–7	5.96×10^{-1}	83	2.76×10^{-4}	5.96×10^{-1}
BUT–196–5	9.44×10^{-1}	94	4.18×10^{-4}	9.44×10^{-1}

[a] Berechnet mit $k_{2,OH^-} = 2.16$ L mol^{-1} s^{-1} aus Lit.[98].



$k_{2,C^-} = 5.09 \times 10^3$ L mol^{-1} s^{-1}

8.4.3.7 Kinetische Messungen mit dem Carbanion von Malonsäurediethylester (96g)

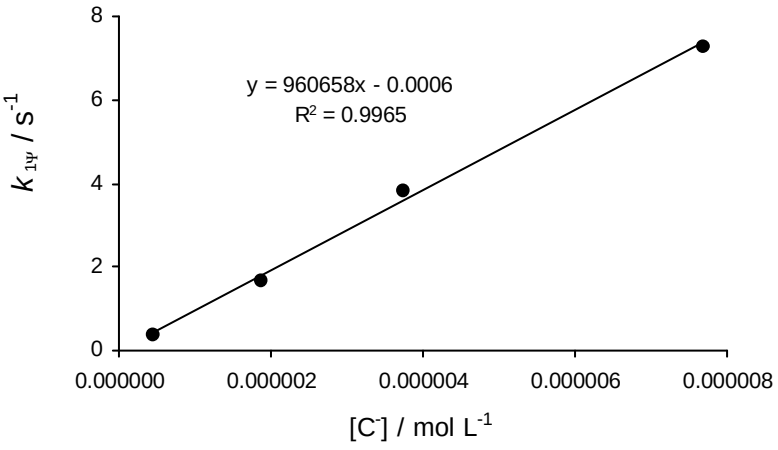
Tabelle 8.80. Kinetische Messungen der Reaktion von $(dma)_2CH^+BF_4^-$ (stabilisiert durch Benzolsulfonsäure (BSA)) und dem Kaliumsalz von Malonsäurediethylester (**96g**) mittels Stopped-flow bei 605 nm in Wasser bei 20 °C.

Nr.	$[E]_0$ / mol L^{-1}	[BSA] / mol L^{-1}	$[OH^-]_0$ / mol L^{-1} [a]	$[CH]_0$ / mol L^{-1}	$[OH^-]$ / mol L^{-1}
BUT–206–1	9.82×10^{-6}	2.39×10^{-5}	1.76×10^{-4}	2.00×10^{-4}	1.76×10^{-4}
BUT–206–2	9.82×10^{-6}	2.39×10^{-5}	3.76×10^{-4}	4.00×10^{-4}	3.74×10^{-4}
BUT–206–3	9.82×10^{-6}	2.39×10^{-5}	5.26×10^{-4}	5.71×10^{-4}	5.22×10^{-4}
BUT–206–4	9.82×10^{-6}	2.39×10^{-5}	7.26×10^{-4}	8.56×10^{-4}	7.18×10^{-4}

Nr.	$[C^-]$ / mol L^{-1}	$k_{1\Psi,obs}$ / s^{-1}	$k_{1\Psi,OH^-}$ / s^{-1} [b]	$k_{1\Psi}$ / s^{-1}
BUT–206–1	4.41×10^{-7}	4.16×10^{-1}	2.30×10^{-2}	3.93×10^{-1}
BUT–206–2	1.88×10^{-6}	1.71	4.90×10^{-2}	1.66
BUT–206–3	3.73×10^{-6}	3.91	6.84×10^{-2}	3.84
BUT–206–4	7.67×10^{-6}	7.37	9.41×10^{-2}	7.28

[a] Verbliebene $[OH^-]_0$ nach Neutralisation mit Benzolsulfonsäure (BSA).

[b] Berechnet mit $k_{2,OH^-} = 1.31 \times 10^2$ L mol^{-1} s^{-1} aus Lit.[98].



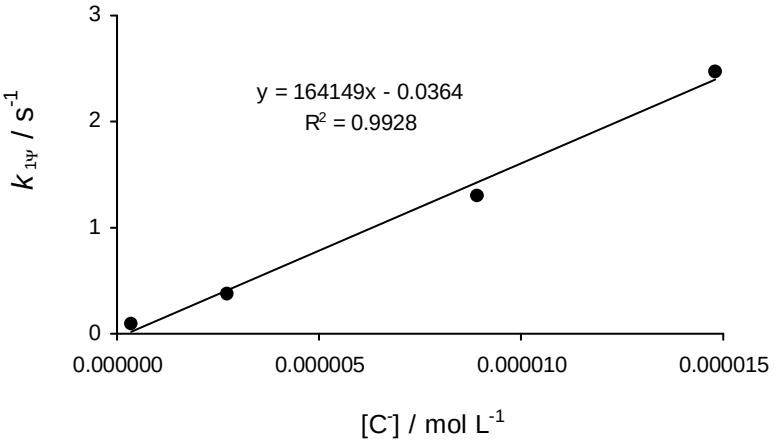
$k_{2,C^-} = 9.61 \times 10^5$ L mol^{-1} s^{-1}

Tabelle 8.81. Kinetische Messungen der Reaktion von $(thq)_2CH^+BF_4^-$ mit dem Kaliumsalz von Malonsäurediethylester (**96g**) mittels Stopped-flow bei 620 nm in Wasser bei 20 °C.

Nr.	$[E]_0$ / mol L^{-1}	$[OH^-]_0$ / mol L^{-1}	$[CH]_0$ / mol L^{-1}	$[OH^-]$ / mol L^{-1}
BUT–210–1	9.79×10^{-6}	1.50×10^{-4}	1.93×10^{-4}	1.50×10^{-4}
BUT–210–2	9.79×10^{-6}	4.50×10^{-4}	4.83×10^{-4}	4.47×10^{-4}
BUT–210–3	9.79×10^{-6}	7.50×10^{-4}	9.66×10^{-4}	7.41×10^{-4}
BUT–210–4	9.79×10^{-6}	1.00×10^{-3}	1.21×10^{-3}	9.85×10^{-4}

Nr.	$[C^-]$ / mol L^{-1}	$k_{1\Psi,obs}$ / s^{-1}	$k_{1\Psi,OH^-}$ / s^{-1} [a]	$k_{1\Psi}$ / s^{-1}
BUT–210–1	3.63×10^{-7}	9.41×10^{-2}	3.53×10^{-3}	9.06×10^{-2}
BUT–210–2	2.70×10^{-6}	3.96×10^{-1}	1.06×10^{-2}	3.85×10^{-1}
BUT–210–3	8.93×10^{-6}	1.33	1.75×10^{-2}	1.31
BUT–210–4	1.48×10^{-5}	2.49	2.33×10^{-2}	2.47

[a] Berechnet mit $k_{2,OH^-} = 2.36 \times 10^1$ L mol^{-1} s^{-1} aus Lit.[98].



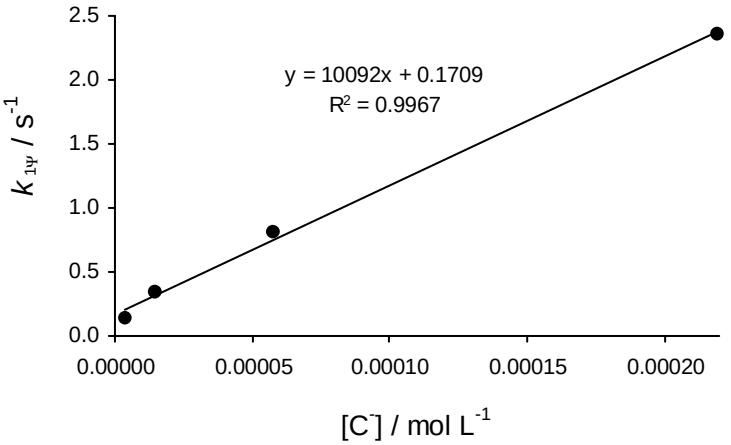
$k_{2,C^-} = 1.64 \times 10^5$ L mol^{-1} s^{-1}

Tabelle 8.82. Kinetische Messungen der Reaktion von $(lil)_2CH^+BF_4^-$ mit dem Kaliumsalz von Malonsäurediethylester (**96g**) mittels Stopped-flow bei 630 nm in Wasser bei 20 °C.

Nr.	$[E]_0$ / mol L^{-1}	$[OH^-]_0$ / mol L^{-1}	$[CH]_0$ / mol L^{-1}	$[OH^-]$ / mol L^{-1}
BUT–211–7	1.09×10^{-5}	5.00×10^{-4}	6.04×10^{-4}	4.96×10^{-4}
BUT–211–5	1.09×10^{-5}	1.00×10^{-3}	1.21×10^{-3}	9.85×10^{-4}
BUT–211–4	1.09×10^{-5}	2.00×10^{-3}	2.41×10^{-3}	1.94×10^{-3}
BUT–211–6	1.09×10^{-5}	4.00×10^{-3}	4.82×10^{-3}	3.78×10^{-3}

Nr.	$[C^-]$ / mol L^{-1}	$k_{1\Psi,obs}$ / s^{-1}	$k_{1\Psi,OH^-}$ / s^{-1} [a]	$k_{1\Psi}$ / s^{-1}
BUT–211–7	3.75×10^{-6}	1.40×10^{-1}	1.07×10^{-3}	1.39×10^{-1}
BUT–211–5	1.48×10^{-5}	3.45×10^{-1}	2.13×10^{-3}	3.43×10^{-1}
BUT–211–4	5.75×10^{-5}	8.21×10^{-1}	4.20×10^{-3}	8.17×10^{-1}
BUT–211–6	2.19×10^{-4}	2.37	8.17×10^{-3}	2.36

[a] Berechnet mit $k_{2,OH^-} = 2.16$ L mol^{-1} s^{-1} aus Lit.[98].



$k_{2,C^-} = 1.01 \times 10^4$ L mol^{-1} s^{-1}

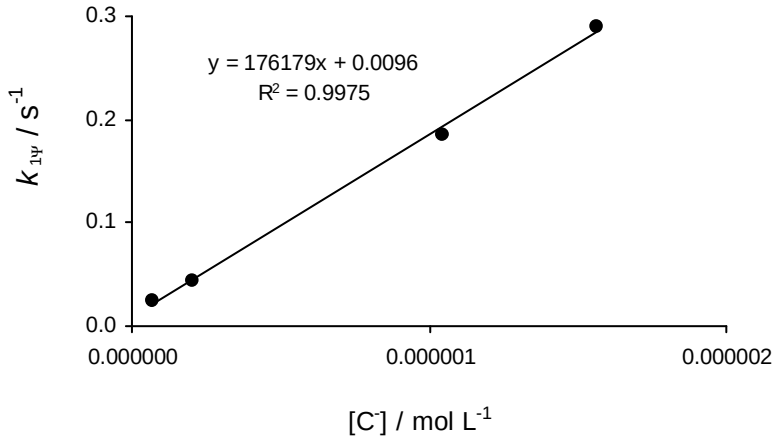
8.4.3.8 Kinetische Messungen mit dem Carbanion von Methylmalonsäurediethylester (96h)

Tabelle 8.83. Kinetische Messungen der Reaktion von $(dma)_2CH^+BF_4^-$ mit dem Kaliumsalz von Methylmalonsäurediethylester (**96h**) mittels J&M bei 605 nm in Wasser bei 20 °C.

Nr.	$[E]_0$ / mol L^{-1}	$[OH^-]_0$ / mol L^{-1}	$[CH]_0$ / mol L^{-1}	$[C^-]$ / mol L^{-1}	$[OH^-]$ / mol L^{-1}
BUT–221–4	2.52×10^{-5}	8.56×10^{-5}	9.56×10^{-5}	6.49×10^{-8}	8.55×10^{-5}
BUT–221–1	2.22×10^{-5}	1.51×10^{-4}	1.68×10^{-4}	2.01×10^{-7}	1.51×10^{-4}
BUT–221–2	2.53×10^{-5}	3.44×10^{-4}	3.84×10^{-4}	1.04×10^{-6}	3.43×10^{-4}
BUT–221–3	2.48×10^{-5}	4.21×10^{-4}	4.70×10^{-4}	1.56×10^{-6}	4.19×10^{-4}

Nr.	$k_{1\Psi,obs}$ / s^{-1}	U / %	$k_{1\Psi,OH^-}$ / s^{-1} [a]	$k_{1\Psi}$ / s^{-1}
BUT–221–4	3.61×10^{-2}	91	1.12×10^{-2}	2.49×10^{-2}
BUT–221–1	6.36×10^{-2}	82	1.98×10^{-2}	4.38×10^{-2}
BUT–221–2	2.30×10^{-1}	82	4.49×10^{-2}	1.85×10^{-1}
BUT–221–3	3.45×10^{-1}	71	5.49×10^{-2}	2.90×10^{-1}

[a] Berechnet mit $k_{2,OH^-} = 1.31 \times 10^2$ L mol^{-1} s^{-1} aus Lit.[98].



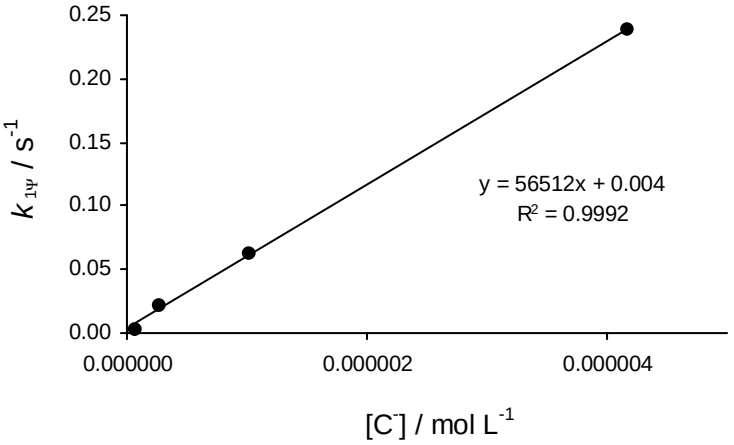
$k_{2,C^-} = 1.76 \times 10^5$ L mol^{-1} s^{-1}

Tabelle 8.84. Kinetische Messungen der Reaktion von $(thq)_2CH^+BF_4^-$ mit dem Kaliumsalz von Methylmalonsäurediethylester (**96h**) mittels J&M bei 620 nm in Wasser bei 20 °C.

Nr.	$[E]_0$ / mol L^{-1}	$[OH^-]_0$ / mol L^{-1}	$[CH]_0$ / mol L^{-1}	$[C^-]$ / mol L^{-1}	$[OH^-]_0$ / mol L^{-1}
BUT–220–4	1.63×10^{-5}	8.87×10^{-5}	9.25×10^{-5}	6.51×10^{-8}	8.86×10^{-5}
BUT–220–1	1.63×10^{-5}	1.78×10^{-4}	1.86×10^{-4}	2.62×10^{-7}	1.78×10^{-4}
BUT–220–2	1.61×10^{-5}	3.51×10^{-4}	3.67×10^{-4}	1.02×10^{-6}	3.50×10^{-4}
BUT–220–3	1.64×10^{-5}	7.14×10^{-4}	7.44×10^{-4}	4.17×10^{-6}	7.10×10^{-4}

Nr.	$k_{1\Psi,obs}$ / s^{-1}	U / %	$k_{1\Psi,OH^-}$ / s^{-1} [a]	$k_{1\Psi}$ / s^{-1}
BUT–220–4	5.77×10^{-3}	45	2.09×10^{-3}	3.68×10^{-3}
BUT–220–1	2.60×10^{-2}	59	4.19×10^{-3}	2.18×10^{-2}
BUT–220–2	7.13×10^{-2}	85	8.26×10^{-3}	6.30×10^{-2}
BUT–220–3	2.56×10^{-1}	88	1.68×10^{-2}	2.39×10^{-1}

[a] Berechnet mit $k_{2,OH^-} = 2.36 \times 10^1$ L mol^{-1} s^{-1} aus Lit.[98].



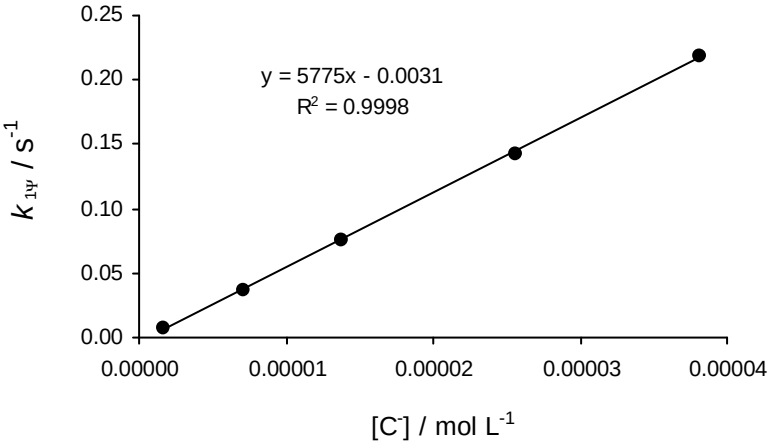
$k_{2,C^-} = 5.65 \times 10^4$ L mol^{-1} s^{-1}

Tabelle 8.85. Kinetische Messungen der Reaktion von $(lil)_2CH^+BF_4^-$ mit dem Kaliumsalz von Methylmalonsäurediethylester (**96h**) mittels J&M bei 630 nm in Wasser bei 20 °C.

Nr.	$[E]_0$ / mol L^{-1}	$[OH^-]_0$ / mol L^{-1}	$[CH]_0$ / mol L^{-1}	$[C^-]$ / mol L^{-1}	$[OH^-]$ / mol L^{-1}
BUT–219–1	2.44×10^{-5}	4.47×10^{-4}	4.68×10^{-4}	1.65×10^{-6}	4.45×10^{-4}
BUT–219–2	2.52×10^{-5}	9.26×10^{-4}	9.69×10^{-4}	7.02×10^{-6}	9.19×10^{-4}
BUT–219–3	2.36×10^{-5}	1.30×10^{-3}	1.36×10^{-3}	1.38×10^{-5}	1.29×10^{-3}
BUT–219–4	2.42×10^{-5}	1.78×10^{-3}	1.86×10^{-3}	2.56×10^{-5}	1.75×10^{-3}
BUT–219–5	2.37×10^{-5}	2.18×10^{-3}	2.28×10^{-3}	3.81×10^{-5}	2.14×10^{-3}

Nr.	$k_{1\Psi,obs}$ / s^{-1}	U / %	$k_{1\Psi,OH^-}$ / s^{-1} [a]	$k_{1\Psi}$ / s^{-1}
BUT–219–1	8.98×10^{-3}	70	9.62×10^{-4}	8.02×10^{-3}
BUT–219–2	3.85×10^{-2}	86	1.98×10^{-3}	3.65×10^{-2}
BUT–219–3	7.88×10^{-2}	93	2.78×10^{-3}	7.60×10^{-2}
BUT–219–4	1.47×10^{-1}	95	3.79×10^{-3}	1.43×10^{-1}
BUT–219–5	2.23×10^{-1}	88	4.63×10^{-3}	2.18×10^{-1}

[a] Berechnet mit $k_{2,OH^-} = 2.16$ L mol^{-1} s^{-1} aus Lit.[98].



$k_{2,C^-} = 5.78 \times 10^3$ L mol^{-1} s^{-1}

8.4.3.9 Kinetische Messungen mit dem Carbanion von Malonsäuredinitril (96i)

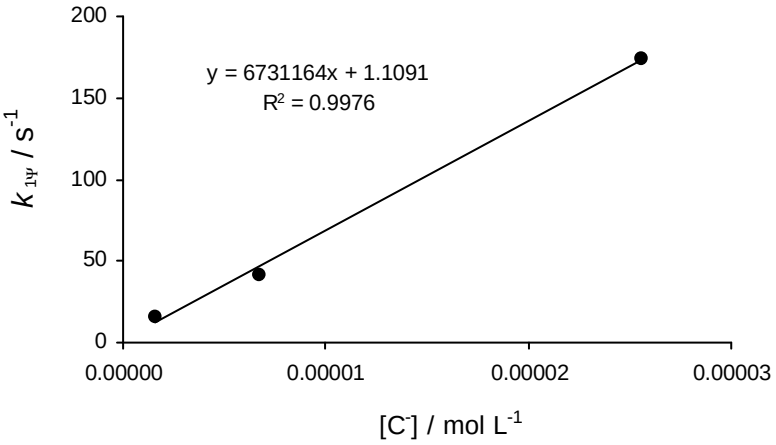
Tabelle 8.86. Kinetische Messungen der Reaktion von $(dma)_2CH^+BF_4^-$ (stabilisiert durch Benzolsulfonsäure (BSA)) und dem Kaliumsalz von Malonsäuredinitril (**96i**) mittels Stopped-flow bei 605 nm in Wasser bei 20 °C.

Nr.	$[E]_0$ / mol L^{-1}	[BSA] / mol L^{-1}	$[OH^-]_0$ / mol L^{-1} [a]	$[CH]_0$ / mol L^{-1}	$[OH^-]$ / mol L^{-1}
BUT–216–3	9.82×10^{-6}	1.04×10^{-5}	3.96×10^{-5}	6.81×10^{-5}	3.80×10^{-5}
BUT–216–1	9.82×10^{-6}	1.04×10^{-5}	8.96×10^{-5}	1.36×10^{-4}	8.28×10^{-5}
BUT–216–2	9.82×10^{-6}	1.04×10^{-5}	1.90×10^{-4}	2.72×10^{-4}	1.64×10^{-5}

Nr.	$[C^-]$ / mol L^{-1}	$k_{1\Psi,obs}$ / s^{-1}	$k_{1\Psi,OH^-}$ / s^{-1} [b]	$k_{1\Psi}$ / s^{-1}
BUT–216–3	1.59×10^{-6}	1.54×10^{1}	4.98×10^{-3}	1.54×10^{1}
BUT–216–1	6.76×10^{-6}	4.20×10^{1}	1.09×10^{-2}	4.20×10^{1}
BUT–216–2	2.55×10^{-5}	1.74×10^{2}	2.15×10^{-2}	1.74×10^{2}

[a] Verbliebene $[OH^-]_0$ nach Neutralisation mit Benzolsulfonsäure (BSA).

