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

Nucleophile Reaktivität von Wittig-Yliden, phosphorylstabilisierten Carbanionen und anorganischen Anionen

Dipl.-Chem. Univ. Robert Loos
aus
München

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 18.11.2003

.....
Robert Loos

Dissertation eingereicht am:	18.11.2003
1. Gutachter:	Prof. Dr. H. Mayr
2. Gutachter:	Prof. Dr. M. Heuschmann
Mündliche Prüfung am:	19.12.2003

Für meine Eltern

Teile dieser Arbeit sind bereits publiziert:

[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:

Kinetische Untersuchungen von Carbokation-Carbanion-Kombinationen: Schlüssel zu einem allgemeinen Modell polarer organischer Reaktivität.

R. Lucius, R. Loos, H. Mayr, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 97–102; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 91–95.

[3] aus Kapitel 6:

Ambident Reactivity of the Thiocyanate Anion Revisited: Can the Product Ratio Be Explained by the Hard Soft Acid Base Principle?

R. Loos, S. Kobayashi, H. Mayr, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 14126–14132.

Für die Möglichkeit, diese Arbeit durchzuführen, möchte ich mich insbesondere bei Herrn Prof. Dr. H. Mayr bedanken. Er unterstützte mich in allen Belangen und trug maßgeblich zum Gelingen dieser Arbeit bei, besonders danken möchte ich für die Unterstützung und wertvolle Hilfe im Rahmen des Auslandaufenthaltes bei Prof. Kobayashi in Japan.

Frau Nathalie Hampel danke ich für ihre große Hilfe bei den experimentellen Arbeiten, sowie meinem Forschungspraktikanten Herrn Björn Heinz für seine erfolgreiche und engagierte Mitarbeit.

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

Herrn Prof. Dr. Kobayashi danke ich ganz besonders für seine freundliche Aufnahme in seinen Arbeitskreis und seine Unterstützung während meines Japan-Aufenthaltes 2002.

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

Nicht zuletzt danke ich Herrn Thorsten Bug, Herrn Bernhard Kempf, Herrn Thomas Singer und Frau Mirjam Herrlich-Loos für die kritische Durchsicht dieser Arbeit.

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 RLO… und NHR… den jeweiligen Versuchsnummern im Laborjournal. BJH entspricht den jeweiligen Versuchsnummern im Laborjournal des Forschungspraktikanten.

Ar	Aryl
ber.	berechnet
dest.	destilliert
DDQ	2,3-Dichlor-5,6-dicyanobenzochinon
DBU	1,4-Diaza-bicyclo[5.4.0]undec-7-en
DMSO	Dimethylsulfoxid
E	Elektrophil
E	Elektrophilieparameter
Et	Ethyl
EtOH	Ethanol
gef.	gefunden
i. Vak.	im Vakuum
Me	Methyl
MeOH	Methanol
N	Nucleophilieparameter
Nu	Nucleophil
Ph	Phenyl
Pr	Propyl
OTf^-	Trifluormethansulfonat, Triflat
Raumtemp.	Raumtemperatur
s	Steigungsparameter
Schmp.	Schmelzpunkt
Sdp.	Siedepunkt
THF	Tetrahydrofuran
TMS	Trimethylsilyl

Inhaltsverzeichnis

0 Zusammenfassung 1

1 Einleitung 1

2 Messmethoden und Auswertung 7

2.1 Einleitung 8

2.2 Irreversible Reaktion 2. Ordnung 8

2.3 Reversible Reaktion 2. Ordnung 10

2.4 Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten 12

2.5 Messinstrumente 13

2.5.1 UV-Vis-Spektroskopie mit Geräten der Fa. Schölly 13

2.5.2 UV-Vis-Spektroskopie mit Geräten der Fa. J&M 15

2.5.3 Stopped-Flow-Messungen mit Geräten der Fa. HI-TECH Scientific 16

2.5.4 Laser-Flash-Messungen 16

3 Entwicklung einer umfassenden Referenzskala für Elektrophile und Nucleophile 8

3.1 Einleitung und Aufgabenstellung 19

3.2 Auswahl und Synthese geeigneter Benzhydrylkationen 19

3.2.1 Auswahl geeigneter neuer Benzhydrylkationen 21

3.2.2 Synthese der neuen Benzhydrylkationen 21

3.3 Reaktionen der Benzhydrylkationen mit Nucleophilen 25

3.4 Kinetische Verfolgung der Reaktionen 27

3.5 Konstruktion der umfassenden Reaktivitätsskala 29

3.5.1 Korrelationsanalyse der Basissatzverbindungen 29

3.5.2 Neue Hammett-Parameter 34

3.6 Schlussfolgerung und Ausblick 35

4 Erweiterung der Reaktivitätsskala um stabilisierte Carbanionen 29

4.1 Einleitung und Aufgabenstellung 36

4.2 Auswahl und Synthese geeigneter Chinonmethide 36

4.2.1 Auswahl geeigneter Elektrophile 38

4.2.2 Synthese der Chinonmethide 38

4.3 Reaktionen der Chinonmethide 44

4.3.1 Mechanismus der Additionsreaktion 44

4.3.2 Produkte der Umsetzungen mit Carbanionen 46

4.3.3 Produkte der Umsetzungen mit Neutralnucleophilen 47

4.4 Kinetische Verfolgung der Reaktionen 48
4.4.1 Reaktionen der Chinonmethide **2f**–**h** mit Carbanionen 48
4.4.2 Reaktionen der Chinonmethide **2g**,**h** mit Neutralnucleophilen 57
4.5 Diskussion 58
4.5.1 Korrelationsanalyse zur Bestimmung der *E*-, *N*- und *s*-Parameter 58
4.5.2 Möglichkeiten und Grenzen von Gleichung (1.1) 62
4.6 Schlussfolgerung und Ausblick 66
5 Die Reaktivität von Wittig-Yliden und phosphorylstabilisierten Carbanionen 68
5.1 Einleitung und Aufgabenstellung 68
5.1.1 Die Wittig-Reaktion 68
5.1.2 Die Horner-Wadsworth-Emmons- und Wittig-Horner-Reaktion 73
5.1.3 Aufgabenstellung 76
5.2 Auswahl und Synthese der zu untersuchenden Systeme 77
5.2.1 Auswahl der Wittig-Ylide und phosphorylstabilisierten Carbanionen 77
5.2.2 Synthese der Wittig-Ylide und phosphorylstabilisierten Carbanionen 79
5.2.3 Auswahl der Aldehyde 80
5.3 Präparative Untersuchungen 81
5.3.1 Reaktionsprodukte der phosphorylstabilisierten Carbanionen **58a**–**d** 81
5.3.2 Reaktionsprodukte der Wittig-Ylide **57a**–**f** 83
5.4 Kinetische Untersuchungen 89
5.4.1 Reaktionen der phosphorylstabilisierten Carbanionen **58a**–**d** 89
5.4.2 HWE-Reaktionen mit den aromatischen Aldehyden **62a**–**c** 92
5.4.3 Reaktionen der Wittig-Ylide **57a**–**f** mit Referenzelektrophilen 94
5.4.4 Bestimmung von *E* für die aromatischen Aldehyde **62a**–**c** 97
5.5 Diskussion 99
5.5.1 Reaktivitätsunterschiede zwischen phosphorylstabilisierten Carbanionen und Wittig-Yliden 99
5.5.2 Bestimmung der *N*- und *s*-Parameter der phosphorylstabilisierten Carbanionen und Wittig-Ylide 101
5.5.3 Korrelation der Nucleophilieparameter mit den Basizitäten 105
5.5.4 Vorhersagbarkeit der Geschwindigkeit von Wittig-Reaktionen 108
5.5.5 Vorhersagbarkeit der Geschwindigkeit von Wadsworth-Horner-Emmons- und Wittig-Horner-Reaktionen 112
5.6 Schlussfolgerung und Ausblick 114