[b] Berechnet mit $k_{2,OH^-} = 1.31 \times 10^2$ L mol^{-1} s^{-1} aus Lit.[98].



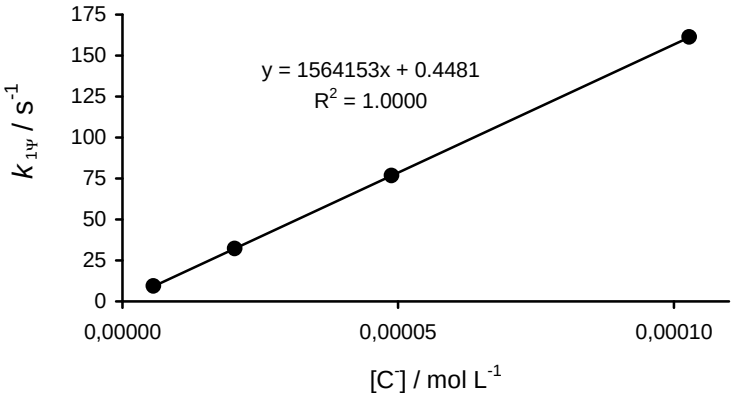
$k_{2,C^-} = 6.73 \times 10^6$ L mol^{-1} s^{-1}

Tabelle 8.87. Kinetische Messungen der Reaktion von $(thq)_2CH^+BF_4^-$ mit dem Kaliumsalz von Malonsäuredinitril (**96i**) mittels Stopped-flow bei 620 nm in Wasser bei 20 °C.

Nr.	$[E]_0$ / mol L^{-1}	$[OH^-]_0$ / mol L^{-1}	$[CH]_0$ / mol L^{-1}	$[OH^-]$ / mol L^{-1}
BUT–214–4	9.79×10^{-6}	1.00×10^{-4}	1.00×10^{-4}	9.44×10^{-5}
BUT–214–1	9.79×10^{-6}	2.00×10^{-4}	2.00×10^{-4}	1.80×10^{-4}
BUT–214–2	9.79×10^{-6}	3.00×10^{-4}	3.57×10^{-4}	2.51×10^{-4}
BUT–214–3	9.79×10^{-6}	4.50×10^{-4}	5.72×10^{-4}	3.47×10^{-4}

Nr.	$[C^-]$ / mol L^{-1}	$k_{1\Psi,obs}$ / s^{-1}	$k_{1\Psi,OH^-}$ / s^{-1} [a]	$k_{1\Psi}$ / s^{-1}
BUT–214–4	5.62×10^{-6}	9.36	2.23×10^{-3}	9.36
BUT–214–1	2.04×10^{-5}	3.22×10^{1}	4.24×10^{-3}	3.22×10^{1}
BUT–214–2	4.88×10^{-5}	7.67×10^{1}	5.93×10^{-3}	7.67×10^{1}
BUT–214–3	1.03×10^{-4}	1.61×10^{2}	8.19×10^{-3}	1.61×10^{2}

[a] Berechnet mit $k_{2,OH^-} = 2.36 \times 10^{1}$ L mol^{-1} s^{-1} aus Lit.[98].



$k_{2,C^-} = 1.56 \times 10^{6}$ L mol^{-1} s^{-1}

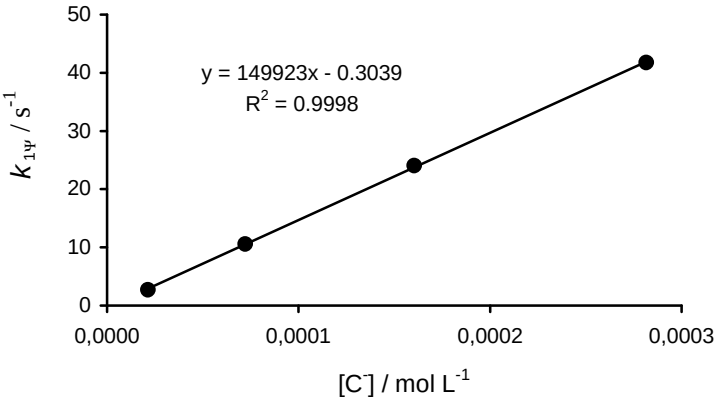
$k_{2,OH^-} = 2.36 \times 10^{1}$ L mol^{-1} s^{-1}

Tabelle 8.88. Kinetische Messungen der Reaktion von $(lil)_2CH^+BF_4^-$ mit dem Kaliumsalz von Malonsäuredinitril (**96i**) mittels Stopped-flow bei 630 nm in Wasser bei 20 °C.

Nr.	$[E]_0$ / mol L^{-1}	$[OH^-]_0$ / mol L^{-1}	$[CH]_0$ / mol L^{-1}	$[OH^-]$ / mol L^{-1}
BUT–212–1	1.09×10^{-5}	2.00×10^{-4}	2.11×10^{-4}	1.79×10^{-4}
BUT–212–2	1.09×10^{-5}	4.00×10^{-4}	4.21×10^{-4}	3.28×10^{-4}
BUT–212–3	1.09×10^{-5}	6.32×10^{-4}	7.00×10^{-4}	4.72×10^{-4}
BUT–212–4	1.09×10^{-5}	1.00×10^{-3}	9.03×10^{-4}	7.18×10^{-4}

Nr.	$[C^-]$ / mol L^{-1}	$k_{1\Psi,obs}$ / s^{-1}	$k_{1\Psi,OH^-}$ / s^{-1} [a]	$k_{1\Psi}$ / s^{-1}
BUT–212–1	2.14×10^{-5}	2.70	3.86×10^{-4}	2.70
BUT–212–2	7.22×10^{-5}	1.06×10^{1}	7.08×10^{-4}	1.06×10^{1}
BUT–212–3	1.60×10^{-4}	2.41×10^{1}	1.02×10^{-3}	2.41×10^{1}
BUT–212–4	2.82×10^{-4}	4.17×10^{1}	1.55×10^{-3}	4.17×10^{1}

[a] Berechnet mit $k_{2,OH^-} = 2.16$ L mol^{-1} s^{-1} aus Lit.[98].



$k_{2,C^-} = 1.50 \times 10^5$ L mol^{-1} s^{-1}

$k_{2,OH^-} = 2.16$ L mol^{-1} s^{-1}

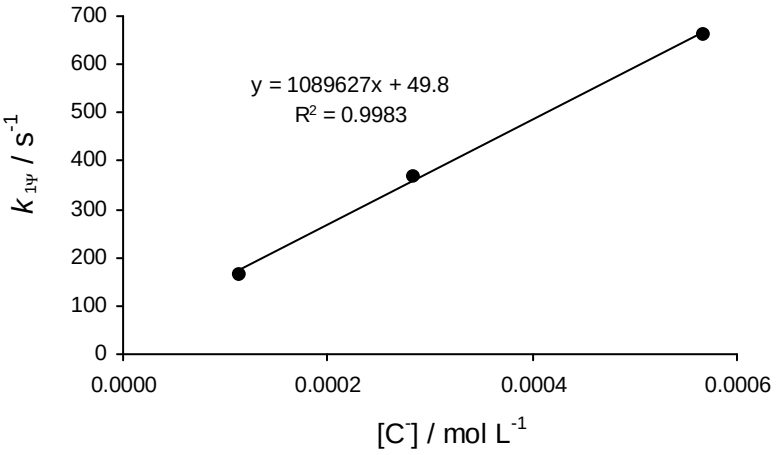
8.4.4 Kinetische Messungen der Carbanionen in Dimethylsulfoxid

Eine ausführliche Beschreibung der Messmethoden und der Auswertung findet sich in Kapitel 2.

8.4.4.1 Kinetische Messungen mit dem Carbanion von Methylacetylaceton (96d)

Tabelle 8.89. Kinetische Messungen der Reaktion von $(lil)_2CH^+BF_4^-$ mit dem Kaliumsalz von Methylacetylaceton (**96d**) mittels Stopped-flow bei 640 nm in Dimethylsulfoxid bei 20 °C.

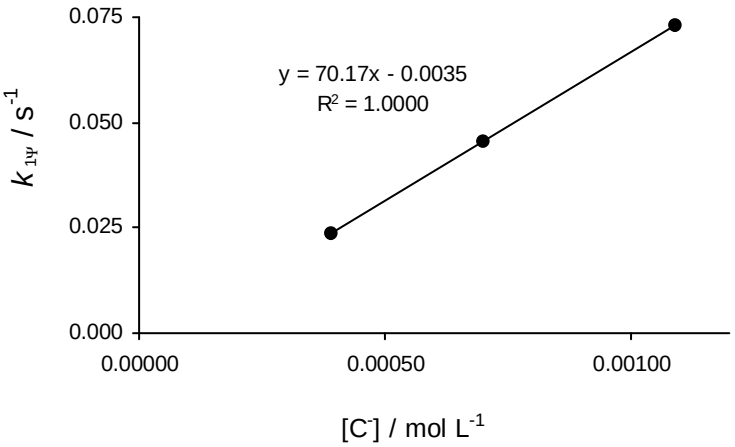
Nr.	$[E]_0$ / mol L^{-1}	$[C^-]$ / mol L^{-1}	$k_{1\Psi}$ / s^{-1}
BUT–242–4	3.48×10^{-5}	1.13×10^{-4}	1.66×10^{2}
BUT–242–3	3.48×10^{-5}	2.83×10^{-4}	3.70×10^{2}
BUT–242–2	3.48×10^{-5}	5.67×10^{-3}	6.63×10^{2}



$k_{2,C^-} = 1.09 \times 10^{6}$ L mol^{-1} s^{-1}

Tabelle 8.90. Kinetische Messungen der Reaktion von (tol)CM mit dem Kaliumsalz von Methylacetylaceton (**96d**) mittels Stopped-flow bei 370 nm in Dimethylsulfoxid bei 20 °C.

Nr.	$[E]_0$ / mol L^{-1}	$[C^-]$ / mol L^{-1}	[CH] / mol L^{-1}	[18–C–6] / mol L^{-1}	U / %	$k_{1\Psi}$ / s^{-1}
BUT–245–7	2.97×10^{-5}	3.89×10^{-4}	4.96×10^{-4}	4.60×10^{-4}	54	2.37×10^{-2}
BUT–245–2	2.67×10^{-5}	6.99×10^{-4}	7.42×10^{-4}	8.27×10^{-4}	56	4.56×10^{-2}
BUT–245–3	2.77×10^{-5}	1.09×10^{-3}	1.23×10^{-3}	1.29×10^{-3}	74	7.29×10^{-2}

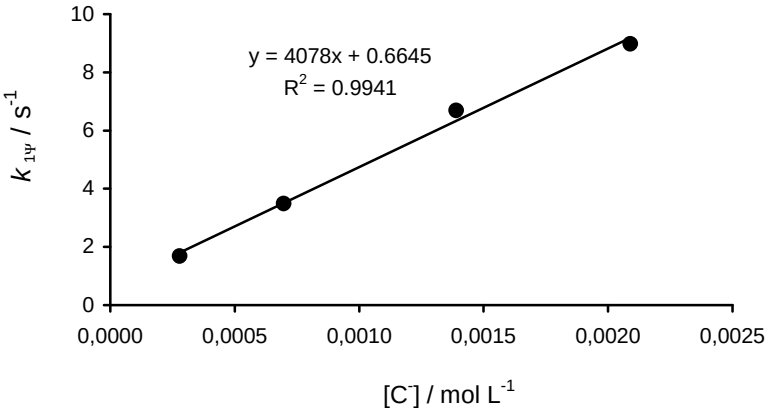


$k_{2,C^-} = 7.02 \times 10^1$ L mol^{-1} s^{-1}

8.4.4.2 Kinetische Messungen mit dem Carbanion von Methylmalonsäurediethylester (96h)

Tabelle 8.91. Kinetische Messungen der Reaktion von (tol)CM mit dem Kaliumsalz von Methylmalonsäurediethylester (**96h**) mittels Stopped-flow bei 370 nm in Dimethylsulfoxid bei 20 °C.

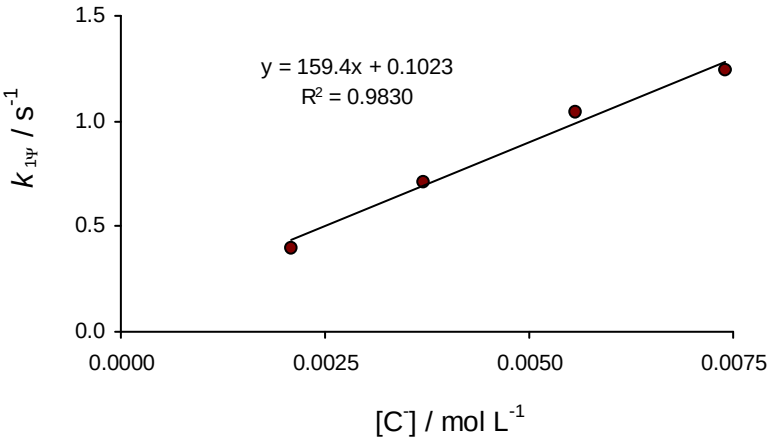
Nr.	$[E]_0$ / mol L^{-1}	$[C^-]$ / mol L^{-1}	$k_{1\Psi}$ / s^{-1}
BUT–237–2	3.64×10^{-5}	2.79×10^{-4}	1.68
BUT–237–1	3.64×10^{-5}	6.97×10^{-4}	3.48
BUT–237–3	3.64×10^{-5}	1.39×10^{-3}	6.69
BUT–237–4	3.64×10^{-5}	2.09×10^{-3}	8.97



$k_{2,C^-} = 4.08 \times 10^3$ L mol^{-1} s^{-1}

Tabelle 8.92. Kinetische Messungen der Reaktion von (jul)CM mit dem Kaliumsalz von Methylmalonsäurediethylester (**96h**) mittels Stopped-flow bei 520 nm in Dimethylsulfoxid bei 20 °C.

Nr.	$[E]_0$ / mol L^{-1}	$[C^-]$ / mol L^{-1}	$k_{1\Psi}$ / s^{-1}
BUT–238–1	3.00×10^{-5}	2.09×10^{-3}	4.01×10^{-1}
BUT–238–2	3.00×10^{-5}	3.71×10^{-3}	7.14×10^{-1}
BUT–238–3	3.00×10^{-5}	5.56×10^{-3}	1.05
BUT–238–4	3.00×10^{-5}	7.41×10^{-3}	1.24



$k_{2,C^-} = 1.59 \times 10^2$ L mol^{-1} s^{-1}

8.5 Nitro-substituierte Carbanionen

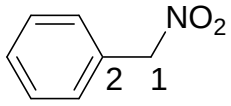
8.5.1 Synthese der Aryl-substituierten Nitroalkane

Bei der Synthese der Nitroalkane **105d-g** muss die Reaktionslösung vor Sonnenlicht geschützt werden, da ansonsten unerwünschte Nebenprodukte entstehen können.

*Phenylnitromethan (**105d**)*

(BUT–158–5)

10.3 g (149 mmol) $NaNO_2$ und 11.6 g (193 mmol) Harnstoff werden in 180 mL Dimethylformamid vorgelegt und auf –20 °C gekühlt. Bei dieser Temp. werden während 30 min 10.4 mL (87.6 mmol) Benzylbromid (**106d**) zugetropft und anschließend 5 h bei –20 °C weitergerührt. Die Reaktionslösung wird auf 400 mL Wasser gegossen und dreimal mit je 100 mL Diethylether extrahiert. Die vereinten organischen Phasen werden dreimal mit je 100 mL Wasser gewaschen, über $MgSO_4$ getrocknet und eingeengt. Der ölige Rückstand wird bei 68–72 °C / 0.5 mbar (Lit.[175]: 77–79 °C / 1 mm) destilliert und liefert 3.72 g (31 %) **105d** als gelbe Flüssigkeit. n_D^{20} = 1.530 (Lit.[175]: 1.5315). ^{1}H NMR ($CDCl_3$, 300 MHz): δ = 5.42 (s, 2 H, H-1), 7.43 (br. s, 5 H); ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 75.5 MHz): δ = 79.98 (t, C-1), 129.03 (d), 129.69 (s, C-2), 129.92 (d), 129.93 (d); MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 92 (10), 91 (100), 65 (14); IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3068, 3036, 2916, 1555, 1498, 1456, 1375, 1313, 1191, 718 cm^{-1}.



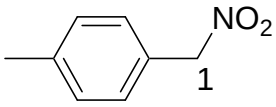
105d

*(4-Methylphenyl)nitromethan (**105e**)*

(BUT–160–6)

8.40 g (122 mmol) $NaNO_2$ und 9.70 g (162 mmol) Harnstoff werden in 150 mL Dimethylformamid vorgelegt und auf –20 °C gekühlt. Bei dieser Temp. werden während 30 min 15.0 g (81.0 mmol) 4-Methylbenzylbromid (**106e**) gelöst in 50 mL Dimethylformamid zugetropft und anschließend 7 h bei –20 °C weitergerührt. Die Reaktionslösung wird auf 300 mL Wasser gegossen und dreimal mit je 80 mL Diethylether extrahiert. Die vereinten organischen Phasen werden dreimal mit je 100 mL Wasser gewaschen, über $MgSO_4$ getrocknet und eingeengt.

Der ölige Rückstand wird bei 78–82 °C / 0.7 mbar (Lit.[175]: 99 °C / 3 mm) destilliert und liefert 4.10 g (34 %) **105e** als hellgelbe Flüssigkeit. ^{1}H NMR ($CDCl_3$, 300 MHz): δ = 2.37 (s, 3 H), 5.39 (s, 2 H, H-1), 7.22 (d, *J* = 8.0 Hz, 2 H), 7.33 (d, *J* = 8.1 Hz, 4 H); ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 75.5 MHz): δ = 21.24 (q), 79.78 (t, C-1), 126.82 (s), 129.72 (d), 129.88 (d), 140.10 (s); MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 106 (7), 105 (100), 79 (11), 77 (14); IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3032, 2923, 1617, 1554, 1518, 1372, 1312, 1186, 778, 723 cm^{-1}; $C_8H_9NO_2$ (151.16): Ber. C 63.56, H 6.00, N 9.27, Gef. C 63.93, H 6.35, N 8.97.

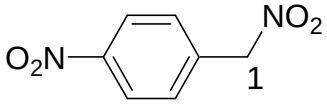


105e

*(4-Nitrophenyl)nitromethan (**105f**)*

(BUT–159–11)

12.0 g (174 mmol) $NaNO_2$ und 14.0 g (232 mmol) Harnstoff werden in 200 mL Dimethylformamid vorgelegt und auf –20 °C gekühlt. Bei dieser Temp. werden während 30 min 25.0 g (116 mmol) 4-Nitrobenzylbromid (**106f**) gelöst in 50 mL Dimethylformamid zugetropft und anschließend 5 h bei –20 °C weitergerührt. Die Reaktionslösung wird auf 200 mL Wasser gegossen und dreimal mit je 80 mL Diethylether extrahiert. Die vereinten organischen Phasen werden dreimal mit je 150 mL Wasser gewaschen, über $MgSO_4$ getrocknet und eingeengt. Der Rückstand wird durch Chromatographie mit Kieselgel gereinigt (*n*-Pentan:Diethylether (5:1), R_f (*n*-Pentan:Diethylether (1:1)) = 0.33). Man erhält 5.20 g (25 %) **105f** als hellgelben Feststoff mit einem Schmp. von 84–86 °C (Lit.[200]: 89–91 °C). ^{1}H NMR ($CDCl_3$, 300 MHz): δ = 5.57 (s, 2 H, H-1), 7.67 (d, *J* = 8.7 Hz, 2 H), 8.31 (d, *J* = 8.7 Hz, 2 H); ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 75.5 MHz): δ = 78.66 (t, C-1), 124.21 (d), 131.09 (d), 135.71 (s), 148.86 (s); MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 166 (7), 137 (9), 136 (100), 106 (14), 89 (13); IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1610, 1548, 1528, 1352, 1313, 716 cm^{-1}; UV/Vis (CH_3CN): λ_{max} (log ε) = 261 (4.01).