6 Reaktivitätsuntersuchungen anorganischer Anionen 39
6.1 Untersuchungen zur ambidenten Reaktivität des Thiocyanat-Ions 116
6.1.1 Einleitung 116
6.1.2 Messmethode und Auswertung 117
6.1.3 Ergebnisse 120
6.1.4 Diskussion 127
6.1.5 Nucleofugie-Parameter für das Thiocyanat-Ion 130
6.1.6 Schlussfolgerung und Ausblick 133
6.2 Die Reaktivität von Halogeniden und verwandter Anionen 135
6.2.1 Einleitung und Aufgabenstellung 135
6.2.2 Messmethode und Auswertung 136
6.2.3 Ergebnisse der kinetischen Messungen 138
6.2.4 Schlussfolgerung 142
7 Experimenteller Teil 135
7.1 Allgemeines 143
7.2 Darstellung der neuen Referenzelektrophile 147
7.3 Umsetzungen der neuen Referenzelektrophile mit Nucleophilen 155
7.3.1 Umsetzungen mit **1d**-BF_4 155
7.3.2 Umsetzungen mit **1c**-BF_4 159
7.3.3 Umsetzungen mit dem Chinonmethid **2g** 162
7.3.4 Umsetzungen mit dem Chinonmethid **2h** 165
7.4 Kinetische Untersuchungen zur Charakterisierung der Referenzelektrophile 171
7.4.1 Reaktionen von **1d**-BF_4 171
7.4.2 Reaktionen von **1c**-BF_4 175
7.4.3 Reaktionen von **2f** 178
7.4.4 Reaktionen von **2g** 181
7.4.5 Reaktionen von **2h** 187
7.5 Darstellung der phosphorylstabilisierten Carbanionen und Wittig-Ylide 189
7.6 Umsetzungen mit Phosphor-Yliden und phosphorylstabilisierten Carbanionen 192
7.6.1 Vorschrift zur Umsetzung der Carbanionen mit Benzhydrylkationen 192
7.6.2 Vorschrift zur Umsetzung der Carbanionen mit Chinonmethiden 192
7.6.3 Mit dem Carbanion des Phosphonoessigsäuretriethylesters (**58a**) 193
7.6.4 Mit dem Carbanion von Diethyl(cyanomethyl)phosphonat (**58b**) 198
7.6.5 Mit dem Carbanion von (Diphenylphosphinoyl)essigsäureethylester (**58c**) 202

7.6.6 Mit dem Carbanion von (Diphenylphosphinoyl)acetonitril (**58d**) 203
7.6.7 Mit Wittig-Yliden 208
7.7 Kinetische Untersuchungen mit phosphorylstabilisierten Carbanionen, Wittig-Yliden und Aldehyden 214
7.7.1 Mit dem Carbanion des 2-(4-Nitrophenyl)propionitrils (**83**). 214
7.7.2 Mit dem Carbanion des Phosphonoessigsäuretriethylesters (**58a**-K) 215
7.7.3 Mit dem Carbanion des Diethyl(cyanomethyl)phosphonats (**58b**-K) 221
7.7.4 Mit dem Carbanion des (Diphenylphosphinoyl)essigsäureethylesters (**58c**-K) .. 223
7.7.5 Mit dem Carbanion des (Diphenylphosphinoyl)acetonitrils (**58d**-K) 225
7.7.6 Mit Ethoxycarbonylmethylentriphenylphosphoran (**57a**) 227
7.7.7 Mit Carbethoxyethylidentriphenylphosphoran (**57b**) 230
7.7.8 Mit Cyanomethylentriphenylphosphoran (**57c**) 232
7.7.9 Mit Formylmethylentriphenylphosphoran (**57d**) 233
7.7.10 Mit Benzoylmethylentriphenylphosphoran (**57f**) 234
7.8 Umsetzungen und kinetische Untersuchungen mit anorganischen Anionen 236
7.8.1 Umsetzungen mit SCN^- 236
7.8.2 Kinetische Untersuchungen mit SCN^- 237
7.8.3 Gleichgewichtsmessungen mit SCN^- 243
7.8.4 Analyse der Bindungslängen organischer Thiocyanate, organischer Isothiocyanate sowie von „freien“ Thiocyanat-Ionen 251
7.8.5 Kinetische Untersuchungen mit Halogenid-Ionen 254
7.8.6 Kinetische Untersuchungen mit weiteren einfachen Anionen 262
8 Literaturverzeichnis 143

0 Zusammenfassung

1. In einer Kooperation mit vier weiteren Mitarbeitern des Arbeitskreises[24] wurde ein Basissatz an Referenzelektrophilen (Benzhydrylkationen) und Referenznucleophilen (π-Systeme) auf der Basis von Gleichung (1.1) aufgestellt (Abbildung 0.1).

$$\log k\ (20\ °\mathrm{C}) = s\ (N + E) \qquad (1.1)$$

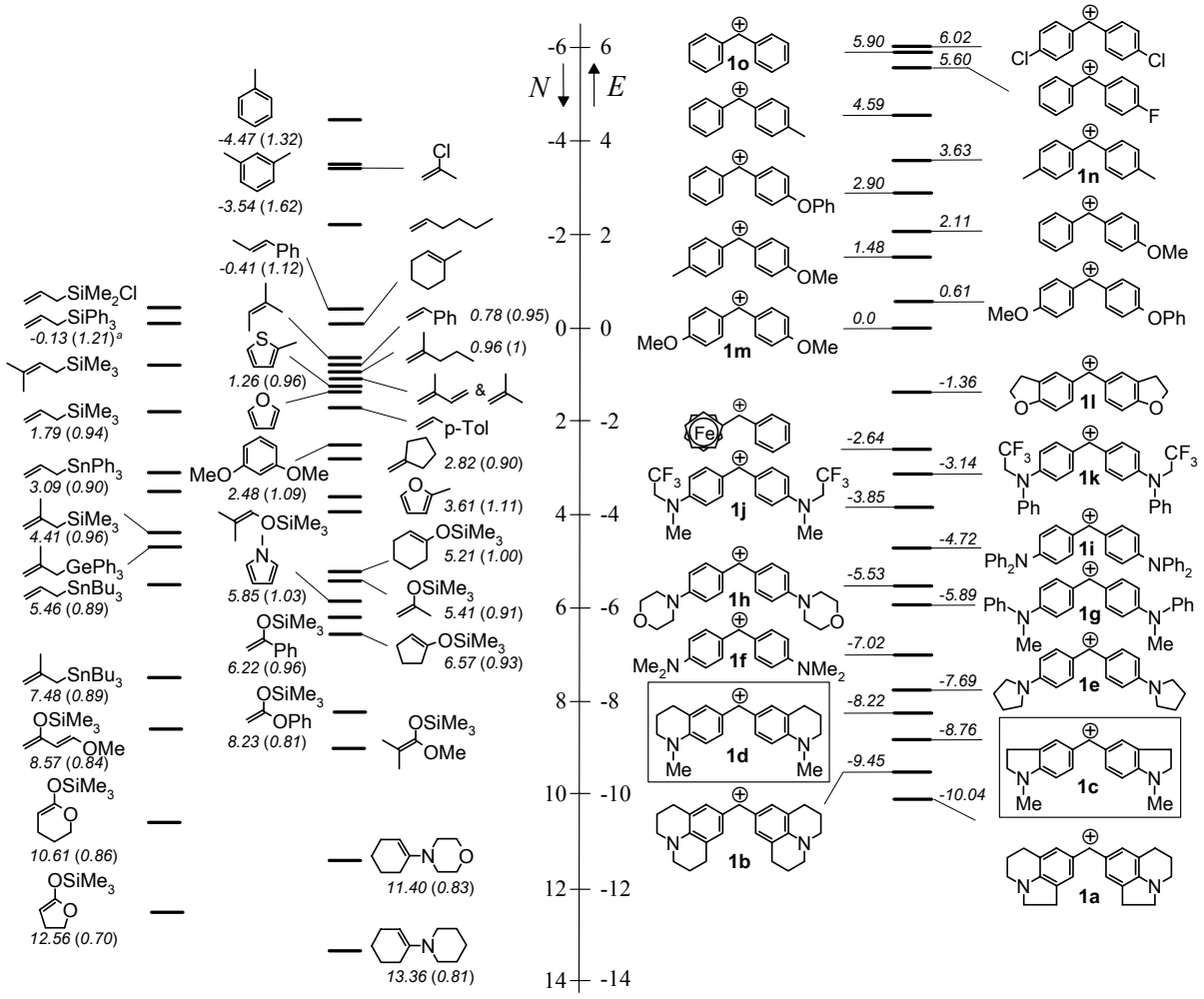


Abbildung 0.1 Zusammenstellung aller Verbindungen des Basissatzes, die für die Bestimmung von *E*, *N* und *s* benutzt wurden. Die Verbindungen **1c** und **1d** wurden in dieser Arbeit synthetisiert und in den Basissatz integriert.

2. Durch die Verfolgung der Reaktionen von drei neuen Chinonmethiden **2f–h** mit den Carbanionen **3a–h** konnte die Lücke im Reaktivitätsbereich zwischen dem schwächsten kationischen Elektrophil **1a** und dem reaktivsten von R. Lucius zuvor in unserer Arbeitsgruppe charakterisierten Chinonmethid **2d** geschlossen werden (Abbildung 0.2). Der mit Gleichung (1.1) abgedeckte Reaktivitätsbereich konnte damit auf annähernd 30 Größenordnungen im *N*-Parameter erweitert werden.

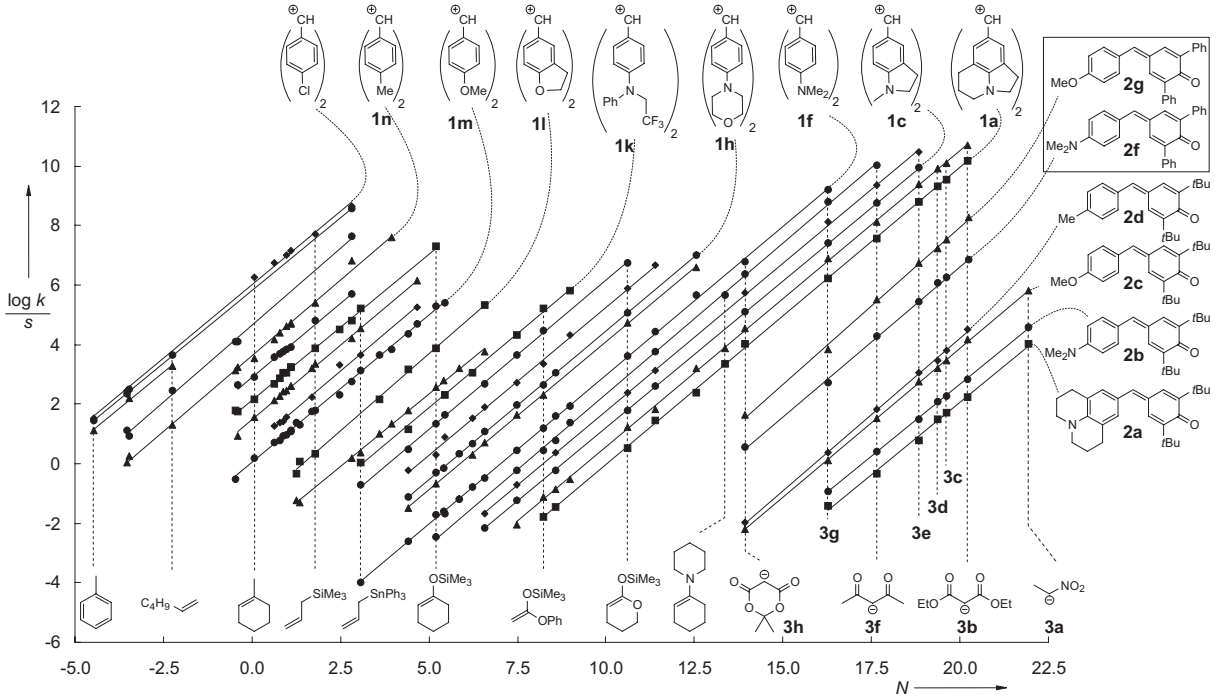


Abbildung 0.2 Auftragung von (log *k*)/*s* gegen den Nucleophilie-Parameter *N* für die Reaktionen von Benzhydrylkationen **1** und Chinonmethiden **2** mit π-Nucleophilen und Carbanionen (Korrelationsgerade für **2h** nicht gezeigt, da sie mit den Korrelationsgeraden der Benzhydrylkationen überlappt).