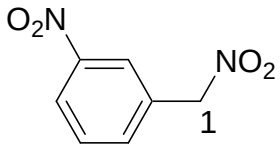


105f

*(3-Nitrophenyl)nitromethan (**105g**)*

(BUT–165–9)

2.40 g (34.7 mmol) $NaNO_2$ und 2.80 g (46.3 mmol) Harnstoff werden in 30 mL Dimethylformamid vorgelegt und auf –20 °C gekühlt. Bei dieser Temp. werden während 15 min 5.00 g (23.1 mmol) 3-Nitrobenzylbromid (**106g**) gelöst in 20 mL Dimethylformamid zugetropft und anschließend 8 h bei –20 °C weitergerührt. Die Reaktionslösung wird auf 200 mL Wasser gegossen und dreimal mit je 40 mL Diethylether extrahiert. Die vereinten organischen Phasen werden dreimal mit je 50 mL Wasser gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und eingeengt. Der Rückstand wird viermal mit je 15 mL *n*-Pentan verrührt. Die vier *n*-Pentan-Phasen werden verworfen, da das Produkt darin unlöslich ist. Die anschließende Umkristallisation aus Diethylether liefert 1.70 g (40 %) **105g** mit einem Schmp. von 91–93 °C (Lit.[177]: 91–92 °C). ^{1}H NMR ($CDCl_3$, 300 MHz): δ = 5.56 (s, 2 H, H-1), 7.67 (t, *J* = 7.8 Hz, 1 H), 7.82 (d, *J* = 7.7 Hz, 1 H), 8.29–8.40 (m, 2 H); ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 75.5 MHz): δ = 78.62 (t, C-1), 125.00 (d), 125.21 (d), 130.29 (d), 131.10 (s), 135.97 (d), 148.50 (s); MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 166 (1), 137 (8), 136 (100), 90 (50), 89 (31); IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3089, 2965, 2915, 1622, 1546, 1523, 1378, 1352, 1318, 1102, 816, 717 cm^{-1}; $C_7H_6N_2O_4$ (182.13): Ber. C 46.16, H 3.32, N 15.38, Gef. C 46.50, H 3.18, N 15.20.



105g

8.5.2 Präparative Umsetzungen der Nitro-substituierten Carbanionen mit Benzhydrylkationen

8.5.2.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift (AAV 2) zur Umsetzung der Nitro-substituierten Carbanionen mit Benzhydrylkationen

Zu einer Lösung der CH-Säuren **105a-g** und 0.5 M wässriger KOH-Lsg. in Wasser wird bei Raumtemp. das Benzhydryliumtetrafluoroborat in fester Form zugegeben. Die Aufarbeitung ist in der jeweiligen Versuchsvorschrift enthalten..

8.5.2.2 Präparative Umsetzungen mit dem Carbanion von Nitromethan (103a)

*1,1-Bis(4-dimethylaminophenyl)-2-nitroethan (**108a**)*

(SLI–65–315)

Ansatz:

260 µL (4.81 mmol) Nitromethan (**105a**)

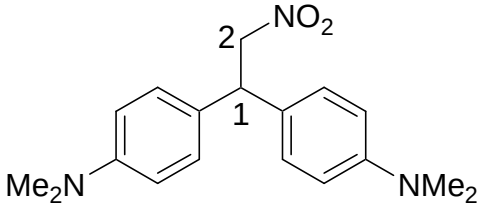
1.00 mL (0.50 mmol) 0.5 M KOH

170 mg (0.50 mmol) $(dma)_2CH^+BF_4^-$

0.50 mL Acetonitril

Aufarbeitung:

Nach 30 min Rühren wird der entstandene Niederschlag abgesaugt und dreimal mit je 15 mL Wasser gewaschen. Nach Trocknung an der HV erhält man 135 mg (86 %) **108a** als farblosen Feststoff mit einem Schmp. von 124–127 °C. ^{1}H NMR ($CDCl_3$, 300 MHz): δ = 2.90 (s, 12 H, NMe_2), 4.71 (t, *J* = 8.2 Hz, 1 H, H-1), 4.88 (d, *J* = 8.1 Hz, 2 H, H-2), 6.66 (d, *J* = 8.7 Hz, 4 H), 7.08 (d, *J* = 8.6 Hz, 4 H); ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 75.5 MHz): δ = 40.52 (q, NMe_2), 47.45 (d, C-1), 80.03 (t, C-2), 112.79 (d), 127.58 (s), 128.24 (d), 149.70 (s); MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 313 (34) [M^+], 266 (19), 254 (25), 253 (100), 237 (11); IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2919, 2806, 1613, 1551, 1522, 1357, 1065, 946, 820 cm^{-1}; $C_{18}H_{23}N_3O_2$ (313.39): Ber. C 68.98, H 7.40, N 13.41, Gef. C 69.21, H 7.63, N 13.38.



108a

*1,1-Bis(lilolidin-8-yl)-2-nitroethan (**109a**)*

(SLI–66–353)

Ansatz:

260 µL (4.81 mmol) Nitromethan (**105a**)

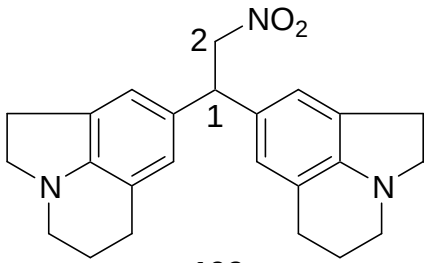
1.00 mL (0.50 mmol) 0.5 M KOH

208 mg (0.50 mmol)) $(lil)_2CH^+BF_4^-$

0.50 mL Acetonitril

Aufarbeitung:

Nach 24 h Rühren wird der entstandene Niederschlag abgesaugt und an der HV getrocknet. Man erhält 170 mg (87 %) **109a** als hellgrünen Feststoff mit einem Schmp. von 189–191 °C. ^{1}H NMR ($CDCl_3$, 300 MHz): δ = 2.01–2.09 (m, 4 H), 2.63 (t, *J* = 6.5 Hz, 4 H), 2.84 (t, *J* = 7.9 Hz, 4 H), 2.94 (t, *J* = 5.5 Hz, 4 H), 3.22 (t, *J* = 7.7 Hz, 4 H), 4.60 (t, *J* = 8.2 Hz, 1 H, H-1), 4.84 (d, *J* = 8.2 Hz, 2 H, H-2), 6.67 (s, 2 H), 6.78 (s, 2 H); ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 75.5 MHz): δ = 23.14 (t), 23.91 (t), 28.72 (t), 47.31 (t), 48.85 (d, C-1), 55.19 (t), 80.26 (t, C-2), 119.39 (s), 121.18 (d), 125.44 (d), 129.24 (s), 130.25 (s), 149.21 (s); MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 389 (33) [M^+], 330 (27), 329 (100); IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2944, 2808, 1613, 1551, 1494, 1467, 1338, 1276 cm^{-1}.



109a

8.5.2.3 Präparative Umsetzung mit dem Carbanion von Nitroethan (103b)

*1,1-Bis(4-dimethylaminophenyl)-2-nitropropan (**108b**)*

(SLI–69–342)

Ansatz:

350 µl (4.90 mmol) Nitroethan (**105b**)

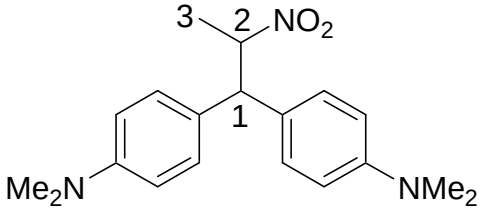
1.00 mL (0.50 mmol) 0.5 M KOH

170 mg (0.50 mmol) $(dma)_2CH^+BF_4^-$

0.50 mL Acetonitril

Aufarbeitung:

Nach 20 min Rühren scheidet sich ein hellblaues Öl ab. Daraufhin wird die wässrige Phase abdekantiert und das Öl mit 30 mL *n*-Pentan versetzt. Es entsteht ein Niederschlag der abgesaugt wird. Man erhält 130 mg (80 %) **108b** als hellgrünen Feststoff mit einem Schmp. von 128–139 °C. ^{1}H NMR ($CDCl_3$, 300 MHz): δ = 1.49 (d, *J* = 6.5 Hz, 3 H, H-3), 2.87/2.90 (2 s, 12 H, NMe_2), 4.21 (d, *J* = 11.3 Hz, 1 H, H-1), 5.23–5.33 (m, 1 H, H-2), 6.61 (d, *J* = 8.8 Hz, 2 H), 6.65 (d, *J* = 8.7 Hz, 2 H), 7.10 (d, *J* = 8.8 Hz, 2 H), 7.14 (d, *J* = 8.7 Hz, 2 H); ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 75.5 MHz): δ = 19.29 (q, C-3), 40.52 (q, NMe_2), 54.69 (d, C-1), 87.39 (d, C-2), 112.78/112.90 (2 d), 127.80/128.35 (2 s), 127.88/128.68 (2 d), 149.57/149.60 (2 s); MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 327 (10) [M^+], 254 (20), 253 (100), 239 (10), 237 (17); IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2986, 2889, 2803, 1613, 1549, 1521, 1446, 1356, 1166, 948, 808 cm^{-1}; $C_{19}H_{25}N_3O_2$ (327.42): Ber. C 69.70, H 7.70, N 12.83, Gef. C 69.51, H 7.57, N 12.45.



108b

8.5.2.4 Präparative Umsetzung mit dem Carbanion von 2-Nitropropan (103c)

*1,1-Bis(4-dimethylaminophenyl)-2-methyl-2-nitropropan (**108c**)*

(SLI–70–343)

Ansatz:

440 µL (5.00 mmol) 2-Nitropropan (**105c**)

1.00 mL (0.50 mmol) 0.5 M KOH

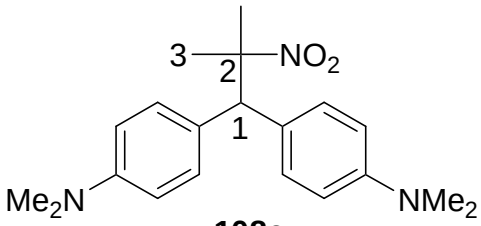
170 mg (0.50 mmol) $(dma)_2CH^+BF_4^-$

0.50 mL Acetonitril

Aufarbeitung:

Nach 20 min Rühren scheidet sich ein hellblaues Öl ab. Daraufhin wird die wässrige Phase abdekantiert, das Öl in 30 mL Diethylether aufgenommen und zur Kristallisation gebracht. Man erhält 120 mg (70 %) **108c** als hellgrüne Kristalle mit einem Schmp. von 140–142 °C. ^{1}H NMR ($CDCl_3$, 300 MHz): δ = 1.65 (s, 6 H, H-3), 2.90 (s, 12 H, NMe_2), 4.57 (s, 1 H, H-1), 6.63 (d, *J* = 8.8 Hz, 4 H), 7.20 (d, *J* = 8.7 Hz, 4 H); ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 75.5 MHz): δ = 25.03

(q, C-3), 40.45 (q, NMe_2), 59.01 (d, C-1), 92.91 (s, C-2), 112.38 (d), 127.12 (s), 130.13 (d), 149.48 (s); MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 341 (4) [M^+], 254 (21), 253 (100), 237 (11), 83 (14); IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2986, 2890, 2806, 1614, 1523, 1348, 1167, 948, 802 cm^{-1}.



108c

8.5.2.5 Präparative Umsetzung mit dem Carbanion von Phenylnitromethan (103d)

*2,2-Bis(4-dimethylaminophenyl)-1-nitro-1-phenylethan (**108d**)*

(SLI–78–351)

Ansatz:

68 mg (0.50 mmol) Phenylnitromethan (**105d**)

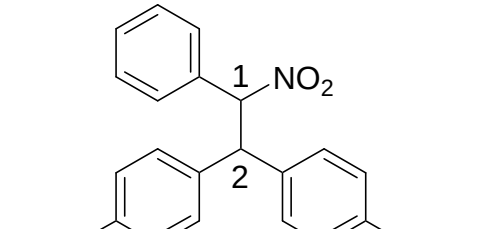
1.00 mL (0.50 mmol) 0.5 M KOH

170 mg (0.50 mmol) $(dma)_2CH^+BF_4^-$

0.50 mL Acetonitril

Aufarbeitung:

Nach 24 h Rühren wird der entstandene Niederschlag abgesaugt. Man erhält 180 mg (93 %) **108d** als hellblauen Feststoff mit einem Schmp. von 135–137 °C. ^{1}H NMR ($CDCl_3$, 300 MHz): δ = 2.79/2.89 (2 s, 12 H, NMe_2), 4.89 (d, *J* = 12.2 Hz, 1 H, H-2), 6.17 (d, *J* = 12.2 Hz, 1 H, H-1), 6.46 (d, *J* = 8.8 Hz, 2 H), 6.67 (d, *J* = 8.7 Hz, 2 H), 6.90 (d, *J* = 8.8 Hz, 2 H), 7.25–7.28 (m, 5 H), 7.48–7.51 (m, 2 H); ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 75.5 MHz): δ = 40.48/40.63 (2 q, NMe_2), 53.26 (d, C-2), 95.41 (d, C-1), 112.66/113.02 (2 d), 127.29/128.62 (2 s), 128.05 (d), 128.42 (d), 128.65/128.82 (2 d), 129.46 (d), 133.68 (s), 148.94/149.49 (2 s); MS (EI, 70 V): *m/z* (%) = 389 (2) [M^+], 254 (93), 253 (100), 237 (12), 210 (19), 134 (11); IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2888, 2805, 1613, 1595, 1553, 1521, 1378, 1167, 937, 719 cm^{-1}.



108d

8.5.2.6 Präparative Umsetzung mit dem Carbanion von 4-Methylphenylnitromethan (103e)

*2,2-Bis(4-dimethylaminophenyl)-1-(4-methylphenyl)-1-nitroethan (**108e**)*

(SLI–80–364)

Ansatz:

75 mg (0.50 mmol) 4-Methylphenylnitromethan (**105e**)

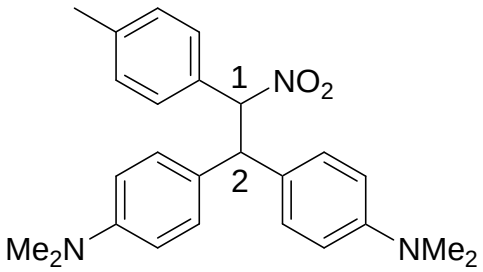
1.00 mL (0.50 mmol) 0.5 M KOH

170 mg (0.50 mmol) $(dma)_2CH^+BF_4^-$

0.50 mL Acetonitril

Aufarbeitung:

Nach 12 h Rühren wird der entstandene Niederschlag abgesaugt. Man erhält 180 mg (90 %) **108e** als hellgrünen Feststoff mit einem Schmp. von 185–187 °C. ^{1}H NMR ($CDCl_3$, 300 MHz): δ = 2.27 (s, 3 H), 2.79/2.88 (2 s, 12 H, NMe_2), 4.88 (d, *J* = 12.2 Hz, 1 H, H-2), 6.15 (d, *J* = 12.2 Hz, 1 H, H-1), 6.46 (d, *J* = 8.7 Hz, 2 H), 6.65 (d, *J* = 8.7 Hz, 2 H), 6.92 (d, *J* = 8.7 Hz, 2 H), 7.07 (d, *J* = 8.0 Hz, 2 H), 7.25 (d, *J* = 8.7 Hz, 2 H), 7.39 (d, *J* = 8.1 Hz, 2 H); ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 75.5 MHz): δ = 21.16 (q), 40.39/40.52 (2 q, NMe_2), 53.03 (d, C-2), 95.30 (d, C-1), 112.56/112.89 (2 d), 127.34/128.57 (2 s), 128.05/128.33 (2 d), 128.78 (d), 129.35 (d), 130.81 (s), 139.37 (s), 149.02/149.61 (2 s); MS (EI, 70 eV) : *m/z* (%) = 403 (2) [M^+], 356 (15), 254 (28), 253 (100), 237 (13); IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2889, 2803, 1614, 1552, 1521, 1356, 1165, 948, 807 cm^{-1}.



108e

8.5.2.7 Präparative Umsetzung mit dem Carbanion von 4-Nitrophenylnitromethan (103f)

*2,2-Bis(4-dimethylaminophenyl) -1-nitro-1-(4-nitrophenyl)ethan (**108f**)*

(SLI–81–367)

Ansatz:

91 mg (0.50 mmol) 4-Nitrophenylnitromethan (**105f**)

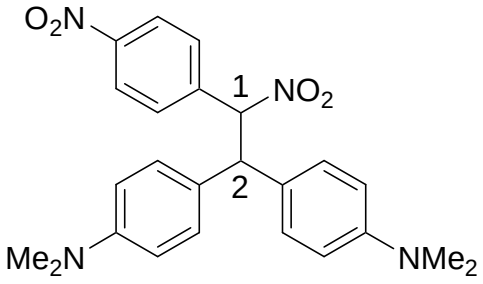
1.00 mL (0.50 mmol) 0.5 M KOH

170 mg (0.50 mmol) $(dma)_2CH^+BF_4^-$

1.50 mL Acetonitril

Aufarbeitung:

Nach 12 h Rühren wird der entstandene Niederschlag abgesaugt. Man erhält 200 mg (92 %) **108f** als gelbgrünen Feststoff mit einem Schmp. von 143–145 °C. ^{1}H NMR ($CDCl_3$, 300 MHz): δ = 2.81/2.90 (2 s, 12 H, NMe_2), 4.84 (d, *J* = 12.2 Hz, 1 H, H-2), 6.26 (d, *J* = 12.2 Hz, 1 H, H-1), 6.44 (d, *J* = 8.8 Hz, 2 H), 6.67 (d, *J* = 8.8 Hz, 2 H), 6.88 (d, *J* = 8.6 Hz, 2 H), 7.25 (d, *J* = 8.1 Hz, 2 H), 7.66 (d, *J* = 8.6 Hz, 2 H), 8.12 (d, *J* = 8.6 Hz, 2 H); ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 75.5 MHz): δ = 40.25/40.44 (2 q, NMe_2), 53.91 (d, C-2), 94.37 (d, C-1), 112.56/112.86 (2 d), 123.78 (d), 125.75/127.29 (2 s), 127.89/128.69 (2 d), 129.45 (d), 140.32 (s), 148.37 (s), 149.32/149.81 (2 s); MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 434 (<1) [M^+], 357 (13), 254 (90), 253 (100), 237 (20), 210 (22), 134 (18); IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2889, 2804, 1612, 1557, 1523, 1348, 1166, 948, 806 cm^{-1}.



108f

8.5.2.8 Präparative Umsetzung mit dem Carbanion von 3-Nitrophenylnitromethan (103g)

*2,2-Bis(4-dimethylaminophenyl)-1-nitro-1-(3-nitrophenyl)ethan (**108g**)*

(SLI–86–379)

Ansatz:

91 mg (0.50 mmol) 3-Nitrophenylnitromethan (**105g**)

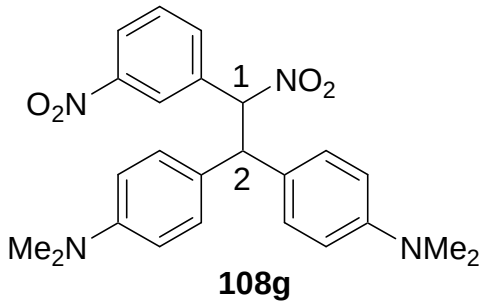
1.00 mL (0.50 mmol) 0.5 M KOH

170 mg (0.50 mmol) $(dma)_2CH^+BF_4^-$

1.50 mL Acetonitril

Aufarbeitung:

Nach 48 h Rühren wird der entstandene Niederschlag abgesaugt. Man erhält 170 mg (78 %) **108g** als gelbgrünen Feststoff mit einem Schmp. von 142–144 °C. ^{1}H NMR ($CDCl_3$, 300 MHz): δ = 2.80/2.90 (2 s, 12 H, NMe_2), 4.87 (d, *J* = 12.2 Hz, 1 H, H-2), 6.27 (d, *J* = 12.2 Hz, 1 H, H-1), 6.45 (d, *J* = 8.7 Hz, 2 H), 6.67 (d, *J* = 8.7 Hz, 2 H), 6.91 (d, *J* = 8.7 Hz, 2 H), 7.26 (d, *J* = 8.7 Hz, 2 H), 7.46 (t, *J* = 8.0 Hz, 1 H), 7.83 (d, *J* = 7.7 Hz, 1 H), 8.12–8.16 (m, 1 H), 8.38–8.39 (m, 1 H); ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 75.5 MHz): δ = 40.27/40.44 (2 q, NMe_2), 53.67 (d, C-2), 94.28 (d, C-1), 112.65/112.86 (2 d), 123.61 (d), 124.44 (d), 125.84/127.24 (2 s), 127.93/128.69 (2 d), 129.73 (d), 134.41 (d), 135.62 (s), 148.19 (s), 149.32/149.81 (2 s); MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 434 (<1) [M^+], 387 (9), 254 (79), 253 (100), 237 (20), 210 (17), IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3083, 2888, 2803, 1613, 1557, 1527, 1351, 1166, 948, 806 cm^{-1}.



108g

8.5.3 Kinetische Messungen der Nitro-substituierten Carbanionen mit Benzhydryl-kationen

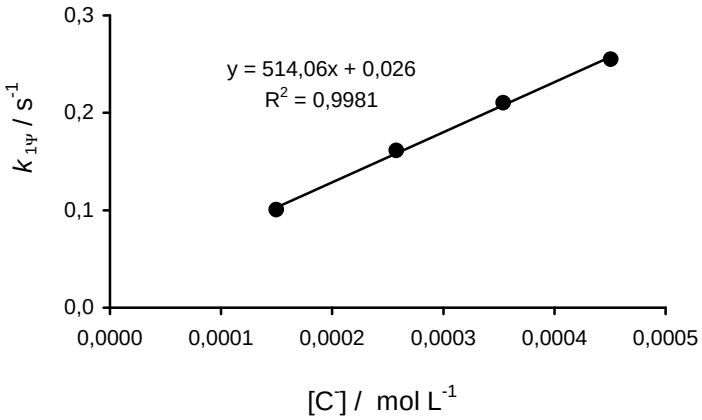
8.5.3.1 Kinetische Messungen mit dem Carbanion von Nitromethan (103a)

Tabelle 8.93. Kinetische Messungen der Reaktion von $(dma)_2CH^+BF_4^-$ (stabilisiert durch Benzolsulfonsäure (BSA)) und dem Kaliumsalz von Nitromethan (**103a**) mittels J&M bei 605 nm in Wasser bei 20 °C.