3. Gleichung (1.1) ermöglicht auch die Vorhersage der Geschwindigkeit von Reaktionen zwischen neutralen Elektrophilen (Chinonmethiden) und Neutralnucleophilen (Enaminen) mit einer Genauigkeit besser als Faktor 10, obwohl der Übergang von den Benzhydrylkationen **1** zu den Chinonmethiden **2** einen Wechsel des Referenzlösungsmittels von Dichlormethan zu Dimethylsulfoxid beinhaltet.

4. Die Nucleophilieparameter *N* und *s* einer Reihe von Wittig-Yliden und phosphorylstabilisierten Carbanionen konnten durch die Verfolgung ihrer Reaktionen mit Benzhydrylkationen und Chinonmethiden bestimmt werden (Abbildung 0.3). Die carbanionischen Nucleophile **58a**–**d** sind in DMSO gegenüber dem Elektrophil **1a** um etwa den Faktor 10^4 reaktiver als die entsprechend substituieren Phosphorylide **57a**,**c**.

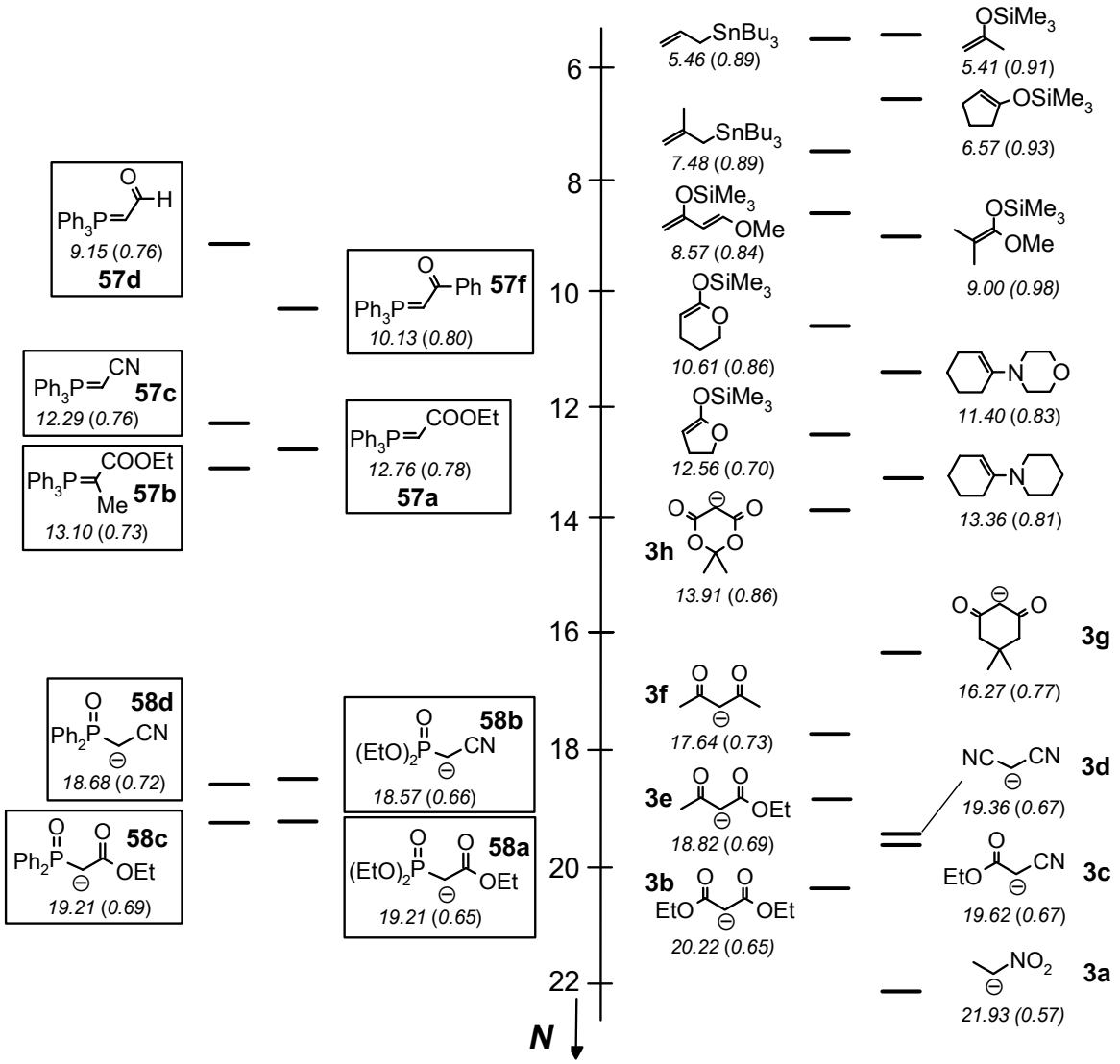
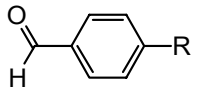


Abbildung 0.3 Einordnung der neu charakterisierten Wittig-Ylide **57a**–**d**,**f** und phosphorylstabilisierten Carbanionen **58a**–**d** in die Reaktivitätsskala für Nucleophile (Carbanionen in DMSO, Neutralnucleophile in CH_2Cl_2).

5. Für die drei aromatischen Aldehyde Benzaldehyd (**62a**), *para*-Cyanobenzaldehyd (**62b**) und *para*-Nitrobenzaldehyd (**62c**) wurden in Kooperation mit T. Lemek vorläufige *E*-Parameter bestimmt (Schema 0.1), indem ihre Reaktionen mit farbigen Carbanionen UV-Vis-spektroskopisch verfolgt wurden.

Schema 0.1



R	**Nr.**	***E***
H	**62a**	-17.15
CN	**62b**	-16.44
NO_2	**62c**	-16.63

6. Der Vergleich der nach Gleichung (1.1) berechneten mit den in der Literatur publizierten Geschwindigkeitskonstanten für Olefinierungsreaktionen der Wittig-Ylide **57a**,**b**,**f** mit den Aldehyden **62a**–**c** weist in den meisten Fällen eine Übereinstimmung besser als Faktor 100 auf. Gleichung (1.1) lässt sich somit auch zur Abschätzung der Geschwindigkeit der Wittig-Reaktion anwenden.

7. An einem Beispiel wurde gezeigt, dass auch die Geschwindigkeiten der Horner-Wadsworth-Emmons-Reaktionen zwischen **58a** und den aromatischen Aldehyden **62a**–**c** in DMSO durch Gleichung (1.1) mit zufriedenstellender Genauigkeit vorhergesagt werden können. Der Mangel an publizierten Geschwindigkeitskonstanten in aprotischen Lösungsmitteln erlaubt allerdings keine gründliche Prüfung der Anwendbarkeit von Gleichung (1.1) auf die Reaktionen der Carbanionen **58a**–**d** mit Carbonylverbindungen.

8. Mit Laser-Flash- und Stopped-Flow-Messungen konnten die Reaktionen beider Reaktivitätszentren des ambivalenten Thiocyanat-Ions gegenüber Benzhydrylkationen verfolgt werden. Aus den absoluten Geschwindigkeitskonstanten ergab sich ein k_S/k_N-Verhältnis von 10^3 bis 10^4, deutlich höher als die bisher in der Literatur berichteten Werte von k_S/k_N = 2–10. Die Unterschiede ließen sich auf den erstmals unter Aktivierungskontrolle verlaufenden Angriff der Carbokationen an beide Termini von SCN^- zurückführen (Abbildung 0.4), während in den früheren Untersuchungen stets diffusionskontrollierte Reaktionen beteiligt waren. Das Hart-und-Weich-Prinzip von Pearson vermag somit die ambidente Reaktivität des Thiocyanat-Ions nicht richtig zu deuten.

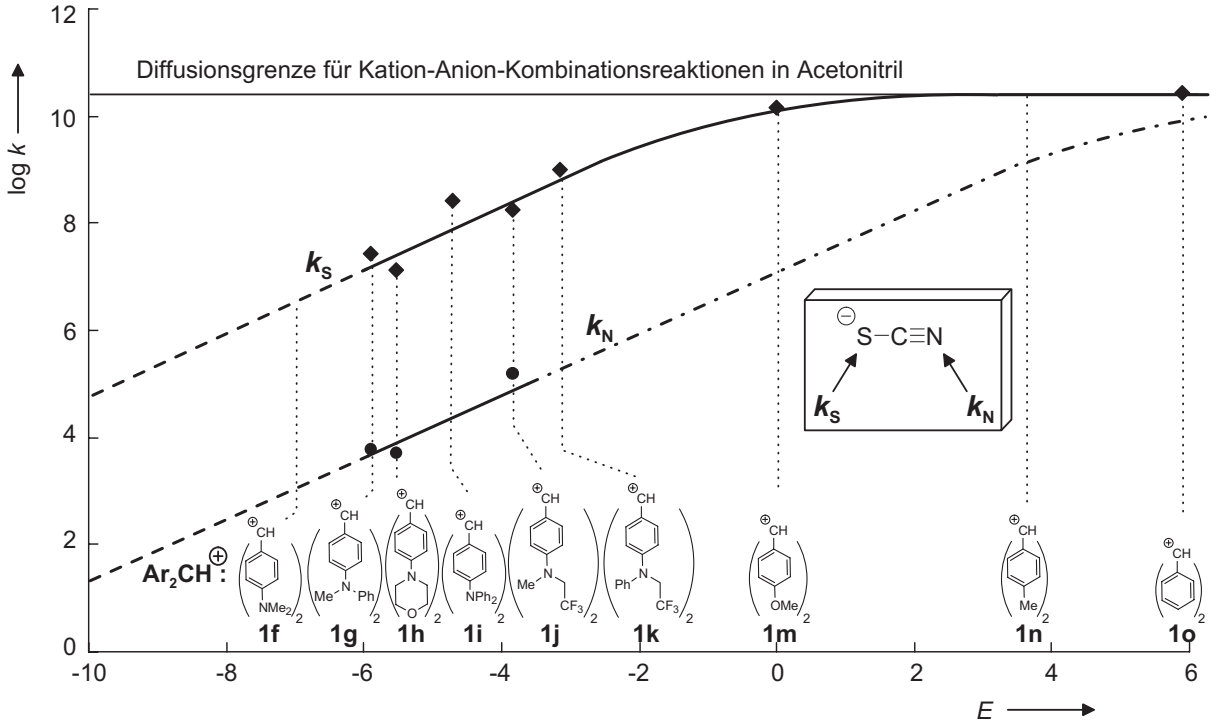


Abbildung 0.4 Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktionen der Benzhydrylkationen **1f–o** mit dem S- und N-Terminus des Thiocyanat-Ions. Gestrichelt (---): Keine Reaktion aufgrund ungünstiger Gleichgewichtskonstante. Punktiert-gestrichelt (·–·–·): Nicht beobachtbar aufgrund der schnelleren quantitativen Reaktion am Schwefel-Terminus.

9. Für eine weitere Reihe einfacher Anionen wie Chlorid, Bromid, Iodid, Fluorid, Acetat, Dihydrogenphosphat, Tosylat und Triflat konnte die Kinetik ihrer Additionsreaktion an Benzhydrylkationen bestimmt werden. Es gelang dabei in allen Fällen, in dem aprotischen Lösungsmittel Acetonitril den Bereich der diffusionskontrollierten Geschwindigkeitskonstanten zu verlassen und somit eine Reaktivitätsabstufung für diese Nucleophile zu erhalten.

1 Einleitung

Reaktionen zwischen polaren Reagenzien stellen eine der häufigsten chemischen Transformationen in der organischen Chemie dar. Es ist daher nicht verwunderlich, dass kurz nach Ingolds[1] allgemeiner Definition der Begriffe „Elektrophil“ und „Nucleophil“ viele Versuche unternommen wurden, diese zu quantifizieren.

Nach den von Ritchie,[2] Kane-Maguire[3] und Sweigart[4] gefundenen konstanten Selektivitäten bei der Addition von Nucleophilen an Carbokationen, Diazonium-Ionen oder Metall-π-Komplexe war es nicht weiter erstaunlich, dass auch die Addition vieler Alkene an Carbokationen einer konstanten Selektivitätsbeziehung folgt.[5] Es zeigte sich im weiteren Verlauf allerdings, dass zur Beschreibung der Reaktivität einer größeren Nucleophilvielfalt die Einführung eines zweiten Parameters zur Beschreibung der Nucleophile nötig wurde. 1994 wurden von Mayr und Patz insgesamt 327 Reaktionen von Carbokationen, Metall-π-Komplexen und Diazonium-Ionen mit π-, σ- und n-Nucleophilen einer Korrelationsanalyse nach Gleichung (1.1) unterzogen, was zu den *N*- und *s*-Parametern von 56 Nucleophilen sowie den *E*-Parametern von 43 Elektrophilen führte.[6]

$$\log k\,(20\ ^\circ\mathrm{C}) = s\,(N + E) \qquad (1.1)$$

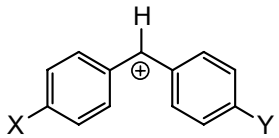
E = Elektrophilie-Parameter
N = Nucleophilie-Parameter
s = nucleophilspezifischer Steigungsparameter

Seit 1994 wurde für eine Vielzahl weiterer Reaktionen die Gültigkeit von Gleichung (1.1) gezeigt, was zu *N*- und *s*-Parametern von so verschiedenen Nucleophilklassen wie z.B. Aminboranen,[7] Metall-π-Komplexen,[8,9] Heteroarenen,[10] Silylenolethern[11] und Silylketenacetalen[11] führte. Auf der Seite der Elektrophile wurden *E*-Parameter von z.B. Dithiocarbenium-Ionen,[12] Iminium-Ionen,[13,14] Propargylkationen mit Cobaltcarbonyl-Stabilisierung[15] oder (Aren)$Cr(CO)_3$-Substituenten[16,17] bestimmt.