Nr.	$[E]_0$ / mol L^{-1}	[BSA] / mol L^{-1}	$[OH^-]_0$ / mol L^{-1} [a]	$[CH]_0$ / mol L^{-1}	$[OH^-]$ / mol L^{-1}
BUT–194–2	3.18×10^{-5}	3.55×10^{-5}	1.62×10^{-4}	2.26×10^{-3}	1.18×10^{-5}
BUT–194–3	3.31×10^{-5}	3.70×10^{-5}	2.71×10^{-4}	3.53×10^{-3}	1.31×10^{-5}
BUT–194–4	3.26×10^{-5}	3.64×10^{-5}	3.68×10^{-4}	4.63×10^{-3}	1.37×10^{-5}
BUT–194–5	3.23×10^{-5}	3.61×10^{-5}	4.65×10^{-4}	5.74×10^{-3}	1.41×10^{-5}
Nr.	$[C^-]$ / mol L^{-1}	$k_{1\Psi,obs}$ / s^{-1}	U / %	$k_{1\Psi,OH^-}$ / s^{-1} [b]	$k_{1\Psi}$ / s^{-1}
BUT–194–2	1.50×10^{-4}	1.02×10^{-1}	80	1.54×10^{-3}	1.00×10^{-1}
BUT–194–3	2.58×10^{-4}	1.63×10^{-1}	92	1.71×10^{-3}	1.61×10^{-1}
BUT–194–4	3.54×10^{-4}	2.12×10^{-1}	92	1.80×10^{-3}	2.10×10^{-1}
BUT–194–5	4.51×10^{-4}	2.57×10^{-1}	95	1.85×10^{-3}	2.55×10^{-1}

[a] Verbliebene $[OH^-]_0$ nach Neutralisation mit Benzolsulfonsäure (BSA).

[b] Berechnet mit $k_{2,OH^-} = 1.31 \times 10^2$ L mol^{-1} s^{-1} aus Lit.[98].



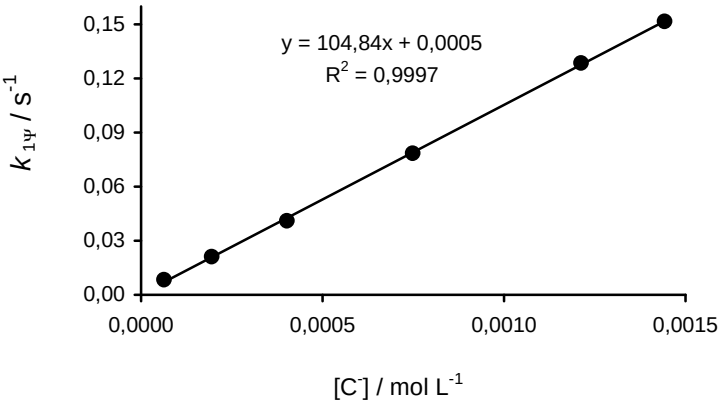
$k_{2,C^-} = 5.14 \times 10^2$ L mol^{-1} s^{-1}

Tabelle 8.94. Kinetische Messungen der Reaktion von $(thq)_2CH^+BF_4^-$ mit dem Kaliumsalz von Nitromethan (**103a**) mittels J&M bei 620 nm in Wasser bei 20 °C.

Nr.	$[E]_0$ / mol L^{-1}	$[OH^-]_0$ / mol L^{-1}	$[CH]_0$ / mol L^{-1}	$[C^-]$ / mol L^{-1}	$[OH^-]$ / mol L^{-1}
BUT–193–1	2.34×10^{-5}	7.76×10^{-5}	8.13×10^{-4}	6.35×10^{-5}	1.41×10^{-5}
BUT–193–2	2.55×10^{-5}	2.11×10^{-4}	2.21×10^{-3}	1.95×10^{-4}	1.61×10^{-5}
BUT–193–3	2.53×10^{-5}	4.19×10^{-4}	4.39×10^{-3}	4.02×10^{-4}	1.67×10^{-5}
BUT–193–4	2.31×10^{-5}	7.66×10^{-4}	8.02×10^{-3}	7.49×10^{-4}	1.71×10^{-5}
BUT–193–5	2.48×10^{-5}	1.23×10^{-3}	1.29×10^{-2}	1.21×10^{-3}	1.72×10^{-5}
BUT–193–6	2.20×10^{-5}	1.46×10^{-3}	1.53×10^{-2}	1.44×10^{-3}	1.73×10^{-5}

Nr.	$k_{1\Psi,obs}$ / s^{-1}	U / %	$k_{1\Psi,OH^-}$ / s^{-1} [a]	$k_{1\Psi}$ / s^{-1}
BUT–193–1	8.62×10^{-3}	63	3.32×10^{-4}	8.29×10^{-3}
BUT–193–2	2.15×10^{-2}	92	3.79×10^{-4}	2.11×10^{-2}
BUT–193–3	4.15×10^{-2}	98	3.95×10^{-4}	4.11×10^{-2}
BUT–193–4	7.89×10^{-2}	92	4.03×10^{-4}	7.85×10^{-2}
BUT–193–5	1.29×10^{-1}	89	4.06×10^{-4}	1.29×10^{-1}
BUT–193–6	1.52×10^{-1}	96	4.07×10^{-4}	1.52×10^{-1}

[a] Berechnet mit $k_{2,OH^-} = 2.36 \times 10^1$ L mol^{-1} s^{-1} aus Lit.[98].



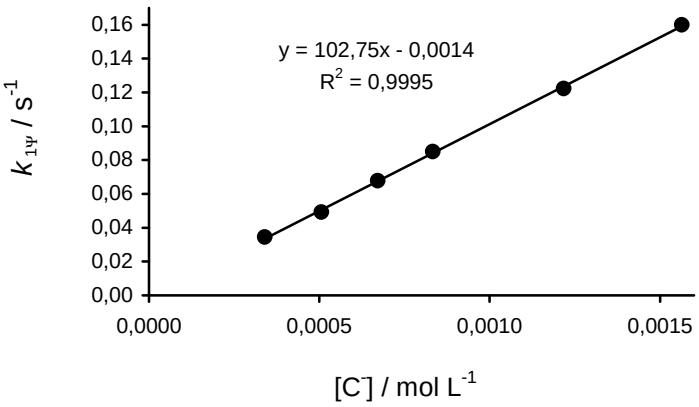
$k_{2,C^-} = 1.05 \times 10^2$ L mol^{-1} s^{-1}

Tabelle 8.95. Kinetische Messungen der Reaktion von $(thq)_2CH^+BF_4^-$ mit dem Kaliumsalz von Nitromethan (**103a**) mittels Stopped-flow bei 620 nm in Wasser bei 20 °C mit $[OH^-]_0$ = konst. = 2.54×10^{-3} mol L^{-1}.

Nr.	$[E]_0$ / mol L^{-1}	$[OH^-]_0$ / mol L^{-1}	$[CH]_0$ / mol L^{-1}	$[C^-]$ / mol L^{-1}
BUT–191–7	9.79×10^{-6}	2.54×10^{-3}	3.66×10^{-4}	3.40×10^{-4}
BUT–191–8	9.79×10^{-6}	2.54×10^{-3}	5.48×10^{-4}	5.07×10^{-4}
BUT–191–9	9.79×10^{-6}	2.54×10^{-3}	7.31×10^{-4}	6.71×10^{-4}
BUT–191–10	9.79×10^{-6}	2.54×10^{-3}	9.14×10^{-4}	8.33×10^{-4}
BUT–191–11	9.79×10^{-6}	2.54×10^{-3}	1.37×10^{-3}	1.22×10^{-3}
BUT–191–12	9.79×10^{-6}	2.54×10^{-3}	1.83×10^{-3}	1.56×10^{-3}

Nr.	$[OH^-]$ / mol L^{-1}	$k_{1\Psi,obs}$ / s^{-1}	$k_{1\Psi,OH^-}$ / s^{-1} [a]	$k_{1\Psi}$ / s^{-1}
BUT–191–7	2.20×10^{-3}	8.64×10^{-2}	5.19×10^{-2}	3.44×10^{-2}
BUT–191–8	2.03×10^{-3}	9.73×10^{-2}	4.80×10^{-2}	4.93×10^{-2}
BUT–191–9	1.87×10^{-3}	1.12×10^{-1}	4.41×10^{-2}	6.77×10^{-2}
BUT–191–10	1.71×10^{-3}	1.25×10^{-1}	4.03×10^{-2}	8.49×10^{-2}
BUT–191–11	1.32×10^{-3}	1.54×10^{-1}	3.12×10^{-2}	1.22×10^{-1}
BUT–191–12	9.76×10^{-4}	1.83×10^{-1}	2.30×10^{-2}	1.60×10^{-1}

[a] Berechnet mit $k_{2,OH^-} = 2.36 \times 10^1$ L mol^{-1} s^{-1} aus Lit.[98].



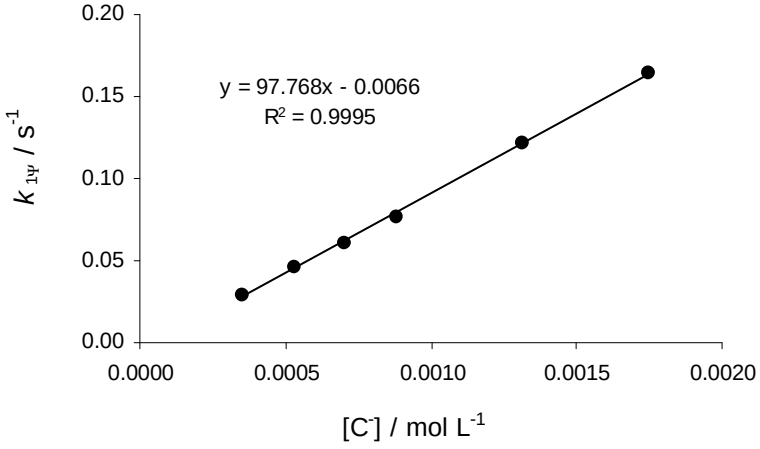
$k_{2,C^-} = 1.03 \times 10^2$ L mol^{-1} s^{-1}

Tabelle 8.96. Kinetische Messungen der Reaktion von $(thq)_2CH^+BF_4^-$ mit dem Kaliumsalz von Nitromethan (**103a**) mittels Stopped-flow bei 620 nm in Wasser bei 20 °C mit $[OH^-]_0$ = konst. = 5.07×10^{-3} mol L^{-1}.

Nr.	$[E]_0$ / mol L^{-1}	$[OH^-]_0$ / mol L^{-1}	$[CH]_0$ / mol L^{-1}	$[C^-]$ / mol L^{-1}
BUT–191–1	9.79×10^{-6}	5.07×10^{-3}	3.66×10^{-4}	3.54×10^{-4}
BUT–191–2	9.79×10^{-6}	5.07×10^{-3}	5.48×10^{-4}	5.29×10^{-4}
BUT–191–3	9.79×10^{-6}	5.07×10^{-3}	7.31×10^{-4}	7.04×10^{-4}
BUT–191–4	9.79×10^{-6}	5.07×10^{-3}	9.14×10^{-4}	8.79×10^{-4}
BUT–191–5	9.79×10^{-6}	5.07×10^{-3}	1.37×10^{-3}	1.31×10^{-3}
BUT–191–6	9.79×10^{-6}	5.07×10^{-3}	1.83×10^{-3}	1.74×10^{-3}

Nr.	$[OH^-]$ / mol L^{-1}	$k_{1\Psi,obs}$ / s^{-1}	$k_{1\Psi,OH^-}$ / s^{-1} [a]	$k_{1\Psi}$ / s^{-1}
BUT–191–1	4.72×10^{-3}	1.40×10^{-1}	1.11×10^{-1}	2.90×10^{-2}
BUT–191–2	4.54×10^{-3}	1.53×10^{-1}	1.07×10^{-1}	4.58×10^{-2}
BUT–191–3	4.37×10^{-3}	1.64×10^{-1}	1.03×10^{-1}	6.14×10^{-2}
BUT–191–4	4.19×10^{-3}	1.76×10^{-1}	9.89×10^{-2}	7.73×10^{-2}
BUT–191–5	3.76×10^{-3}	2.11×10^{-1}	8.87×10^{-2}	1.22×10^{-1}
BUT–191–6	3.33×10^{-3}	2.43×10^{-1}	7.85×10^{-2}	1.64×10^{-1}

[a] Berechnet mit $k_{2,OH^-} = 2.36 \times 10^1$ L mol^{-1} s^{-1} aus Lit.[98].



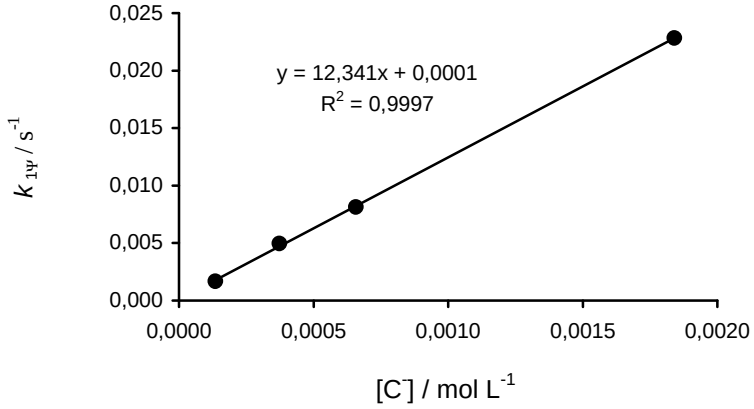
$k_{2,C^-} = 9.78 \times 10^1$ L mol^{-1} s^{-1}

Tabelle 8.97. Kinetische Messungen der Reaktion von $(lil)_2CH^+BF_4^-$ mit dem Kaliumsalz von Nitromethan (**103a**) mittels J&M bei 630 nm in Wasser bei 20 °C.

Nr.	$[E]_0$ / mol L^{-1}	$[OH^-]_0$ / mol L^{-1}	$[CH]_0$ / mol L^{-1}	$[C^-]$ / mol L^{-1}	$[OH^-]$ / mol L^{-1}
BUT–192–1	2.21×10^{-5}	1.65×10^{-4}	8.95×10^{-4}	1.35×10^{-4}	2.96×10^{-5}
BUT–192–2	2.19×10^{-5}	4.07×10^{-4}	2.21×10^{-3}	3.73×10^{-4}	3.37×10^{-5}
BUT–192–3	1.86×10^{-5}	6.93×10^{-4}	3.76×10^{-3}	6.58×10^{-4}	3.52×10^{-5}
BUT–192–5	2.00×10^{-5}	1.84×10^{-3}	1.21×10^{-2}	1.84×10^{-3}	2.98×10^{-5}

Nr.	$k_{1\Psi,obs}$ / s^{-1}	U / %	$k_{1\Psi,OH^-}$ / s^{-1} [a]	$k_{1\Psi}$ / s^{-1}
BUT–192–1	1.74×10^{-3}	35	6.39×10^{-5}	1.68×10^{-3}
BUT–192–2	5.03×10^{-3}	83	7.29×10^{-5}	4.96×10^{-3}
BUT–192–3	8.21×10^{-3}	69	7.60×10^{-5}	8.13×10^{-3}
BUT–192–5	2.29×10^{-2}	92	6.43×10^{-5}	2.28×10^{-2}

[a] Berechnet mit $k_{2,OH^-} = 2.16$ L mol^{-1} s^{-1} aus Lit.[98].



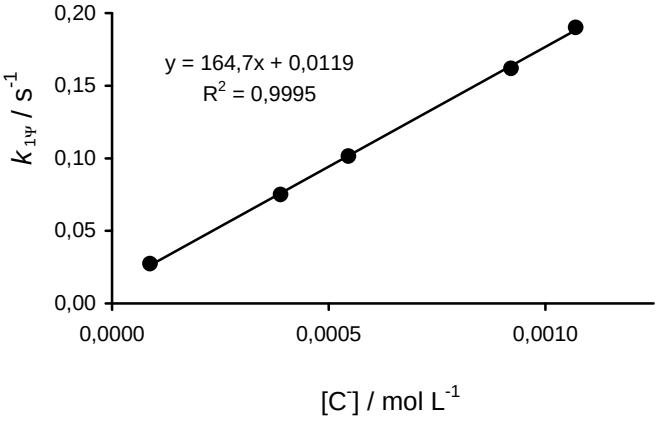
$k_{2,C^-} = 1.23 \times 10^1$ L mol^{-1} s^{-1}

8.5.3.2 Kinetische Messungen mit dem Carbanion von Nitroethan (103b)

Tabelle 8.98. Kinetische Messungen der Reaktion von $(dma)_2CH^+BF_4^-$ (stabilisiert durch Benzolsulfonsäure (BSA)) und dem Kaliumsalz von Nitroethan (**103b**) mittels J&M bei 605 nm in Wasser bei 20 °C.

Nr.	$[E]_0$ / mol L^{-1}	[BSA] / mol L^{-1}	$[OH^-]_0$ / mol L^{-1} [a]	$[CH]_0$ / mol L^{-1}	$[C^-]$ / mol L^{-1}
BUT–203–2	2.26×10^{-5}	2.29×10^{-5}	9.21×10^{-5}	1.65×10^{-4}	8.76×10^{-5}
BUT–203–1	2.49×10^{-5}	2.52×10^{-5}	3.97×10^{-4}	6.04×10^{-4}	3.90×10^{-4}
BUT–203–3	2.25×10^{-5}	2.28×10^{-5}	5.50×10^{-4}	1.09×10^{-3}	5.46×10^{-4}
BUT–203–4	2.81×10^{-5}	2.84×10^{-5}	9.25×10^{-4}	2.04×10^{-3}	9.21×10^{-4}
BUT–203–5	2.58×10^{-5}	2.62×10^{-5}	1.07×10^{-3}	2.51×10^{-3}	1.07×10^{-3}
Nr.	$[OH^-]$ / mol L^{-1}	$k_{1\Psi,obs}$ / s^{-1}	U / %	$k_{1\Psi,OH^-}$ / s^{-1} [b]	$k_{1\Psi}$ / s^{-1}
BUT–203–2	4.51×10^{-6}	3.10×10^{-2}	85	3.59×10^{-3}	2.74×10^{-2}
BUT–203–1	7.23×10^{-6}	7.93×10^{-2}	91	4.25×10^{-3}	7.51×10^{-2}
BUT–203–3	4.00×10^{-6}	1.05×10^{-1}	94	3.51×10^{-3}	1.01×10^{-1}
BUT–203–4	3.28×10^{-6}	1.66×10^{-1}	86	4.15×10^{-3}	1.62×10^{-1}
BUT–203–5	2.96×10^{-6}	1.94×10^{-1}	88	3.82×10^{-3}	1.90×10^{-1}

[a] Verbliebene $[OH^-]_0$ nach Neutralisation mit Benzolsulfonsäure (BSA). [b] Berechnet mit $k_{2,OH^-} = 1.31 \times 10^2$ L mol^{-1} s^{-1} aus Lit.[98].



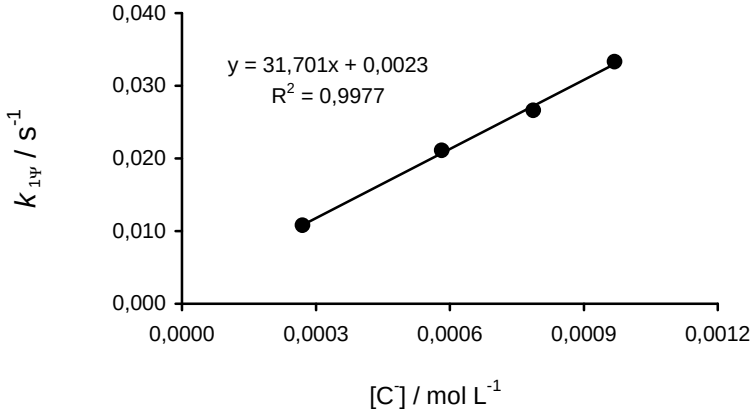
$k_{2,C^-} = 1.65 \times 10^2$ L mol^{-1} s^{-1}

Tabelle 8.99. Kinetische Messungen der Reaktion von $(thq)_2CH^+BF_4^-$ mit dem Kaliumsalz von Nitroethan (**103b**) mittels J&M bei 620 nm in Wasser bei 20 °C.

Nr.	$[E]_0$ / mol L^{-1}	$[OH^-]_0$ / mol L^{-1}	$[CH]_0$ / mol L^{-1}	$[C^-]$ / mol L^{-1}	$[OH^-]$ / mol L^{-1}
BUT–202–2	1.44×10^{-5}	2.74×10^{-4}	5.43×10^{-4}	2.70×10^{-4}	3.94×10^{-6}
BUT–202–3	1.43×10^{-5}	5.86×10^{-4}	1.16×10^{-3}	5.82×10^{-4}	4.01×10^{-6}
BUT–202–4	1.45×10^{-5}	7.91×10^{-4}	1.57×10^{-3}	7.87×10^{-4}	4.00×10^{-6}
BUT–202–5	1.43×10^{-5}	9.73×10^{-3}	1.93×10^{-3}	9.69×10^{-3}	4.01×10^{-6}

Nr.	$k_{1\Psi,obs}$ / s^{-1}	U / %	$k_{1\Psi,OH^-}$ / s^{-1} [a]	$k_{1\Psi}$ / s^{-1}
BUT–202–2	1.09×10^{-2}	66	9.30×10^{-5}	1.08×10^{-2}
BUT–202–3	2.12×10^{-2}	80	9.46×10^{-5}	2.11×10^{-2}
BUT–202–4	2.67×10^{-2}	85	9.44×10^{-5}	2.66×10^{-2}
BUT–202–5	3.34×10^{-2}	91	9.47×10^{-5}	3.33×10^{-2}

[a] Berechnet mit $k_{2,OH^-} = 2.36 \times 10^1$ L mol^{-1} s^{-1} aus Lit.[98].