Es zeigte sich jedoch mit der Zeit, dass Gleichung (1.1) von verschiedenen Substanzklassen mit unterschiedlicher Genauigkeit befolgt wird, sodass die Verwendung *aller* Verbindungen

mit bekanntem *E* bzw. *N* und *s* bei der Charakterisierung neuer Elektrophile oder Nucleophile unnötig große Fehlerbreiten in den neu bestimmten Reaktivitätsparametern hervorrief. Daher wurde Anfang des Jahres 2000 beschlossen, in einer konzertierten Aktion von 5 Mitarbeitern einen Basissatz an Referenzelektrophilen und -nucleophilen zu definieren und in Zukunft nur noch diese Systeme zur Ermittlung der Reaktivitätsparameter von neuen Substanzklassen einzusetzen. Die Ausarbeitung dieser Referenzskala durch die Synthese und Charakterisierung neuer Benzhydrylkationen **1** (Schema 1.1, Tabelle 3.4 auf S. 29) ist in Kapitel 3 dieser Arbeit beschrieben.

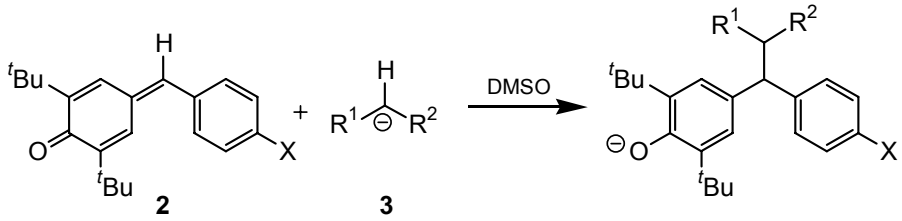
Schema 1.1



1

Obwohl Gleichung (1.1) zunächst nur auf Reaktionen von kationischen Elektrophilen mit ungeladenen Nucleophilen angewendet wurde, konnte von R. Lucius bereits im Jahr 2000 gezeigt werden, dass auch die Reaktionen von Carbanionen **3** (Tabelle 4.3 auf S. 48) mit den ungeladenen Chinonmethiden **2** (
Tabelle 4.7 auf S. 59) annähernd konstante Selektivitätsbeziehungen zeigen (Schema 1.2).[18]

Schema 1.2



2 **3**

Die Chinonmethide **2** boten sich somit als neue Referenzelektrophile an, um die in Kapitel 3 aufgestellte Referenzskala im Bereich der hochreaktiven Nucleophile zu erweitern. Kapitel 4 dieser Arbeit umfasst deshalb die noch nötigen Schritte, um ausgehend von den Arbeiten von R. Lucius zu einer um Carbanionen erweiterten umfassenden Reaktivitätsskala zu gelangen.

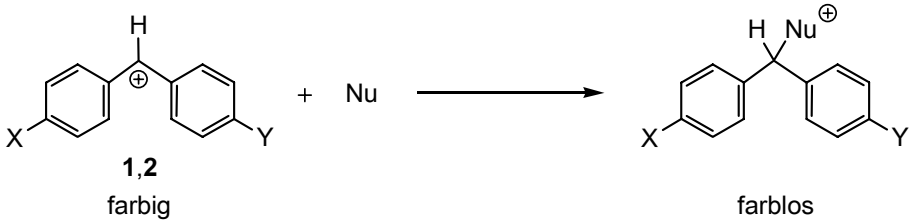
Die erweiterte Referenzskala konnte dann zur Bestimmung der Reaktivitätsparameter *N* und *s* von weiteren Anionen und π–Nucleophilen genutzt werden. Die gewonnenen Daten erlauben es, die Gültigkeit von Gleichung (1.1), den Mechanismus von Reaktionen sowie in der Literatur publizierte Reaktivitätsdaten zu überprüfen.

2 Messmethoden und Auswertung

2.1 Einleitung

Bei den farbigen Referenzelektrophilen wird das ausgedehnte π-System der Benzhydrylkationen **1** bzw. Chinonmethide **2** (X = O^-) durch die Reaktion mit Nucleophilen unterbrochen (Schema 2.1). Die dabei erhaltenen Reaktionsprodukte absorbieren im Allgemeinen bei deutlich niedrigeren Wellenlängen.

Schema 2.1



Bei geringen Konzentrationen existiert ein linearer Zusammenhang zwischen der Konzentration *c* und der Absorption *A*, der durch das Lambert-Beersche Gesetz beschrieben wird (Gleichung 2.1), wobei ε der molare Absorptionskoeffizient und *d* die Schichtdicke der Messzelle ist.

$$A = \varepsilon c\, d \tag{2.1}$$

Die Beobachtung einer chemischen Reaktion durch UV-Vis-Spektroskopie beruht somit auf der zeitlichen Änderung der Absorption einer Komponente, die nach Gleichung (2.1) proportional der Konzentration ist.

2.2 Irreversible Reaktion 2. Ordnung

Für eine Reaktion 2. Ordnung eines Reaktanden A mit einem Reaktanden B mit irreversiblem Reaktionsverlauf gilt das Geschwindigkeitsgesetz in Gleichung (2.2).

$$\frac{\mathrm{d[A]}}{\mathrm{d}t} = -k_2[\mathrm{A}][\mathrm{B}] \tag{2.2}$$

Führt man die kinetischen Messungen mit einem großen Überschuss an B gegenüber A durch, kann die Konzentration von B während der Reaktion als konstant angesehen werden, und das Geschwindigkeitsgesetz vereinfacht sich zu einem Geschwindigkeitsgesetz pseudo-erster Ordnung [Gleichung (2.3)].

$$\frac{\mathrm{d[A]}}{\mathrm{d}t} = -k_{1\psi}[\mathrm{A}] \qquad \text{mit } k_{1\psi} = k_2[\mathrm{B}] \tag{2.3}$$

Durch Integration der Differentialgleichung (2.3) erhält man Gleichung (2.4).

$$\ln[\mathrm{A}] = -k_{1\psi}t + \ln[\mathrm{A}]_0 \tag{2.4}$$

Besteht zwischen der experimentell gemessenen Absorption und der Konzentration innerhalb des Konzentrationsbereiches der kinetischen Messungen ein linearer Zusammenhang, so kann die Konzentration in Gleichung (2.4) durch die experimentell direkt zugängliche Größe der Absorption A in Gleichung (2.5) ersetzt werden.

$$\ln A = -k_{1\psi}t + \ln A_0 \tag{2.5}$$

Wenn ln A gegen die Zeit t aufgetragen wird, resultiert bei Gültigkeit des angenommenen kinetischen Modells eine Gerade, aus deren Steigung die Geschwindigkeitskonstante pseudo-erster Ordnung $k_{1\psi}$ bestimmt werden kann (vgl. Beispiel in Abbildung 2.1).