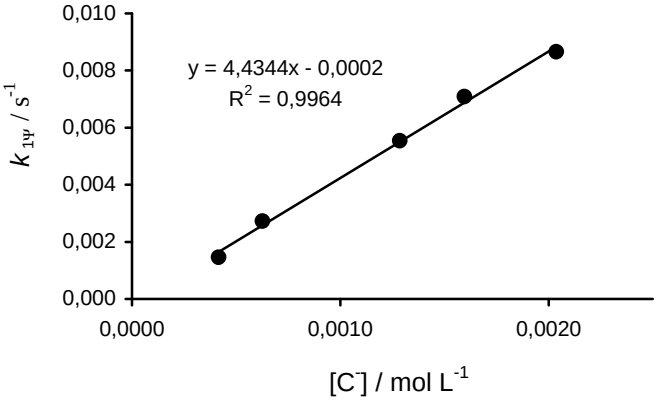
$k_{2,C^-} = 3.17 \times 10^1$ L mol^{-1} s^{-1}

Tabelle 8.100. Kinetische Messungen der Reaktion von $(lil)_2CH^+BF_4^-$ mit dem Kaliumsalz von Nitroethan (**103b**) mittels J&M bei 630 nm in Wasser bei 20 °C.

Nr.	$[E]_0$ / mol L^{-1}	$[OH^-]_0$ / mol L^{-1}	$[CH]_0$ / mol L^{-1}	$[C^-]$ / mol L^{-1}	$[OH^-]$ / mol L^{-1}
BUT–201–1	2.31×10^{-5}	4.25×10^{-4}	6.02×10^{-4}	4.16×10^{-4}	8.91×10^{-6}
BUT–201–2	1.53×10^{-5}	6.32×10^{-4}	1.19×10^{-3}	6.28×10^{-4}	4.44×10^{-6}
BUT–201–3	1.56×10^{-5}	1.29×10^{-3}	2.43×10^{-3}	1.29×10^{-3}	4.47×10^{-6}
BUT–201–4	1.45×10^{-5}	1.60×10^{-3}	3.40×10^{-3}	1.60×10^{-3}	3.52×10^{-6}
BUT–201–6	1.48×10^{-5}	2.04×10^{-3}	4.63×10^{-3}	2.04×10^{-3}	3.13×10^{-6}

Nr.	$k_{1\Psi,obs}$ / s^{-1}	U / %	$k_{1\Psi,OH^-}$ / s^{-1} [a]	$k_{1\Psi}$ / s^{-1}
BUT–201–1	1.48×10^{-3}	62	1.92×10^{-5}	1.46×10^{-3}
BUT–201–2	2.73×10^{-3}	73	9.59×10^{-6}	2.72×10^{-3}
BUT–201–3	5.55×10^{-3}	83	9.66×10^{-6}	5.54×10^{-3}
BUT–201–4	7.09×10^{-3}	80	7.61×10^{-6}	7.08×10^{-3}
BUT–201–6	8.66×10^{-3}	71	6.75×10^{-6}	8.65×10^{-3}

[a] Berechnet mit $k_{2,OH^-} = 2.16$ L mol^{-1} s^{-1} aus Lit.[98].



$k_{2,C^-} = 4.43$ L mol^{-1} s^{-1}

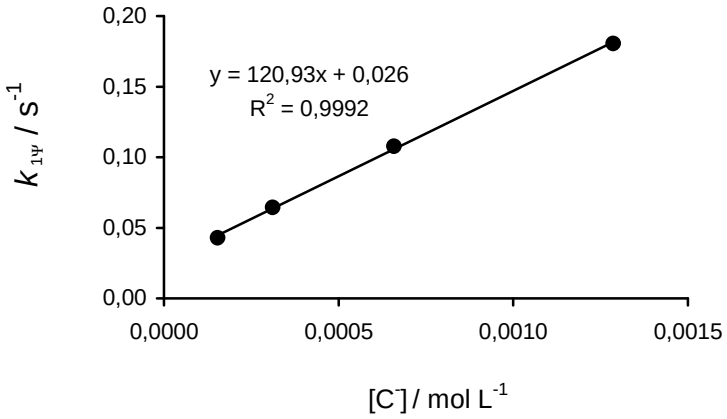
8.5.3.3 Kinetische Messungen mit dem Carbanion von 2-Nitropropan (103c)

Tabelle 8.101. Kinetische Messungen der Reaktion von $(dma)_2CH^+BF_4^-$ (stabilisiert durch Benzolsulfonsäure (BSA)) und dem Kaliumsalz von 2-Nitropropan (**103c**) mittels J&M bei 605 nm in Wasser bei 20 °C.

Nr.	$[E]_0$ / mol L^{-1}	[BSA] / mol L^{-1}	$[OH^-]_0$ / mol L^{-1} [a]	$[CH]_0$ / mol L^{-1}	$[C^-]$ / mol L^{-1}
BUT–205–4	1.69×10^{-5}	1.72×10^{-5}	1.55×10^{-4}	2.59×10^{-4}	1.54×10^{-4}
BUT–205–3	1.66×10^{-5}	2.52×10^{-5}	3.12×10^{-4}	4.23×10^{-3}	3.12×10^{-4}
BUT–205–2	3.21×10^{-5}	3.26×10^{-5}	6.61×10^{-4}	8.20×10^{-4}	6.59×10^{-4}
BUT–205–1	2.97×10^{-5}	3.02×10^{-5}	1.29×10^{-3}	1.52×10^{-3}	1.29×10^{-3}

Nr.	$[OH^-]$ / mol L^{-1}	$k_{1\Psi,obs}$ / s^{-1}	U / %	$k_{1\Psi,OH^-}$ / s^{-1} [b]	$k_{1\Psi}$ / s^{-1}
BUT–205–4	8.06×10^{-7}	4.30×10^{-2}	91	1.06×10^{-4}	4.29×10^{-2}
BUT–205–3	4.37×10^{-8}	6.44×10^{-2}	92	5.73×10^{-6}	6.44×10^{-2}
BUT–205–2	2.25×10^{-6}	1.08×10^{-1}	72	2.95×10^{-4}	1.08×10^{-1}
BUT–205–1	3.03×10^{-6}	1.81×10^{-1}	82	3.97×10^{-4}	1.81×10^{-1}

[a] Verbliebene $[OH^-]_0$ nach Neutralisation mit Benzolsulfonsäure (BSA). [b] Berechnet mit $k_{2,OH^-} = 1.31 \times 10^2$ L mol^{-1} s^{-1} aus Lit.[98].



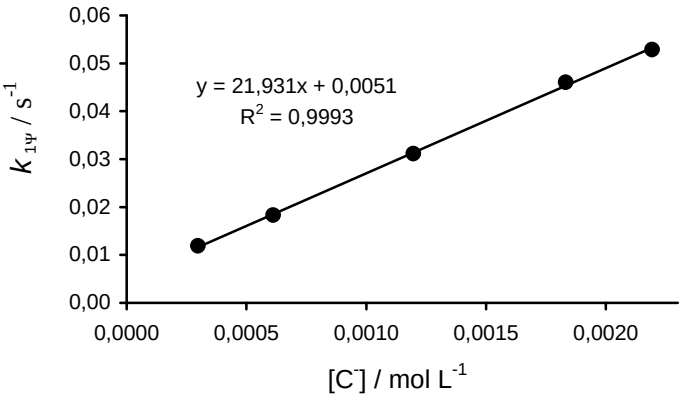
$k_{2,C^-} = 1.21 \times 10^2$ L mol^{-1} s^{-1}

Tabelle 8.102. Kinetische Messungen der Reaktion von $(thq)_2CH^+BF_4^-$ mit dem Kaliumsalz von 2-Nitropropan (**103c**) mittels J&M bei 620 nm in Wasser bei 20 °C.

Nr.	$[E]_0$ / mol L^{-1}	$[OH^-]_0$ / mol L^{-1}	$[CH]_0$ / mol L^{-1}	$[C^-]$ / mol L^{-1}	$[OH^-]$ / mol L^{-1}
BUT–204–1	1.61×10^{-5}	3.07×10^{-4}	3.14×10^{-4}	2.97×10^{-4}	9.75×10^{-6}
BUT–204–2	1.64×10^{-5}	6.24×10^{-4}	6.38×10^{-4}	6.11×10^{-4}	1.26×10^{-6}
BUT–204–3	1.76×10^{-5}	1.20×10^{-3}	1.37×10^{-3}	1.20×10^{-3}	3.78×10^{-6}
BUT–204–4	1.69×10^{-5}	1.84×10^{-3}	1.97×10^{-3}	1.83×10^{-3}	7.33×10^{-6}
BUT–204–5	1.62×10^{-5}	2.20×10^{-3}	2.36×10^{-3}	2.19×10^{-3}	7.21×10^{-6}

Nr.	$k_{1\Psi,obs}$ / s^{-1}	U / %	$k_{1\Psi,OH^-}$ / s^{-1} [a]	$k_{1\Psi}$ / s^{-1}
BUT–204–1	1.21×10^{-2}	55	2.33×10^{-4}	1.19×10^{-2}
BUT–204–2	1.86×10^{-2}	78	3.01×10^{-4}	1.83×10^{-2}
BUT–204–3	3.12×10^{-2}	92	9.02×10^{-5}	3.11×10^{-2}
BUT–204–4	4.62×10^{-2}	95	1.75×10^{-4}	4.60×10^{-2}
BUT–204–5	5.30×10^{-2}	93	1.72×10^{-4}	5.28×10^{-2}

[a] Berechnet mit $k_{2,OH^-} = 2.36 \times 10^1$ L mol^{-1} s^{-1} aus Lit.[98].



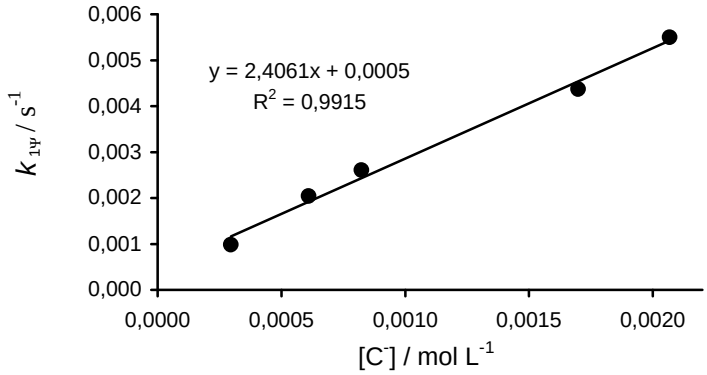
$k_{2,C^-} = 2.19 \times 10^1$ L mol^{-1} s^{-1}

Tabelle 8.103. Kinetische Messungen der Reaktion von $(lil)_2CH^+BF_4^-$ mit dem Kaliumsalz von 2-Nitropropan (**103c**) mittels J&M bei 630 nm in Wasser bei 20 °C.

Nr.	$[E]_0$ / mol L^{-1}	$[OH^-]_0$ / mol L^{-1}	$[CH]_0$ / mol L^{-1}	$[C^-]$ / mol L^{-1}	$[OH^-]$ / mol L^{-1}
BUT–200–2	1.54×10^{-5}	2.98×10^{-4}	3.71×10^{-4}	2.98×10^{-4}	2.16×10^{-6}
BUT–200–3	1.49×10^{-5}	6.13×10^{-4}	7.06×10^{-4}	6.10×10^{-4}	3.47×10^{-6}
BUT–200–4	1.50×10^{-5}	8.25×10^{-4}	1.07×10^{-3}	8.23×10^{-4}	1.83×10^{-6}
BUT–200–5	1.55×10^{-5}	1.70×10^{-3}	2.20×10^{-3}	1.70×10^{-3}	1.86×10^{-6}
BUT–200–6	1.51×10^{-5}	2.07×10^{-3}	2.86×10^{-3}	2.07×10^{-3}	1.44×10^{-6}

Nr.	$k_{1\Psi,obs}$ / s^{-1}	U / %	$k_{1\Psi,OH^-}$ / s^{-1} [a]	$k_{1\Psi}$ / s^{-1}
BUT–200–2	9.87×10^{-4}	33	1.04×10^{-7}	9.87×10^{-4}
BUT–200–3	2.05×10^{-3}	69	7.50×10^{-6}	2.04×10^{-3}
BUT–200–4	2.61×10^{-3}	75	3.96×10^{-6}	2.61×10^{-3}
BUT–200–5	4.37×10^{-3}	71	4.02×10^{-6}	4.37×10^{-3}
BUT–200–6	5.50×10^{-3}	76	3.10×10^{-6}	5.50×10^{-3}

[a] Berechnet mit $k_{2,OH^-} = 2.16$ L mol^{-1} s^{-1} aus Lit.[98].



$k_{2,C^-} = 2.41$ L mol^{-1} s^{-1}

8.5.3.4 Kinetische Messungen mit dem Carbanion von Phenylnitromethan (103d)

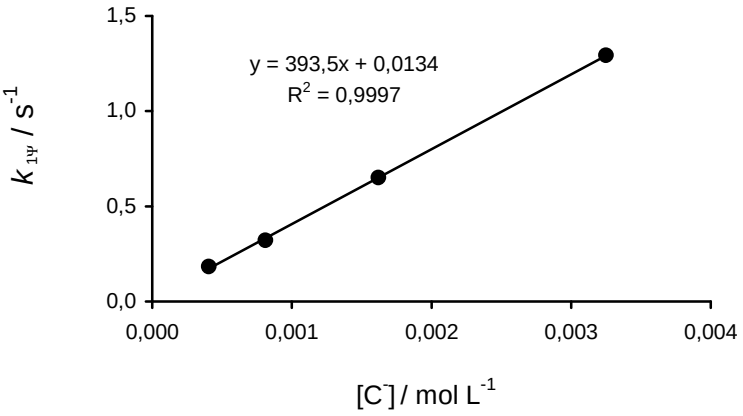
Tabelle 8.104. Kinetische Messungen der Reaktion von $(dma)_2CH^+BF_4^-$ (stabilisiert durch Benzolsulfonsäure (BSA)) und dem Kaliumsalz von Phenylnitromethan (**103d**) mittels Stopped-flow bei 605 nm in Wasser bei 20 °C.

Nr.	$[E]_0$ / mol L^{-1}	[BSA] / mol L^{-1}	$[OH^-]_0$ / mol L^{-1} [a]	$[CH]_0$ / mol L^{-1}	$[OH^-]$ / mol L^{-1}
BUT–227–1	9.82×10^{-6}	1.04×10^{-5}	4.90×10^{-4}	4.06×10^{-4}	8.39×10^{-5}
BUT–227–2	9.82×10^{-6}	1.04×10^{-5}	9.90×10^{-4}	8.12×10^{-4}	1.78×10^{-4}
BUT–227–3	9.82×10^{-6}	1.04×10^{-5}	1.99×10^{-3}	1.62×10^{-3}	3.70×10^{-4}
BUT–227–4	9.82×10^{-6}	1.04×10^{-5}	3.99×10^{-3}	3.25×10^{-3}	7.40×10^{-4}

Nr.	$[C^-]$ / mol L^{-1}	$k_{1\Psi,obs}$ / s^{-1}	$k_{1\Psi,OH^-}$ / s^{-1} [b]	$k_{1\Psi}$ / s^{-1}
BUT–227–1	4.06×10^{-4}	1.94×10^{-1}	1.10×10^{-2}	1.83×10^{-1}
BUT–227–2	8.12×10^{-4}	3.45×10^{-1}	2.33×10^{-2}	3.21×10^{-1}
BUT–227–3	1.62×10^{-3}	6.99×10^{-1}	4.85×10^{-2}	6.51×10^{-1}
BUT–227–4	3.25×10^{-3}	1.39	9.69×10^{-2}	1.29

[a] Verbliebene $[OH^-]_0$ nach Neutralisation mit Benzolsulfonsäure (BSA).

[b] Berechnet mit $k_{2,OH^-} = 1.31 \times 10^2$ L mol^{-1} s^{-1} aus Lit.[98].



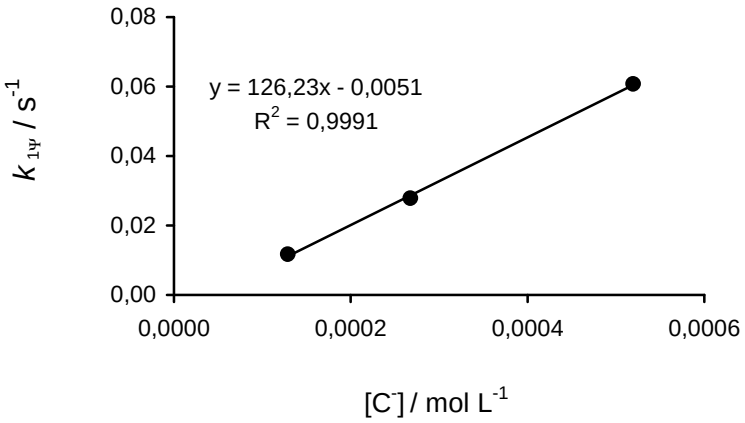
$k_{2,C^-} = 3.94 \times 10^2$ L mol^{-1} s^{-1}

Tabelle 8.105. Kinetische Messungen der Reaktion von $(thq)_2CH^+BF_4^-$ mit dem Kaliumsalz von Phenylnitromethan (**103d**) mittels J&M bei 620 nm in Wasser bei 20 °C.

Nr.	$[E]_0$ / mol L^{-1}	$[OH^-]_0$ / mol L^{-1}	$[CH]_0$ / mol L^{-1}	$[C^-]$ / mol L^{-1}	$[OH^-]$ / mol L^{-1}
BUT–228–1	9.79×10^{-6}	1.60×10^{-4}	1.29×10^{-4}	1.29×10^{-4}	3.12×10^{-5}
BUT–228–2	2.04×10^{-5}	3.34×10^{-4}	2.68×10^{-4}	2.68×10^{-4}	6.62×10^{-5}
BUT–228–3	1.70×10^{-5}	6.06×10^{-4}	5.20×10^{-4}	5.20×10^{-4}	8.64×10^{-5}

Nr.	$k_{1\Psi,obs}$ / s^{-1}	U / %	$k_{1\Psi,OH^-}$ / s^{-1} [a]	$k_{1\Psi}$ / s^{-1}
BUT–228–1	1.24×10^{-2}	68	7.37×10^{-4}	1.17×10^{-2}
BUT–228–2	2.94×10^{-2}	69	1.56×10^{-3}	2.78×10^{-2}
BUT–228–3	6.28×10^{-2}	61	2.04×10^{-3}	6.08×10^{-2}

[a] Berechnet mit $k_{2,OH^-} = 2.36 \times 10^1$ L mol^{-1} s^{-1} aus Lit.[98].



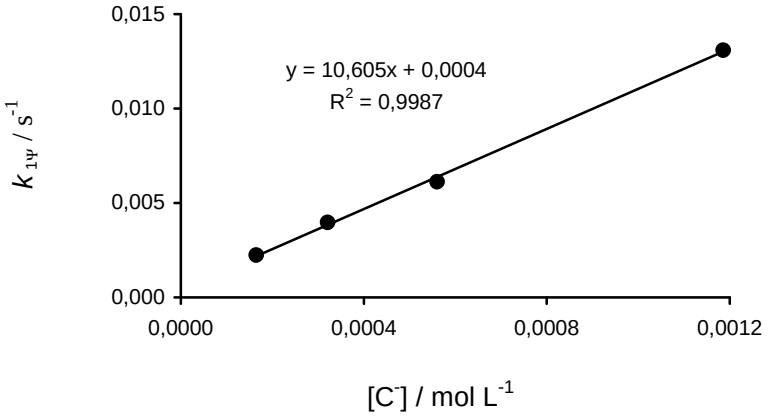
$k_{2,C^-} = 1.26 \times 10^2$ L mol^{-1} s^{-1}

Tabelle 8.106. Kinetische Messungen der Reaktion von $(lil)_2CH^+BF_4^-$ mit dem Kaliumsalz von Phenylnitromethan (**103d**) mittels J&M bei 630 nm in Wasser bei 20 °C.

Nr.	$[E]_0$ / mol L^{-1}	$[OH^-]_0$ / mol L^{-1}	$[CH]_0$ / mol L^{-1}	$[C^-]$ / mol L^{-1}	$[OH^-]$ / mol L^{-1}
BUT–226–4	1.52×10^{-5}	1.68×10^{-4}	1.70×10^{-4}	1.65×10^{-4}	2.68×10^{-6}
BUT–226–1	1.47×10^{-5}	3.24×10^{-4}	3.29×10^{-4}	3.21×10^{-4}	3.03×10^{-6}
BUT–226–2	1.28×10^{-5}	5.64×10^{-4}	5.73×10^{-4}	5.61×10^{-4}	3.42×10^{-6}
BUT–226–3	1.35×10^{-5}	1.19×10^{-3}	1.21×10^{-3}	1.19×10^{-3}	3.78×10^{-6}

Nr.	$k_{1\Psi,obs}$ / s^{-1}	U / %	$k_{1\Psi,OH^-}$ / s^{-1} [a]	$k_{1\Psi}$ / s^{-1}
BUT–226–4	2.24×10^{-3}	67	5.79×10^{-6}	2.23×10^{-3}
BUT–226–1	3.97×10^{-3}	69	6.55×10^{-6}	3.96×10^{-3}
BUT–226–2	6.13×10^{-3}	82	7.39×10^{-6}	6.12×10^{-3}
BUT–226–3	1.31×10^{-2}	84	8.17×10^{-6}	1.31×10^{-2}

[a] Berechnet mit $k_{2,OH^-} = 2.16$ L mol^{-1} s^{-1} aus Lit.[98].



$k_{2,C^-} = 1.06 \times 10^1$ L mol^{-1} s^{-1}

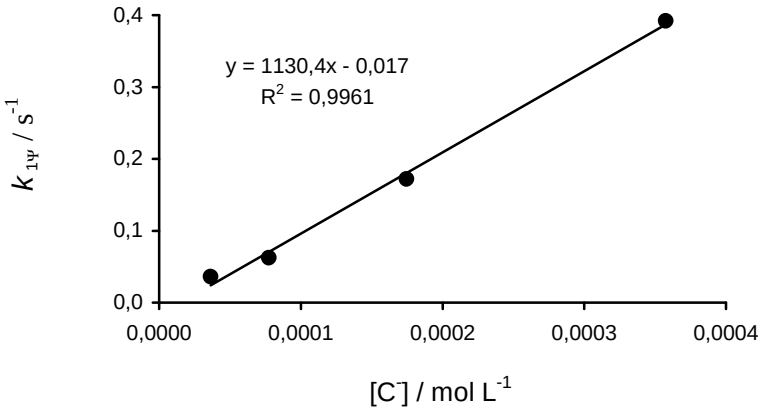
8.5.3.5 Kinetische Messungen mit dem Carbanion von 4-Methylphenylnitromethan (103e)

Tabelle 8.107. Kinetische Messungen der Reaktion von $(dma)_2CH^+BF_4^-$ mit dem Kaliumsalz von 4-Methylphenylnitromethan (**103e**) mittels J&M bei 605 nm in Wasser bei 20 °C.

Nr.	$[E]_0$ / mol L^{-1}	$[OH^-]_0$ / mol L^{-1}	$[CH]_0$ / mol L^{-1}	$[C^-]$ / mol L^{-1}	$[OH^-]$ / mol L^{-1}
BUT–231–1	1.44×10^{-5}	3.67×10^{-5}	4.96×10^{-5}	3.63×10^{-5}	3.53×10^{-7}
BUT–231–2	1.53×10^{-5}	7.79×10^{-5}	1.05×10^{-4}	7.75×10^{-5}	3.64×10^{-7}
BUT–231–3	1.72×10^{-5}	1.75×10^{-4}	2.36×10^{-4}	1.75×10^{-4}	3.67×10^{-7}
BUT–231–4	1.76×10^{-5}	3.58×10^{-4}	4.84×10^{-4}	3.58×10^{-4}	3.65×10^{-7}

Nr.	$k_{1\Psi,obs}$ / s^{-1}	U / %	$k_{1\Psi,OH^-}$ / s^{-1} [a]	$k_{1\Psi}$ / s^{-1}
BUT–231–1	3.62×10^{-2}	87	4.63×10^{-5}	3.62×10^{-2}
BUT–231–2	6.23×10^{-2}	90	4.76×10^{-5}	6.23×10^{-2}
BUT–231–3	1.72×10^{-1}	95	4.80×10^{-5}	1.72×10^{-1}
BUT–231–4	3.92×10^{-1}	89	4.78×10^{-5}	3.92×10^{-1}

[a] Berechnet mit $k_{2,OH^-} = 1.31 \times 10^2$ L mol^{-1} s^{-1} aus Lit.[98].



$k_{2,C^-} = 1.13 \times 10^3$ L mol^{-1} s^{-1}

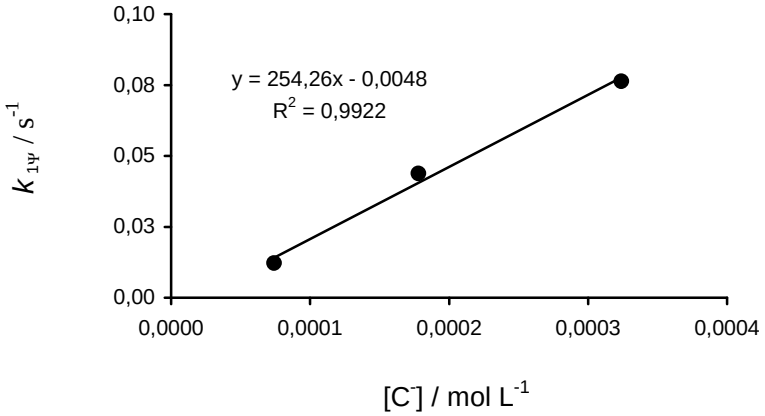
$k_{2,OH^-} = 1.31 \times 10^2$ L mol^{-1} s^{-1}

Tabelle 8.108. Kinetische Messungen der Reaktion von $(thq)_2CH^+BF_4^-$ mit dem Kaliumsalz von 4-Methylphenylnitromethan (**103e**) mittels J&M bei 620 nm in Wasser bei 20 °C.

Nr.	$[E]_0$ / mol L^{-1}	$[OH^-]_0$ / mol L^{-1}	$[CH]_0$ / mol L^{-1}	$[C^-]$ / mol L^{-1}	$[OH^-]$ / mol L^{-1}
BUT–230–1	1.58×10^{-5}	7.50×10^{-5}	8.45×10^{-5}	7.41×10^{-5}	9.16×10^{-7}
BUT–230–2	1.88×10^{-5}	1.79×10^{-4}	2.02×10^{-4}	1.78×10^{-4}	9.57×10^{-7}
BUT–230–3	1.71×10^{-5}	3.25×10^{-4}	3.67×10^{-4}	3.24×10^{-4}	9.71×10^{-7}

Nr.	$k_{1\Psi,obs}$ / s^{-1}	U / %	$k_{1\Psi,OH^-}$ / s^{-1} [a]	$k_{1\Psi}$ / s^{-1}
BUT–230–1	1.22×10^{-2}	82	2.16×10^{-5}	1.22×10^{-2}
BUT–230–2	4.38×10^{-2}	60	2.26×10^{-5}	4.38×10^{-2}
BUT–230–3	7.63×10^{-2}	78	2.29×10^{-5}	7.68×10^{-2}

[a] Berechnet mit $k_{2,OH^-} = 2.36 \times 10^1$ L mol^{-1} s^{-1} aus Lit.[98].



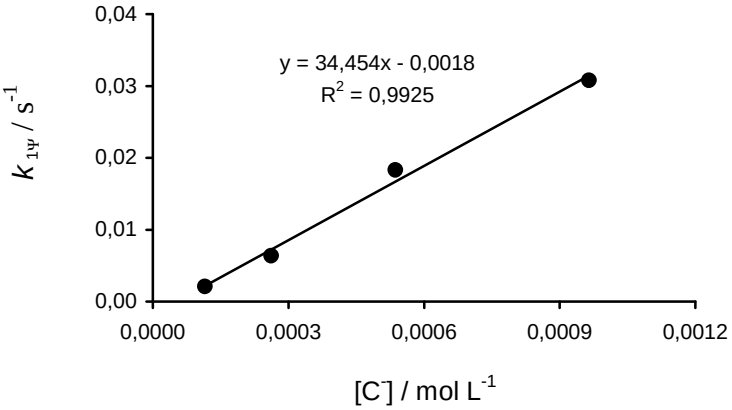
$k_{2,C^-} = 2.54 \times 10^2$ L mol^{-1} s^{-1}

Tabelle 8.109. Kinetische Messungen der Reaktion von $(lil)_2CH^+BF_4^-$ mit dem Kaliumsalz von 4-Methylphenylnitromethan (**103e**) mittels J&M bei 630 nm in Wasser bei 20 °C.

Nr.	$[E]_0$ / mol L^{-1}	$[OH^-]_0$ / mol L^{-1}	$[CH]_0$ / mol L^{-1}	$[C^-]$ / mol L^{-1}	$[OH^-]$ / mol L^{-1}
BUT–229–4	1.49×10^{-5}	1.16×10^{-4}	1.39×10^{-4}	1.15×10^{-4}	6.29×10^{-7}
BUT–229–1	1.69×10^{-5}	2.63×10^{-4}	2.96×10^{-4}	2.62×10^{-4}	9.93×10^{-7}
BUT–229–2	1.73×10^{-5}	5.38×10^{-4}	6.05×10^{-4}	5.37×10^{-4}	1.02×10^{-6}
BUT–229–3	1.56×10^{-5}	9.66×10^{-4}	1.09×10^{-3}	9.65×10^{-4}	3.08×10^{-7}

Nr.	$k_{1\Psi,obs}$ / s^{-1}	U / %	$k_{1\Psi,OH^-}$ / s^{-1} [a]	$k_{1\Psi}$ / s^{-1}
BUT–229–4	2.08×10^{-3}	89	1.36×10^{-6}	2.08×10^{-3}
BUT–229–1	6.36×10^{-3}	78	2.14×10^{-6}	6.36×10^{-3}
BUT–229–2	1.83×10^{-2}	63	2.20×10^{-6}	1.83×10^{-2}
BUT–229–3	3.08×10^{-2}	56	2.15×10^{-6}	3.08×10^{-2}

[a] Berechnet mit $k_{2,OH^-} = 2.16$ L mol^{-1} s^{-1} aus Lit.[98].



$k_{2,C^-} = 3.45 \times 10^1$ L mol^{-1} s^{-1}

8.5.3.6 Kinetische Messungen mit dem Carbanion von 4-Nitrophenylnitromethan (103f)

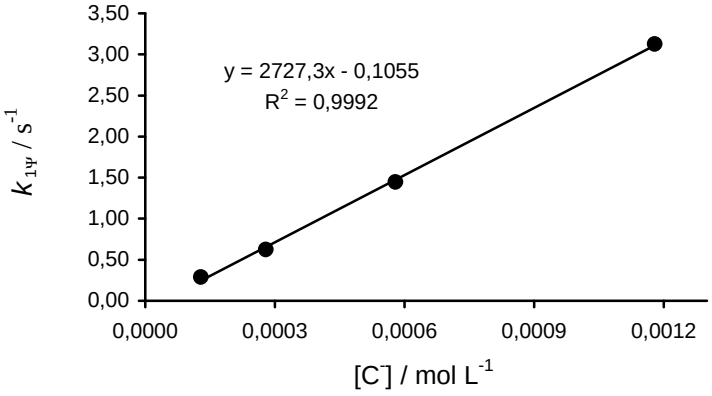
Tabelle 8.110. Kinetische Messungen der Reaktion von $(dma)_2CH^+BF_4^-$ (stabilisiert durch Benzolsulfonsäure (BSA)) und dem Kaliumsalz von 4-Nitrophenylnitromethan (**103f**) mittels Stopped-flow bei 605 nm in Wasser bei 20 °C.

Nr.	$[E]_0$ / mol L^{-1}	[BSA] / mol L^{-1}	$[OH^-]_0$ / mol L^{-1} [a]	$[CH]_0$ / mol L^{-1}	$[OH^-]$ / mol L^{-1}
BUT–234–4	9.82×10^{-6}	2.09×10^{-5}	1.29×10^{-4}	1.65×10^{-4}	2.79×10^{-8}
BUT–234–1	9.82×10^{-6}	2.09×10^{-5}	2.79×10^{-4}	3.30×10^{-4}	4.25×10^{-8}
BUT–234–2	9.82×10^{-6}	2.09×10^{-5}	5.79×10^{-4}	6.61×10^{-4}	5.48×10^{-8}
BUT–234–3	9.82×10^{-6}	2.09×10^{-5}	1.18×10^{-3}	1.32×10^{-3}	6.49×10^{-8}

Nr.	$[C^-]$ / mol L^{-1}	$k_{1\Psi,obs}$ / s^{-1}	$k_{1\Psi,OH^-}$ / s^{-1} [b]	$k_{1\Psi}$ / s^{-1}
BUT–234–4	1.29×10^{-4}	2.92×10^{-1}	2.74×10^{-3}	2.89×10^{-1}
BUT–234–1	2.79×10^{-4}	6.27×10^{-1}	2.74×10^{-3}	6.25×10^{-1}
BUT–234–2	1.45×10^{-4}	1.45	2.75×10^{-3}	1.45
BUT–234–3	3.13×10^{-3}	3.13	2.75×10^{-3}	3.13

[a] Verbliebene $[OH^-]_0$ nach Neutralisation mit Benzolsulfonsäure (BSA).

[b] Berechnet mit $k_{2,OH^-} = 1.31 \times 10^2$ L mol^{-1} s^{-1} aus Lit.[98].



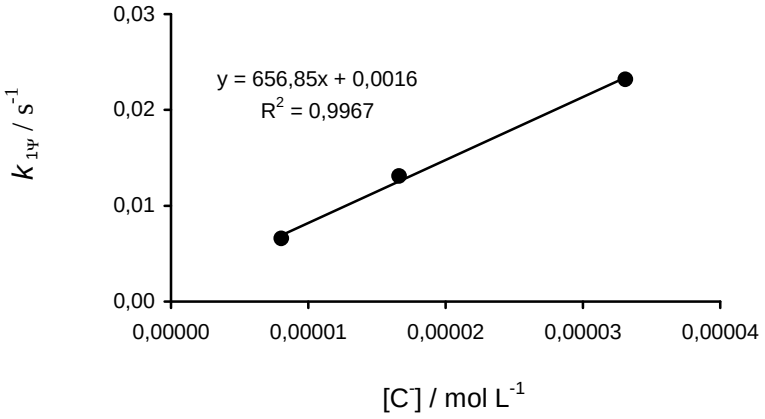
$k_{2,C^-} = 2.73 \times 10^3$ L mol^{-1} s^{-1}

Tabelle 8.111. Kinetische Messungen der Reaktion von $(thq)_2CH^+BF_4^-$ mit dem Kaliumsalz von 4-Nitrophenylnitromethan (**103f**) mittels J&M bei 620 nm in Wasser bei 20 °C.

Nr.	$[E]_0$ / mol L^{-1}	$[OH^-]_0$ / mol L^{-1}	$[CH]_0$ / mol L^{-1}	$[C^-]$ / mol L^{-1}	$[OH^-]$ / mol L^{-1}
BUT–235–5	4.30×10^{-6}	8.20×10^{-6}	8.46×10^{-6}	8.05×10^{-6}	1.52×10^{-7}
BUT–235–4	4.40×10^{-6}	1.68×10^{-5}	1.73×10^{-5}	1.66×10^{-5}	1.88×10^{-7}
BUT–235–3	8.75×10^{-6}	3.33×10^{-5}	3.44×10^{-5}	3.31×10^{-5}	1.98×10^{-7}

Nr.	$k_{1\Psi,obs}$ / s^{-1}	U / %	$k_{1\Psi,OH^-}$ / s^{-1} [a]	$k_{1\Psi}$ / s^{-1}
BUT–235–5	6.57×10^{-3}	74	3.58×10^{-6}	6.57×10^{-3}
BUT–235–4	1.31×10^{-2}	83	4.43×10^{-6}	1.31×10^{-2}
BUT–235–3	2.32×10^{-2}	87	4.67×10^{-6}	2.32×10^{-2}

[a] Berechnet mit $k_{2,OH^-} = 2.36 \times 10^1$ L mol^{-1} s^{-1} aus Lit.[98].



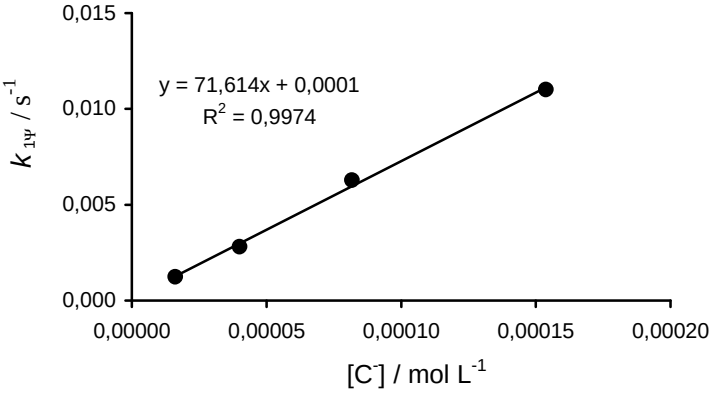
$k_{2,C^-} = 6.57 \times 10^2$ L mol^{-1} s^{-1}

Tabelle 8.112. Kinetische Messungen der Reaktion von $(lil)_2CH^+BF_4^-$ mit dem Kaliumsalz von 4-Nitrophenylnitromethan (**103f**) mittels J&M bei 630 nm in Wasser bei 20 °C.

Nr.	$[E]_0$ / mol L^{-1}	$[OH^-]_0$ / mol L^{-1}	$[CH]_0$ / mol L^{-1}	$[C^-]$ / mol L^{-1}	$[OH^-]$ / mol L^{-1}
BUT–236–4	7.85×10^{-6}	1.63×10^{-5}	1.68×10^{-5}	1.61×10^{-5}	1.83×10^{-7}
BUT–236–3	7.77×10^{-6}	4.02×10^{-5}	4.15×10^{-5}	4.00×10^{-5}	2.06×10^{-7}
BUT–236–1	7.92×10^{-6}	8.20×10^{-5}	8.46×10^{-5}	8.18×10^{-5}	2.25×10^{-7}
BUT–236–2	7.46×10^{-6}	1.54×10^{-4}	1.59×10^{-4}	1.54×10^{-3}	2.28×10^{-7}

Nr.	$k_{1\Psi,obs}$ / s^{-1}	U / %	$k_{1\Psi,OH^-}$ / s^{-1} [a]	$k_{1\Psi}$ / s^{-1}
BUT–236–4	1.24×10^{-3}	44	3.96×10^{-7}	1.24×10^{-3}
BUT–236–3	2.80×10^{-3}	79	4.45×10^{-7}	2.80×10^{-3}
BUT–236–1	6.28×10^{-3}	71	4.85×10^{-7}	6.28×10^{-3}
BUT–236–2	1.10×10^{-2}	90	4.93×10^{-7}	1.10×10^{-2}

[a] Berechnet mit $k_{2,OH^-} = 2.16$ L mol^{-1} s^{-1} aus Lit.[98].



$k_{2,C^-} = 7.16 \times 10^1$ L mol^{-1} s^{-1}

8.5.3.7 Kinetische Messungen mit dem Carbanion von 3-Nitrophenylnitromethan (103g)

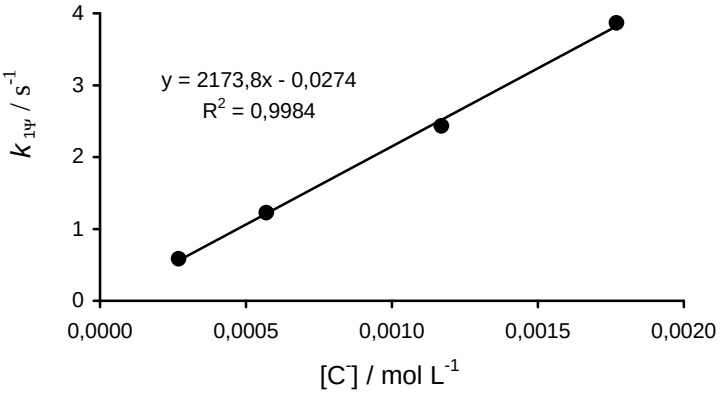
Tabelle 8.113. Kinetische Messungen der Reaktion von $(dma)_2CH^+BF_4^-$ (stabilisiert durch Benzolsulfonsäure (BSA)) und dem Kaliumsalz von 3-Nitrophenylnitromethan (**103g**) mittels Stopped-flow bei 605 nm in Wasser bei 20 °C.

Nr.	$[E]_0$ / mol L^{-1}	[BSA] / mol L^{-1}	$[OH^-]_0$ / mol L^{-1} [a]	$[CH]_0$ / mol L^{-1}	$[OH^-]$ / mol L^{-1}
BUT–248–1	1.96×10^{-5}	2.98×10^{-5}	2.70×10^{-4}	3.23×10^{-4}	1.02×10^{-7}
BUT–248–2	1.96×10^{-5}	2.98×10^{-5}	5.70×10^{-4}	6.46×10^{-4}	1.50×10^{-7}
BUT–248–3	1.96×10^{-5}	2.98×10^{-5}	1.17×10^{-3}	1.29×10^{-3}	1.95×10^{-7}
BUT–248–4	1.96×10^{-5}	2.98×10^{-5}	1.77×10^{-3}	2.02×10^{-3}	1.41×10^{-7}

Nr.	$[C^-]$ / mol L^{-1}	$k_{1\Psi,obs}$ / s^{-1}	$k_{1\Psi,OH^-}$ / s^{-1} [b]	$k_{1\Psi}$ / s^{-1}
BUT–248–1	2.70×10^{-4}	5.82×10^{-1}	1.33×10^{-5}	5.82×10^{-1}
BUT–248–2	5.70×10^{-4}	1.23	1.96×10^{-5}	1.23
BUT–248–3	1.17×10^{-3}	2.43	2.55×10^{-5}	2.43
BUT–248–4	1.77×10^{-3}	3.87	1.85×10^{-5}	3.87

[a] Verbliebene $[OH^-]_0$ nach Neutralisation mit Benzolsulfonsäure (BSA).