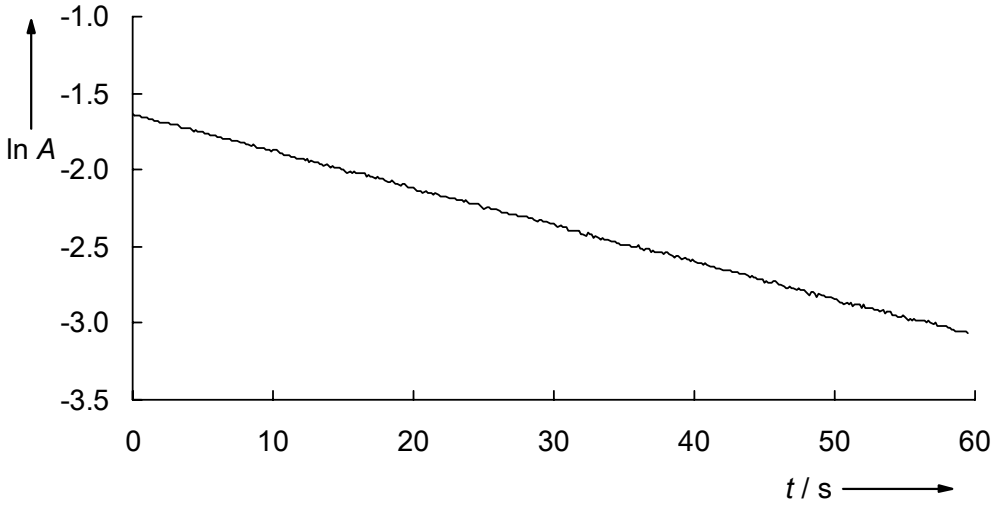


Abbildung 2.1 Auftragung von ln A gegen die Zeit t für die Reaktion von 2,6-Diphenyl-4-(4-methoxybenzyliden)cyclohexa-2,5-dienon (**2g**) mit dem Kaliumsalz der Meldrumsäure (**3h**-K) (DMSO, 20 °C, 470 nm).

Verfügt das Messprogramm wie z.B. im Fall des Stopped-Flow-Messgerätes über ein Fit-Modul, so entfällt die oben geschilderte Auftragung von ln *A* gegen die Zeit *t*. Stattdessen wird der experimentell erhaltene Absorptions-Zeit-Verlauf mit einer nach Gleichung (2.6) berechneten Kurve so angenähert, dass die Abweichungsquadrate zwischen berechnetem und experimentellem Kurvenverlauf minimal sind. Das Fit-Programm ermittelt so im Fall einer irreversiblen Reaktion direkt die Geschwindigkeitskonstante pseudo-erster Ordnung $k_{1\psi}$.

$$\frac{\mathrm{d[A]}}{\mathrm{d}t} = [\mathrm{A}]_0 \cdot e^{-(k_{1\psi} \cdot t)} + \mathrm{const.} \tag{2.6}$$

Indem in Gleichung (2.7) die Geschwindigkeitskonstante pseudo-erster Ordnung $k_{1\psi}$ durch die Konzentration der Überschusskomponente [B] geteilt wird, kommt man schließlich zu den Geschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung k_2.

$$k_2 = \frac{k_{1\psi}}{[\mathrm{B}]} \tag{2.7}$$

Wenn sich die nach Gleichung (2.7) berechneten Geschwindigkeitskonstanten k_2 mit wenigstens vier unterschiedlichen Nucleophil-Konzentrationen, die sich stärker als Faktor 3 unterscheiden, als unabhängig von der Nucleophilkonzentration erwiesen haben, wird ein Geschwindigkeitsgesetz 2. Ordnung für die Additionsreaktionen der Nucleophile an die Elektrophile belegt.

2.3 Reversible Reaktion 2. Ordnung

Für eine reversible Reaktion eines Reaktanden A mit einem Reaktanden B zu einem Reaktionsprodukt C, bei der für die Hinreaktion ein Geschwindigkeitsgesetz 2. Ordnung und für die Rückreaktion ein Geschwindigkeitsgesetz 1. Ordnung gültig ist, ergibt sich das allgemeine Reaktionsschema Schema 2.2.

Schema 2.2

$$\mathrm{A} + \mathrm{B} \underset{k_-}{\overset{k_2}{\rightleftharpoons}} \mathrm{C}$$

Wenn die Reaktion mit einem großen Überschuss an B durchgeführt wird und dessen Konzentration während der Reaktionsdauer als konstant angesehen werden kann, ergibt sich für die zeitliche Änderung der Konzentration des Produktes C Gleichung (2.8).

$$\frac{\mathrm{d[C]}}{\mathrm{d}t} = k_{1\psi}[\mathrm{A}] - k_{-}[\mathrm{C}] \qquad \text{mit } k_{1\psi} = k_2[\mathrm{B}]_0 \tag{2.8}$$

Diese Gleichung entspricht einer reversiblen Reaktion 1. Ordnung, und die Auftragung von ln([A]-[A_∞]) gegen t ergibt eine Gerade, aus deren Steigung die beobachtete Geschwindigkeitskonstante $k_{\mathrm{eff}} = -(k_{1\psi} + k_{-})$ bestimmt werden kann.[19] Wenn zwischen der experimentell gemessenen Absorption und der Konzentration innerhalb des Konzentrationsbereiches der kinetischen Messungen ein linearer Zusammenhang erfüllt ist, kann die Konzentration [A] durch die experimentell direkt zugängliche Größe der Absorption A ersetzt werden, sodass ln ($A - A_0$) gegen t aufgetragen wird.

Verfügt das Messprogramm über ein Fit-Modul, erhält man direkt die effektive Geschwindigkeitskonstante k_{eff}, wie im Kapitel 2.2 beschrieben.

Die Durchführung einer Serie von Experimenten mit konstanter Konzentration an A und variablen Konzentrationen der Überschusskomponente B liefert mehrere k_{eff}-Werte. Trägt man diese gegen $[\mathrm{B}]_0$ auf, resultiert eine Gerade, aus deren Steigung k_2 und aus deren Achsenabschnitt k_{-} bestimmt werden kann (Abbildung 2.2).