[b] Berechnet mit $k_{2,OH^-} = 1.31 \times 10^2$ L mol^{-1} s^{-1} aus Lit.[98].



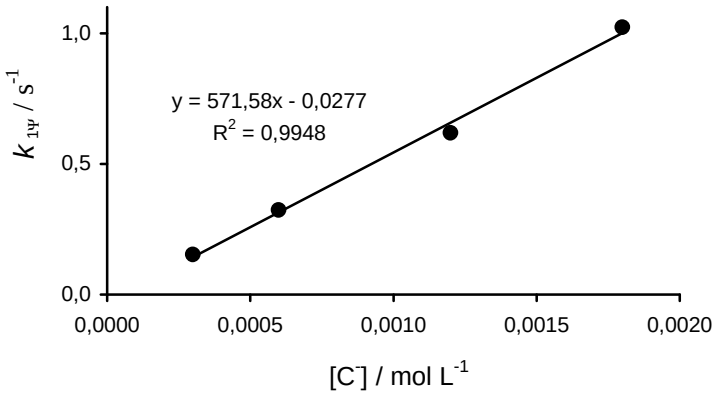
$k_{2,C^-} = 2.17 \times 10^3$ L mol^{-1} s^{-1}

Tabelle 8.114. Kinetische Messungen der Reaktion von $(thq)_2CH^+BF_4^-$ mit dem Kaliumsalz von 3-Nitrophenylnitromethan (**103g**) mittels Stopped-flow bei 620 nm in Wasser bei 20 °C.

Nr.	$[E]_0$ / mol L^{-1}	$[OH^-]_0$ / mol L^{-1}	$[CH]_0$ / mol L^{-1}	$[C^-]$ / mol L^{-1}	$[OH^-]$ / mol L^{-1}
BUT–247–1	1.26×10^{-5}	3.00×10^{-4}	3.23×10^{-4}	3.00×10^{-4}	2.57×10^{-7}
BUT–247–2	1.26×10^{-5}	6.00×10^{-4}	6.46×10^{-4}	6.00×10^{-4}	2.59×10^{-7}
BUT–247–3	1.26×10^{-5}	1.20×10^{-3}	1.29×10^{-3}	1.20×10^{-3}	2.65×10^{-7}
BUT–247–4	1.26×10^{-5}	1.80×10^{-3}	2.02×10^{-3}	1.80×10^{-3}	1.63×10^{-7}

Nr.	$k_{1\Psi,obs}$ / s^{-1}	U / %	$k_{1\Psi,OH^-}$ / s^{-1} [a]	$k_{1\Psi}$ / s^{-1}
BUT–247–1	1.53×10^{-1}	74	6.07×10^{-6}	1.53×10^{-1}
BUT–247–2	3.24×10^{-1}	83	6.10×10^{-6}	3.24×10^{-1}
BUT–247–3	6.18×10^{-1}	87	6.26×10^{-6}	6.18×10^{-1}
BUT–247–4	1.02	58	3.85×10^{-6}	1.02

[a] Berechnet mit $k_{2,OH^-} = 2.36 \times 10^1$ L mol^{-1} s^{-1} aus Lit.[98].



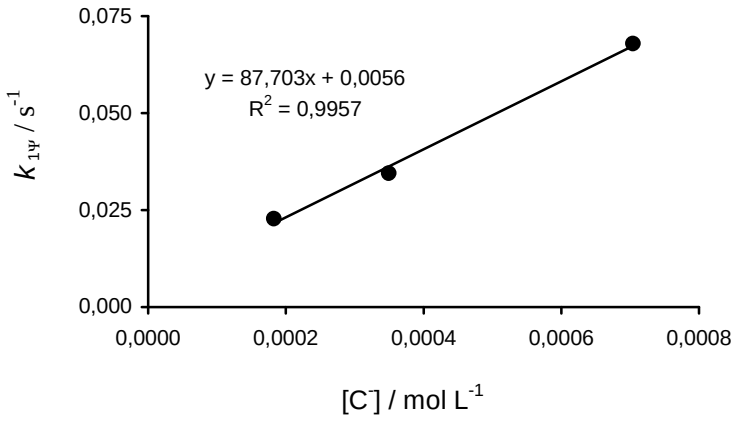
$k_{2,C^-} = 5.72 \times 10^2$ L mol^{-1} s^{-1}

Tabelle 8.115. Kinetische Messungen der Reaktion von $(lil)_2CH^+BF_4^-$ mit dem Kaliumsalz von 3-Nitrophenylnitromethan (**103g**) mittels J&M bei 630 nm in Wasser bei 20 °C.

Nr.	$[E]_0$ / mol L^{-1}	$[OH^-]_0$ / mol L^{-1}	$[CH]_0$ / mol L^{-1}	$[C^-]$ / mol L^{-1}	$[OH^-]$ / mol L^{-1}
BUT–246–1	1.78×10^{-5}	1.84×10^{-4}	1.86×10^{-4}	1.83×10^{-4}	1.16×10^{-6}
BUT–246–2	1.70×10^{-5}	3.51×10^{-4}	3.54×10^{-4}	3.49×10^{-4}	1.54×10^{-6}
BUT–246–3	1.70×10^{-5}	7.06×10^{-4}	7.12×10^{-4}	7.04×10^{-4}	1.80×10^{-6}

Nr.	$k_{1\Psi,obs}$ / s^{-1}	U / %	$k_{1\Psi,OH^-}$ / s^{-1} [a]	$k_{1\Psi}$ / s^{-1}
BUT–246–1	2.28×10^{-2}	43	2.50×10^{-6}	2.28×10^{-2}
BUT–246–2	3.45×10^{-2}	97	3.32×10^{-6}	3.45×10^{-2}
BUT–246–3	6.79×10^{-2}	83	3.89×10^{-6}	6.79×10^{-2}

[a] Berechnet mit $k_{2,OH^-} = 2.16$ L mol^{-1} s^{-1} aus Lit.[98].



$k_{2,C^-} = 8.77 \times 10^1$ L mol^{-1} s^{-1}

8.5.3.8 Kinetische Messungen mit dem Carbanion von 4-Cyanophenylnitromethan (103h)

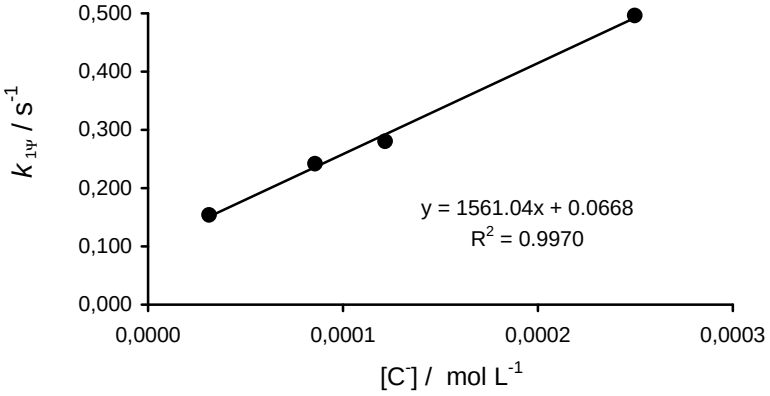
Tabelle 8.116. Kinetische Messungen der Reaktion von $(dma)_2CH^+BF_4^-$ (stabilisiert durch Benzolsulfonsäure (BSA)) und dem Kaliumsalz von 4-Cyanophenylnitromethan (**103h**) bei 600 nm in Wasser bei 20 °C (Stopped-flow).

Nr.	$[E]_0$ / mol L^{-1}	[BSA] / mol L^{-1}	$[OH^-]_0$ / mol L^{-1} [a]	$[CH]_0$ / mol L^{-1}	$[OH^-]$ / mol L^{-1}
BUT–252–5	1.83×10^{-5}	2.32×10^{-5}	3.13×10^{-5}	5.61×10^{-5}	1.86×10^{-8}
BUT–252–4	1.83×10^{-5}	2.32×10^{-5}	8.58×10^{-5}	1.12×10^{-4}	4.83×10^{-8}
BUT–252–2	1.83×10^{-5}	2.32×10^{-5}	1.22×10^{-4}	1.46×10^{-4}	7.42×10^{-8}
BUT–252–3	1.83×10^{-5}	2.32×10^{-5}	2.50×10^{-4}	2.93×10^{-4}	8.53×10^{-8}

Nr.	$[C^-]$ / mol L^{-1}	$k_{1\Psi,obs}$ / s^{-1}	$k_{1\Psi,OH^-}$ / s^{-1} [b]	$k_{1\Psi}$ / s^{-1}
BUT–252–5	3.13×10^{-5}	1.54×10^{-1}	2.44×10^{-6}	1.54×10^{-1}
BUT–252–4	8.58×10^{-5}	2.42×10^{-1}	6.33×10^{-6}	2.42×10^{-1}
BUT–252–2	1.22×10^{-4}	2.80×10^{-1}	9.72×10^{-6}	2.80×10^{-1}
BUT–252–3	2.50×10^{-4}	4.96×10^{-1}	1.12×10^{-5}	4.96×10^{-1}

[a] Verbliebene $[OH^-]_0$ nach Neutralisation mit Benzolsulfonsäure (BSA).

[b] Berechnet mit $k_{2,OH^-} = 1.31 \times 10^2$ L mol^{-1} s^{-1} aus Lit.[98].



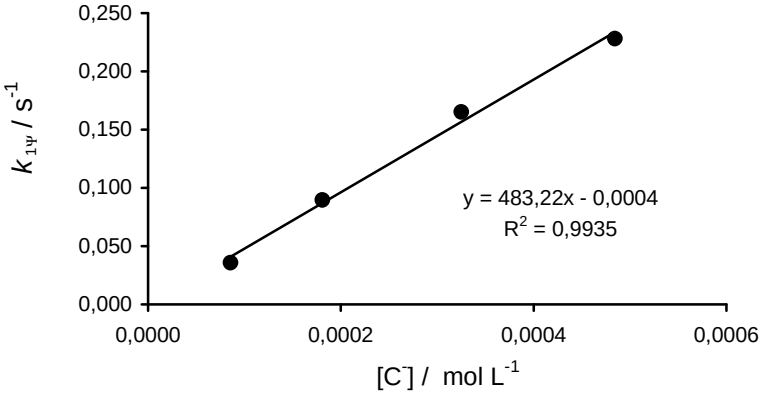
$k_{2,C^-} = 1.56 \times 10^3$ L mol^{-1} s^{-1}

Tabelle 8.117. Kinetische Messungen der Reaktion von $(thq)_2CH^+BF_4^-$ mit dem Kaliumsalz von 4-Cyanophenylnitromethan (**103h**) mittels J&M bei 620 nm in Wasser bei 20 °C.

Nr.	$[E]_0$ / mol L^{-1}	$[OH^-]_0$ / mol L^{-1}	$[CH]_0$ / mol L^{-1}	$[C^-]$ / mol L^{-1}	$[OH^-]$ / mol L^{-1}
BUT–251–3	1.45×10^{-5}	1.07×10^{-4}	8.57×10^{-5}	8.56×10^{-5}	2.14×10^{-5}
BUT–251–2	1.53×10^{-5}	2.25×10^{-4}	1.81×10^{-4}	1.81×10^{-4}	4.41×10^{-5}
BUT–251–4	1.64×10^{-5}	4.03×10^{-4}	3.25×10^{-4}	3.25×10^{-4}	7.81×10^{-5}
BUT–251–6	1.65×10^{-5}	4.86×10^{-4}	4.89×10^{-4}	4.84×10^{-4}	1.57×10^{-6}

Nr.	$k_{1\Psi,obs}$ / s^{-1}	U / %	$k_{1\Psi,OH^-}$ / s^{-1} [a]	$k_{1\Psi}$ / s^{-1}
BUT–251–3	3.62×10^{-2}	81	5.04×10^{-4}	3.57×10^{-2}
BUT–251–2	9.05×10^{-2}	94	1.04×10^{-3}	8.95×10^{-2}
BUT–251–4	1.67×10^{-1}	73	1.84×10^{-3}	1.65×10^{-1}
BUT–251–6	2.28×10^{-1}	72	3.70×10^{-5}	2.28×10^{-1}

[a] Berechnet mit $k_{2,OH^-} = 2.36 \times 10^1$ L mol^{-1} s^{-1} aus Lit.[98].



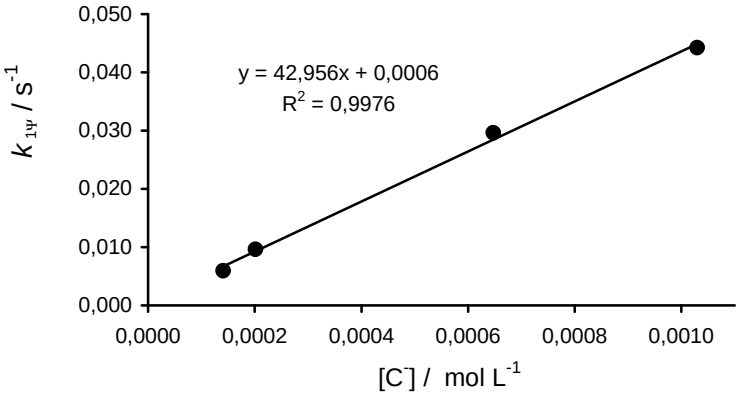
$k_{2,C^-} = 4.83 \times 10^2$ L mol^{-1} s^{-1}

Tabelle 8.118. Kinetische Messungen der Reaktion von $(lil)_2CH^+BF_4^-$ mit dem Kaliumsalz von 4-Cyanophenylnitromethan (**103h**) mittels J&M bei 630 nm in Wasser bei 20 °C.

Nr.	$[E]_0$ / mol L^{-1}	$[OH^-]_0$ / mol L^{-1}	$[CH]_0$ / mol L^{-1}	$[C^-]$ / mol L^{-1}	$[OH^-]$ / mol L^{-1}
BUT–250–3	1.81×10^{-5}	1.75×10^{-4}	1.41×10^{-4}	1.41×10^{-4}	3.41×10^{-5}
BUT–250–2	1.67×10^{-5}	2.02×10^{-4}	2.49×10^{-4}	2.02×10^{-4}	6.35×10^{-8}
BUT–250–1	1.78×10^{-5}	6.48×10^{-4}	6.95×10^{-4}	6.48×10^{-4}	2.03×10^{-7}
BUT–250–4	1.77×10^{-5}	1.07×10^{-3}	1.03×10^{-3}	1.03×10^{-3}	4.04×10^{-5}

Nr.	$k_{1\Psi,obs}$ / s^{-1}	U / %	$k_{1\Psi,OH^-}$ / s^{-1} [a]	$k_{1\Psi}$ / s^{-1}
BUT–250–3	6.03×10^{-3}	65	7.36×10^{-5}	5.96×10^{-3}
BUT–250–2	9.60×10^{-3}	77	1.37×10^{-7}	9.60×10^{-3}
BUT–250–1	2.96×10^{-2}	87	4.38×10^{-7}	2.96×10^{-2}
BUT–250–4	4.43×10^{-2}	79	8.72×10^{-7}	4.42×10^{-2}

[a] Berechnet mit $k_{2,OH^-} = 2.16$ L mol^{-1} s^{-1} aus Lit.[98].



$k_{2,C^-} = 4.30 \times 10^1$ L mol^{-1} s^{-1}

9 Literaturverzeichnis

[1] H. Mayr, M. Patz, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 990–1010; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 938–957.

[2] R. Schneider, U. Grabis, H. Mayr, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 94–95; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 89–90.

[3] H. Mayr, R. Schneider, U. Grabis, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 4460–4467.

[4] H. Mayr, M. Patz, M. F. Gotta, A. R. Ofial, *Pure Appl. Chem.* **1998**, *70*, 1993–2000.

[5] H. Mayr, O. Kuhn, M. F. Gotta, M. Patz, *J. Phys. Org. Chem.* **1998**, *11*, 642–654.

[6] R. Lucius, R. Loos, H. Mayr, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 97–102; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 91–95.

[7] H. Mayr, T. Bug, M. F. Gotta, N. Hering, B. Irrgang, B. Janker, B. Kempf, R. Loos, A. R. Ofial, G. Remennikov, H. Schimmel, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 9500–9512.

[8] H. Mayr, R. Schneider, C. Schade, J. Bartl, R. Bederke, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 4446–4454.

[9] R. Lucius, Dissertation, Ludwig-Maximilians-Universität München, **2001**.

[10] Folgende Abkürzungen werden für die Benzhydrylkationen verwendet (in alphabetischer Reihenfolge): **ani**: p-anisyl (= 4-methoxyphenyl); **dma**: 4-(dimethylamino)phenyl; **dmd**: (3,5-dimethyl-4-dimethylamino)phenyl; **dpa**: 4-(diphenylamino)phenyl; **dmm**: (4-dimethylamino-3-methyl)phenyl; **fc**: ferrocenyl; **fur**: 2,3-dihydrobenzofuran-5-yl; **ind**: *N*-methyl-2,3-dihydro-1*H*-indol-5-yl; **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*-pyrrolo[3,2,1-*ij*]quinolin-8-yl); **mfa**: 4-(methyl-(trifluorethyl)-amino)phenyl; **mor**: 4-(*N*-morpholino)phenyl; **mpa**: 4-(methylphenyl-amino)phenyl; **pcp**: p-chlorphenyl; **pfp**: p-fluorphenyl; **pfa**: 4-(phenyl(trifluorethyl)-amino)phenyl; **pop**: p-phenoxyphenyl; **pyr**: 4-(*N*-pyrrolidino)phenyl; **thq**: *N*-methyl-1,2,3,4-tetrahydroquinolin-6-yl; **tol**: p-tolyl (= 4-methylphenyl).

[11] O. Kuhn, D. Rau, H. Mayr, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 900–907.

[12] J. v. Braun, G. Lemke, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1922**, *55*, 3536–3559.

[13] R. Gawinecki, S. Andrzejak, A. Puchala, *Org. Prep. Proced. Int.* **1998**, *30*, 455–460.

[14] C. Jutz, *Chem. Ber.* **1958**, *91*, 850–861.

[15] M.-A. Funke, Dissertation, Technische Hochschule Darmstadt, **1997**.

[16] C. K. Bradsher, D. C. Reames, *J. Org. Chem.* **1981**, *46*, 1384–1388.

[17] T. Singer, Diplomarbeit, Ludwig-Maximilians-Universität München, **2002**.

[18] R. J. Alabaster, I. F. Cottrell, H. Marley, S, H. B. Wright, *Synthesis* **1988**, *12*, 950–952.

[19] A. D. Dilman, S. L. Ioffe, H. Mayr, *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 3196–3200.

[20] D. Hellwinkel, H. G. Gaa, R. Gottfried, *Z. Naturforsch. B* **1986**, *41*, 1045–1060.

[21] E. Grimley, D. H. Collum, *Org. Magn. Reson.* **1981**, *15*, 296–302.

[22] J. Piccard, *J. Am. Chem. Soc.* **1926**, *48*, 2355–2358.

[23] J. P. Wolfe, S. Wagaw, J.-F. Marcoux, S. L. Buchwald, *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 805–818.

[24] J. P. Wolfe, S. L. Buchwald, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 6066–6068.

[25] D. F. Taber, M. R. Sethuraman, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 254–255.

[26] S. F. Beach, J. D. Hepworth, D. Mason, G. Hallas, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II* **1983**, 975–978.

[27] H. Mayr in *Cationic Polymerizations: Mechanism, Synthesis and Applications* (Hrsg.: K. Matyjaszewski), Marcel Dekker, New York, **1996**, 51–136.

[28] A. G. Giumanini, G. Chiavari, M. M. Musiani, P. Rossi, *Synthesis* **1980**, 743–746.

[29] B. Kempf, Diplomarbeit, Ludwig-Maximilians-Universität München, **1999**.

[30] H. Schimmel, Dissertation, Ludwig-Maximilians-Universität München, **2000**.

[31] H. Mayr, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1415–1428; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 1371–1384.

[32] M. Roth, C. Schade, H. Mayr, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 169–172.

[33] H. Mayr, R. Schneider, B. Irrgang, C. Schade, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 4454–4459.

[34] B. Irrgang, H. Mayr, *Tetrahedron* **1991**, *47*, 219–228.

[35] H. Mayr, M. Hartnagel, *Liebigs Ann.* **1996**, 2015–2018.

[36] H. Mayr, J. L. Gonzalez, K. Lüdtke, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 525–531.

[37] H. Mayr, J. Bartl, G. Hagen, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1689–1691; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1613–1615.

[38] G. Hagen, H. Mayr, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 4954–4961.

[39] J. Burfeindt, M. Patz, M. Müller, H. Mayr, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 3629–3634.

[40] J. Bartl, S. Steenken, H. Mayr, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 7710–7716.

[41] R. A. McClelland, V. M. Kanagasabapathy, N. S. Banait, S. Steenken, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 1816–1823.

[42] H. Mayr, N. Basso, G. Hagen, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 3060–3066.

[43] N. Basso, S. Görs, E. Popowski, H. Mayr, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 6025–6028.

[44] H. Mayr, N. Basso, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1103–1105; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1046–1048.

[45] G. Lang, Dissertation, Ludwig-Maximilians-Universität München, **1998**.

[46] M.-A. Funke, H. Mayr, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 1214–1222.

[47] B. Kempf, Dissertation, Ludwig-Maximilians-Universität München, **2003**.

[48] R. Loos, Dissertation, Ludwig-Maximilians-Universität München, **2003**.

[49] M. Roth, H. Mayr, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2428–2430; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2250–2252.

[50] C. Schade, H. Mayr, *Tetrahedron* **1988**, *44*, 5761–5770.

[51] Y. Tsuno, M. Fujio, *Adv. Phys. Org. Chem.* **1999**, *32*, 267–385.

[52] O. Exner, *Correlation Analysis of Chemical Data*, Plenum Press, New York, **1988**.

[53] G. Remennikov, H. Mayr, unveröffentlichte Ergebnisse.

[54] V. Chernyak, R. Reisfeld, *Chem. Phys. Lett.* **1991**, *181*, 39–44.

[55] H. Mayr, B. Kempf, A. R. Ofial, *Acc. Chem. Res.* **2003**, *36*, 66–77.

[56] R. Huisgen in *1,3-Dipolar Cycloaddition Chemistry* (Hrsg.: A. Padwa), Wiley, New York, **1984**, S. 1–31.

[57] M. Regitz, *Diazoalkane: Eigenschaften und Synthesen*, Thieme Verlag, Stuttgart, **1977**.

[58] a) H. Zollinger, *Diazo Chemistry I*, VCH, Weinheim, **1994**; b) H. Zollinger, *Diazo Chemistry II*, VCH, Weinheim, **1995**.

[59] T. Ye, M. A. McKervey, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 1091–1160.

[60] J. Fink, M. Regitz, *Synthesis* **1985**, 569–585.

[61] R. Huisgen, *Angew. Chem.* **1955**, *67*, 439–461.

[62] A. Ledwith, Y. Shih-Lin, *J. Chem. Soc. B* **1967**, 83–84.

[63] R. Huisgen, *Angew. Chem.* **1963**, *75*, 604–637; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1963**, *2*, 565–598.

[64] R. Huisgen, *Angew. Chem.* **1963**, *75*, 742–754; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1963**, *2*, 633–645.

[65] W. Bihlmaier, R. Huisgen, H.-U. Reissig, S. Voss, *Tetrahedron Lett.* **1979**, 2621–2624.

[66] K. Fukui, *Angew. Chem.* **1982**, *94*, 852–861; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**, *21*, 801–809.

[67] K. N. Houk in *Pericyclic Reactions, Volume 2* (Hrsg.: A. P. Marchand, R. E. Lehr), Academic Press, **1977**, S. 181–271.

[68] T. J. DeBoer, H. J. Backer, *Org. Synth.* **1956**, *36*, 16–19.

[69] E. K. Marshall, S. F. Acree, *Ber. Dtsch. Chem. Ges*. **1910**, *43*, 2323–2330.

[70] D. G. Farnum, *J. Org. Chem.* **1963**, *28*, 870–872.

[71] L. I. Smith, K. L. Howard, *Org. Synth. Coll., Volume 3*, **1955**, 351–352.

[72] F. Arndt, J. Amende, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1928**, *61*, 1122–1124.

[73] L. F. Tietze, T. Eicher, *Reaktionen und Synthesen*, Thieme-Verlag, Stuttgart, **1981**.

[74] M. Regitz, *Chem. Ber.* **1966**, *99*, 3128–3147.

[75] R. Glaser, C. J. Horan, E. D. Nelson, M. K. Hall, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 215–228.

[76] R. Glaser, D. Farmer, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 1244–1253.

[77] H. Meerwein, *Angew. Chem.* **1948**, *60*, 78.

[78] S. W. Kantor, R. C. Osthoff, *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, *75*, 931–932.

[79] M. Singh, K. N. Singh, R. A. Misra, *Ind. J. Chem. B* **1994**, *33*, 173–176.

[80] W. Tadros, L. Ekladius, A. B. Sakla, *J. Chem. Soc.* **1954**, 2351–2353.

[81] J.-F. Létard, R. Lapouyade, W. Rettig, *Chem. Phys. Lett.* **1994**, *222*, 209–216.

[82] F. H. C. Stewart, *J. Org. Chem.* **1961**, *26*, 3604–3605.

[83] M. Hartnagel, Dissertation, Technische Hochschule Darmstadt, **1997**.

[84] G. R. Newkome, J. M. Robinson, *J. Org. Chem.* **1976**, *41*, 2536–2540.

[85] R. Rossi, A. Carpita, P. Cossi, *Tetrahedron* **1992**, *48*, 8801–8824.

[86] M.-H. Le Tadic-Biadatti, A.-C. Callier-Dublanchet, J. H. Horner, B. Quiclet-Sire, S. Z. Zard, M. Newcomb, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 559–563.

[87] G. A. Olah, M. Alemayehu, A. Wu, O. Farooq, G. K. S. Prakash, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 8042–8045.

[88] C. J. Lancelot, D. J. Cram, P. v. R. Schleyer in *Carbonium Ions, Volume 3* (Hrsg.: G. A. Olah, P. v. R. Schleyer), Wiley, New York, **1972**, S. 1347–1483.

[89] C. Reichardt, *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry, 3. Aufl.*, Wiley-VCH Weinheim, **2003**.

[90] H. Mayr, M. Hartnagel, K. Grimm, *Liebigs Ann.* **1997**, 55–69.

[91] W. Jugelt, L. Berseck, *Tetrahedron* **1970**, *26*, 5557–5579.

[92] W. Jugelt, L. Berseck, *Tetrahedron* **1970**, *26*, 5581–5586.

[93] W. J. Albery, M. H. Davies, *Trans. Faraday Soc.* **1969**, *65*, 1066–1073.

[94] B. Kempf, N. Hampel, A. R. Ofial, H. Mayr, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 2209–2218.

[95] Bei einem Brønsted-Koeffizienten α = 1.0 in Gleichung 1 in: C. Schindele, K. N. Houk, H. Mayr, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 11208–11214.

[96] H. Staudinger, A. Gaule, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1916**, *49*, 1897–1918.

[97] M. Herrlich, N. Hampel, H. Mayr, *Org. Lett.* **2001**, *3*, 1629–1632.

[98] S. Minegishi, H. Mayr, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 286–295.

[99] H. W. Whitlock, *Tetrahedron Lett.* **1961**, *17*, 593–595.

[100] H. Mayr, G. Lang, A. R. Ofial, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 4076–4083.

[101] H. Mayr in *Ionic Polymerizations and Related Processes, Volume 359* (Hrsg.: J. E. Puskas, A. Michel, S. Barghi, C. Paulo), NATO Science Series: E Applied Sciences, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, **1999**, S. 99–115.

[102] H. W. Whitlock, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84*, 2807–2811.

[103] W. Bethäuser, B. Weber, H. Heydt, M. Regitz, *Chem. Ber.* **1985**, *118*, 1315–1328.

[104] R. Huisgen, H.-J. Koch, *Liebigs Ann. Chem.* **1955**, *591*, 200–231.

[105] D. J. Cram, R. D. Partos, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 1273–1277.

[106] W. v. E. Doering, C. H. DePuy, *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, *75*, 5955–5957.

[107] M. Regitz, A. Liedhegener, *Tetrahedron* **1967**, *23*, 2701–2708.

[108] M. Herrlich, Dissertation, Ludwig-Maximilians-Universität München, **2001**.

[109] T. Eicher, S. Hauptmann, *Chemie der Heterocyclen*, Georg Thieme Verlag, **1994**.

[110] C. D. Ritchie, *Acc. Chem. Res.* **1972**, *5*, 348–354.

[111] C. D. Ritchie, *Can. J. Chem.* **1986**, *64*, 2239–2250.

[112] Lit. 10–25 in Lit.[111].

[113] (a) R. B. Bates, C. A. Ogle in *Carbanion Chemistry–Reactivity and Structure Concepts in Organic Chemistry, Volume 17* (Hrsg.: K. Hafner, J.-M. Lehn, C. W. Rees, P. von R. Schleyer, B. M. Trost, R. Zahradnik), Springer Verlag, Berlin, **1983**; (b) E. Buncel, T. Durst, *Comprehensive Carbanion Chemistry, pts. A, B, and C*, Elsevier Scientific, New York, **1980**, **1984**, **1987**; (c) V. Snieckus, *Advances in Carbanion Chemistry, Volume 1 and 2*, JAI, Greenwich, **1992**, **1996**; (d) C. H. Heathcock, E. Winterfeldt, M. Schlosser in *Modern Synthetic Methods – Topics in Carbanion Chemistry* (Hrsg.: R. Scheffold), VHCA and VCH, Basel and Weinheim,

1992; (e) B. A. Trofimov, *J. Heterocycl. Chem.* **1999**, *36*, 1469–1490. (f) *Comprehensive Organic Synthesis, Volume 3, Kapitel 1.1–1.7* (Hrsg.: B. M. Trost, I. Fleming), Pergamon Press, Oxford, **1991**. (g) F. F. Fleming, B. C. Shook, *Tetrahedron* **2002**, *58*, 1–23. (h) P. Beak, D. B. Reitz, *Chem. Rev.* **1978**, *78*, 275–316.

[114] R. Lucius, H. Mayr, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 2086–2089; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 1995–1997.

[115] T. Bug, M. Hartnagel, C. Schlierf, H. Mayr, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 4068–4076.

[116] A. G. Evans, S. D. Hamann, *Trans. Faraday Soc.* **1951**, *47*, 34–40.

[117] R. A. McClelland, V. M. Kanagasabapathy, N. S. Banait, S. Steenken, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 3966–3972.

[118] A. Albert, E. P. Serjeant, *The Determination of Ionization Constants: A Laboratory Manual, 3. Aufl.*, Chapman and Hall, London, **1984**, S. 137–160.

[119] Von *SciFinder Scholar 2002*: Berechnet mit Advanced Chemistry Development (ACD) Software Solaris V4.67 (© 1994-2003 ACD).

[120] B. Phan Thanh, H. Mayr, unveröffentlichte Ergebnisse.

[121] K. B. Wiberg, H. Castejon, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 6327–6334.

[122] J. P. Richard, G. Williams, J. Gao, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 715–726.

[123] A. Abbotto, S. Bradamante, G. A. Pagani, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 449–455.

[124] C. F. Bernasconi, R. D. Bunnell, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 2900–2903.

[125] B. Feith, H.-M. Weber, G. Maas, *Chem. Ber.* **1986**, *119*, 3276–3296.

[126] F. G. Bordwell, *Acc. Chem. Res.* **1988**, *21*, 456–463.

[127] F. G. Bordwell, J. A. Harrelson Jr., A. V. Satish, *Org. Chem.* **1989**, *54*, 3101–3105.

[128] R. G. Pearson, J. M. Mills, *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, *72*, 1692–1694.

[129] E. M. Arnett, S. G. Maroldo, S. L. Schilling, J. A. Harrelson, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 6759–6767.

[130] J. Dale, S. Morgenlie, *Acta Chem. Scand.* **1970**, *24*, 2408–2418.

[131] F. G. Bordwell, J. C. Branca, J. E. Bares, R. Filler, *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 780–782.

[132] M. L. Eidinoff, *J. Am. Chem. Soc.* **1945**, *67*, 2072–2073.

[133] J. N. Brønsted, K. Pedersen, *Z. Phys. Chem.* **1924**, *108*, 185–235.

[134] F. G. Bordwell, T. A. Cripe, D. L. Hughes in *Nucleophilicity-Advances in Chemistry Series 215* (Hrsg.: J. M. Harris, S. P. McManus), ACS, Washington DC, **1987**.

[135] H.-D. Beckhaus, B. Dogan, J. Pakusch, S. Verevkin, C. Rüchardt, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 2153–2159.

[136] S. Verevkin, B. Dogan, H.-D. Beckhaus, C. Rüchardt, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 693–695; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 674–676.

[137] C. F. Bernasconi, J. L. Zitomer, J. P. Fox, K. A. Howard, *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 482–486.

[138] M. Eigen, *Angew. Chem.* **1963**, *75*, 489–508; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1964**, *3*, 1–19.

[139] M. Hojatti, A. J. Kresge, W.-H. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 4023–4028.

[140] C. F. Bernasconi, *Acc. Chem. Res.* **1992**, *25*, 9–16.

[141] Für das analoge Verhalten von HCN siehe: R. A. Bednar, W. P. Jencks, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 7117–7126.

[142] J. P. Richard, T. L. Amyes, M. M. Toteva, *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 981–988.

[143] D. A. Jencks, W. P. Jencks, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 7948–7960.

[144] C. F. Bernasconi, *Acc. Chem. Res.* **1987**, *20*, 301–308.

[145] C. F. Bernasconi, *Adv. Phys. Org. Chem.* **1992**, 119–238.

[146] C. F. Bernasconi, *Tetrahedron* **1989**, *45*, 4017–4090.

[147] (a) H. Feuer, *The Chemistry of the Nitro and Nitroso Group, Parts 1 and 2*, Wiley Interscience, New York, **1969**/**1970**; (b) D. Seebach, E. W. Colvin, F. Lehr, T. Weller, *Chimia* **1979**, *33*, 1–18; (c) A. G. M. Barrett, G. G. Graboski, *Chem. Rev.* **1986**, *86*, 751–762; (d) N. Ono, *The Nitro Group in Organic Synthesis*, Wiley-VCH, **2001**.

[148] W. Seidenfaden, D. Pawellek in *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl) 4. Aufl.* (Hrsg.: E. Müller), Thieme, Stuttgart, **1971**, Band 10/1, S. 463–889.

[149] O. v. Schickh, H. G. Padeken, A. Segnitz in *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl) 4. Aufl.* (Hrsg.: E. Müller), Thieme, Stuttgart, **1971**, Band 10/1, S. 12–438.

[150] J. T. Edward, P. H. Tremaine, *Can. J. Chem.* **1971**, *49*, 3493–3501.

[151] L. Henry, *C. R. Hebd. Séances Acad. Sci.* **1895**, *120*, 1265–1269.

[152] B. M. Trost, *Science* **1991**, *254*, 1471–1477.

[153] B. M. Trost, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 285–307; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 259–281.

[154] R. Ballini, G. Bosica, M. Parrini, *Chem. Lett.* **1999**, *10*, 1105–1106.

[155] H. Sasai, T. Suzuki, S. Arai, T. Arai, M. Shibasaki, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 4418–4420.

[156] M. Shibasaki, H. Sasai, T. Arai, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1290–1310; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1237–1256.

[157] G. Rosini in *Comprehensive Organic Synthesis, Volume 2* (Hrsg.: C. H. Heathcock), Pergamon, Oxford, **1991**, 321–340.

[158] B. M. Trost, V. S. C. Yeh, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 889–891; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 861–863.

[159] J. Lehmann in *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl) 4. Aufl.* (Hrsg.: H. Kropf), Thieme, Stuttgart, **1980**, Band 4/1c, S. 490–506.

[160] E. W. Colvin, A. K. Beck, D. Seebach, *Helv. Chim. Acta* **1981**, *64*, 2264–2271.

[161] F. W. Lichtenthaler, *Angew. Chem.* **1964**, *76*, 84–97; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1964**, *3*, 211–224.

[162] J. U. Nef, *Liebigs Ann. Chem.* **1894**, *280*, 263–291.

[163] W. E. Noland, *Chem. Rev.* **1955**, *55*, 137–155.

[164] N. Ono, A. Kaji, *Synthesis* **1986**, 693–704.

[165] Lit.[1–16] in: C. F. Bernasconi, M. Ali, J. C. Gunter, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 151–157.

[166] Reviews zu dieser Thematik: Lit.[140], Lit.[144], Lit.[145].

[167] C. F. Bernasconi, J. L. Zitomer, D. F. Schuck, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 1132–1139.

[168] V. K. Krylov, I. V. Tselinskii, L. I. Bagal, *Reakts. Sposobnost Organ. Soed.* **1969**, *6*, 959–970; [*Chem. Abstr.* **1970**, 465669].

[169] G. L. Ellman, *Arch. Biochem. Biophys.* **1959**, *82*, 70–77.

[170] H. F. Gilbert, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 7059–7065.

[171] L. Eliad, S. Hoz, *J. Phys. Org. Chem.* **2002**, *15*, 540–543.

[172] A. Baruah, B. Kalita, N. C. Barua, *Synlett* **2000**, 1064–1066.

[173] M. Makosza, M. Barbasiewicz, K. Wojciechowski, *Synlett* **2001**, 1121–1122.

[174] N. Kornblum, H. O. Larson, R. K. Blackwood, D. D. Mooberry, E. P. Oliveto, G. E. Graham, *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, *78*, 1497–1501.

[175] N. Kornblum, R. A. Smiley, R. K. Blackwood, D. C. Iffland, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 6269–6280.

[176] N. Kornblum, R. K. Blackwood, *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, *78*, 4037–4039.

[177] C. F. Bernasconi, J. X. Ni, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 5060–5066.

[178] G. Moutiers, V. Thuet, F. Terrier, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II* **1997**, 1479–1486.

[179] N. Kornblum, R. A. Brown, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 2681–2687.

[180] T. Lemek, H. Mayr, unveröffentlichte Ergebnisse.

[181] D. Turnbull, S. H. Maron, *J. Am. Chem. Soc.* **1943**, *65*, 212–218.

[182] W. N. Olmstead, F. G. Bordwell, *J. Org. Chem.* **1980**, *45*, 3299–3305.

[183] F. G. Bordwell, A. V. Satish, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 8885–8889.

[184] F. G. Bordwell, W. J. Boyle Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 3907–3911.

[185] J. R. Keeffe, J. Morey, C. A. Palmer, J. C. Lee, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 1295–1297.

[186] *Green Chemistry - Nachhaltigkeit in der Chemie* (Hrsg.: GDCh), Wiley-VCH, Weinheim, **2003**.

[187] R. A. T. M. Abbenhuis, J. Boersma, G. van Koten, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 4282–4290.

[188] B. van de Graaf, A. J. Hoefnagel, B. M. Wepster, *J. Org. Chem.* **1981**, *46*, 653–657.

[189] C. Desmarets, R. Schneider, Y. Fort, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 3029–3036.

[190] J. W. Rasburn, F. H. C. Stewart, *J. Chem. Soc.* **1957**, 2237–2239.

[191] O. Süs, *Liebigs Ann. Chem.* **1947**, *557*, 237–242.

[192] M. M. Chen, A. F. D'Adamo Jr., R. I. Walter, *J. Org. Chem.* **1961**, *26*, 2721–2727.

[193] S. F. Beach, J. D. Hepworth, P. Jones, D. Mason, J. Sawyer, G. Hallas, M. M. Mitchell, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II* **1989**, 1087–1090.

[194] D. J. Gale, J. F. K. Wilshire, *Aust. J. Chem.* **1975**, *28*, 2447–2458.

[195] W. S. Emerson, F. B. Dorf, A. J. Deutschman Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1940**, *62*, 2159–2160.

[196] K. Freudenberg, F. Blümmel, *Liebigs Ann. Chem.* **1924,** *440*, 45–59.

[197] W. Madelung, M. E. Oberwegner, *Chem. Ber.* **1932**, *65*, 931–941.

[198] R. Garner, J. C. Petitpierre (Ciba-Geigy AG), DE 2602404, **1976** [*Chem. Abstr.* **1976**, *85*, 123561].

[199] M. R. Fosse, *Ann. Chim.* **1909**, *18*, 531–569.

[200] H. Suzuki, T. Murashima, I. Kozai, T. Mori, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* **1993**, *14*, 1591–1597.

Persönliche Daten

Name:	Thorsten Bug
Geburtsdatum:	05.07.1971
Geburtsort:	Bad Dürkheim
Nationalität:	Deutsch
Familienstand:	ledig

Schul- und Berufsausbildung

8/77 – 6/81	Grundschule Don Bosco, Niederkirchen, Rheinland-Pfalz
8/81 – 6/86	Gymnasium Käthe Kollwitz, Neustadt a. d. Weinstrasse
8/86 – 6/88	Realschule Carl Orff, Bad Dürkheim, Abschluss: Mittlere Reife
8/88 – 1/92	Berufsausbildung (IHK) zum Chemielaboranten bei Firma Boehringer Mannheim GmbH in Mannheim
8/93 – 7/94	Berufsoberschule Georg Kerschensteiner, Regensburg Abschluss: Fachgebundene Hochschulreife

Zivildienst

8/92 – 10/93	Zivildienst in der Jugendherberge Altleiningen, Rheinland-Pfalz

Hochschulausbildung

10/94 – 9/99	Studium Diplom Chemie an der Universität Regensburg
1/99 – 9/99	Diplomarbeit an der Universität Regensburg am Institut für Organische Chemie im Arbeitskreis von Prof. O. Reiser: „Elektrochemische Oxidation funktionalisierter Piperidinderivate zum stereoselektiven Aufbau von γ-Aminosäuren“
seit 10/99	Promotion an der Ludwig-Maximilians-Universität München am Department Chemie im Arbeitskreis von Prof. H. Mayr: „Nucleophile Reaktivität von Diazoverbindungen und stabilisierten Carbanionen“

Berufstätigkeit

2/92 – 7/92	Chemielaborant bei Firma Boehringer Mannheim GmbH in Penzberg
1/99 – 9/99	Studentische Hilfskraft an der Universität Regensburg
seit 10/99	Wissenschaftlicher Mitarbeiter an der Ludwig-Maximilians-Universität in München am Department Chemie: Assistent im Chemie-Praktikum für Medizinstudenten und im Organischen Grund- und Fortgeschrittenen-praktikum für Chemiker