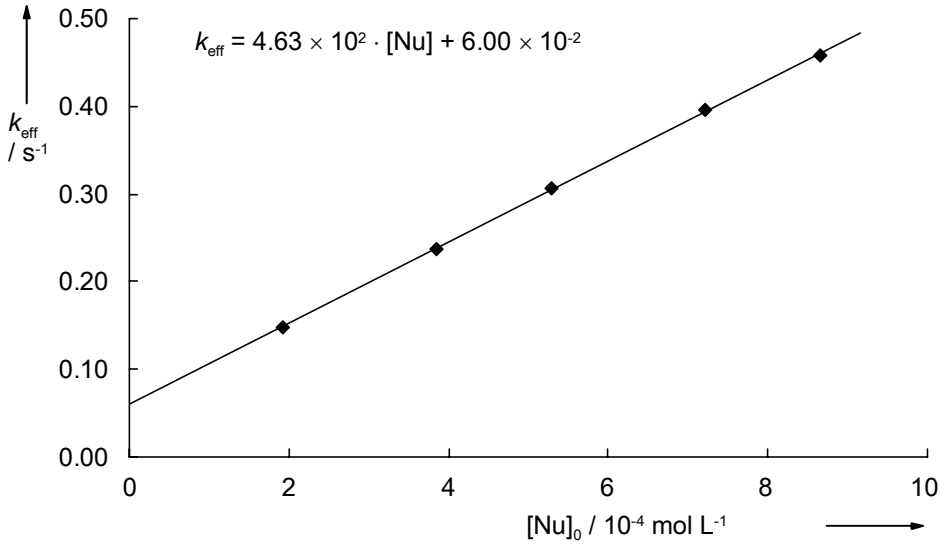


Abbildung 2.2 Auftragung von k_{eff} gegen die Anfangskonzentration $[\mathrm{Nu}]_0$ für die Reaktion des Bis[(2,3,6,7-tetrahydro-1*H*,5*H*-pyrido[3,2,1-ij]chinolin-9-yl)]methylium-Ions (**1b**) mit einem Überschuss an (Carbethoxyethyliden)triphenylphosphoran (**57b**) (CH_2Cl_2, 20 °C).

Aus der Division der Geschwindigkeitskonstante der Hinreaktion k_2 durch die Geschwindigkeitskonstante der Rückreaktion k_- in Gleichung (2.9) berechnet sich die Gleichgewichtskonstante der reversiblen Reaktion.

$$K = \frac{k_2}{k_-} \tag{2.9}$$

Für Reaktionen mit einer schnellen Hin- und einer langsamen Rückreaktion und damit resultierendem großem K ist die Berechnung nach Gleichung (2.9) allerdings nicht sehr akkurat. Genauer ist die Bestimmung von K direkt aus den UV-Vis-Absorptionen der Elektrophile [El] bei verschiedenen Nucleophilkonzentrationen [Nu] nach Gleichung (2.10).

$$K = \frac{[\mathrm{El}]_0 - [\mathrm{El}]}{[\mathrm{El}] \cdot ([\mathrm{Nu}]_0 - [\mathrm{El}]_0 + [\mathrm{El}])} \tag{2.10}$$

Die Bestimmung von K für die Reaktionen der Benzhydrylkationen mit $n\mathrm{Bu_4}^+\mathrm{SCN}^-$ aus Laser-Flash- oder Stopped-Flow-Experimenten ist im entsprechenden Kapitel des Experimentellen Teils ab Seite 243 genauer beschrieben.

2.4 Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten

Die Geschwindigkeit chemischer Reaktionen ist von der Temperatur abhängig und kann durch die Arrhenius-Gleichung (Gleichung 2.11) beschrieben werden.

$$\ln k = \ln \mathrm{A} - \frac{E_a}{RT} \tag{2.11}$$

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

Die Auftragung von ln k gegen $1/T$ ergibt eine Gerade, aus deren Steigung E_a und dem Achsenabschnitt A berechnet werden können.

Eine weitere Möglichkeit zur Beschreibung der Temperaturabhängigkeit von Geschwindigkeitskonstanten bietet die Eyring Gleichung (Gleichung 2.12).

$$\ln\frac{k}{T} = \ln\frac{k_b}{h} - \frac{\Delta H^{\neq}}{RT} + \frac{\Delta S^{\neq}}{R} \qquad (2.12)$$

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

Trägt man ln (k/T) gegen 1/T auf, erhält man eine Gerade, aus deren Steigung $\Delta H^{\neq}$ und deren Achsenabschnitt $\Delta S^{\neq}$ bestimmt werden kann. In dieser Arbeit wurden die k(20 °C)-Werte immer aus den Eyring-Parametern extrapoliert.

2.5 Messinstrumente

2.5.1 UV-Vis-Spektroskopie mit Geräten der Fa. Schölly

Die Ermittlung der Geschwindigkeitskonstanten erfolgt durch das von Schneider[20] entwickelte photometrische Verfahren mit Geräten der Fa. Schölly.

Die Abnahme der Absorption wird in einem bestimmten Wellenlängenbereich von ca. 10 nm Breite verfolgt, der durch den Einsatz entsprechender Filter in der Messapparatur vor der Messung festgelegt wird. Die einzelnen Schritte einer Messung sind in Abbildung 2.3 am Beispiel der Reaktion von **1c**-BF_4 mit 1-(Trimethylsiloxy)cyclopenten (**17**) in CH_2Cl_2 bei λ_{Filter} = 630 nm und 20 °C dargestellt.

Zur Bestimmung der Absorptions-Konzentrationsabhängigkeit wird zunächst eine Eichkurve aufgenommen. Hierzu wird in den temperierten, mit Dichlormethan gefüllten Kolben eine Lösung des entsprechenden Benzhydrylium-Tetrafluoroborates **1** in 4–8 Portionen mittels einer Mikroliterspritze zudosiert. Der schrittweise Anstieg der Absorption wird in einer Eichkurve festgehalten. Anschließend wird das Nucleophil mit einer Mikroliterspritze zudosiert und die Absorptionsänderung in Abhängigkeit von der Zeit durch einen Computer in einer Messkurve aufgezeichnet. Die Verknüpfung der Eich- mit der Messkurve liefert schließlich die zur Auswertung benötigte Konzentrations-Zeit-Beziehung.

Die Auswertung der Reaktionen erfolgt immer nach einem Geschwindigkeitsgesetz 2. Ordnung, auch wenn hohe Überschüsse an Nucleophil eingesetzt werden. Dazu wird der Term (2.13) gegen die Zeit t aufgetragen und die Steigung der resultierenden Geraden entspricht der gesuchten Geschwindigkeitskonstante 2. Ordnung k_2 (für eine genaue Ableitung vgl. Lit. [20]). Dabei stehen $[Nu]_0$ und $[R^+]_0$ für die Konzentrationen an Nucleophil und Kation zu Beginn der Reaktion, d.h. zum Zeitpunkt $t = 0$, und [X] beschreibt die Konzentration der Reaktionsprodukte zum Zeitpunkt t.

$$\frac{1}{[Nu]_0 - [R^+]_0} \ln\left[\frac{[R^+]_0}{[Nu]_0}\left(\frac{[Nu]_0 - [X]}{[R^+]_0 - [X]}\right)\right] \tag{2.13}$$

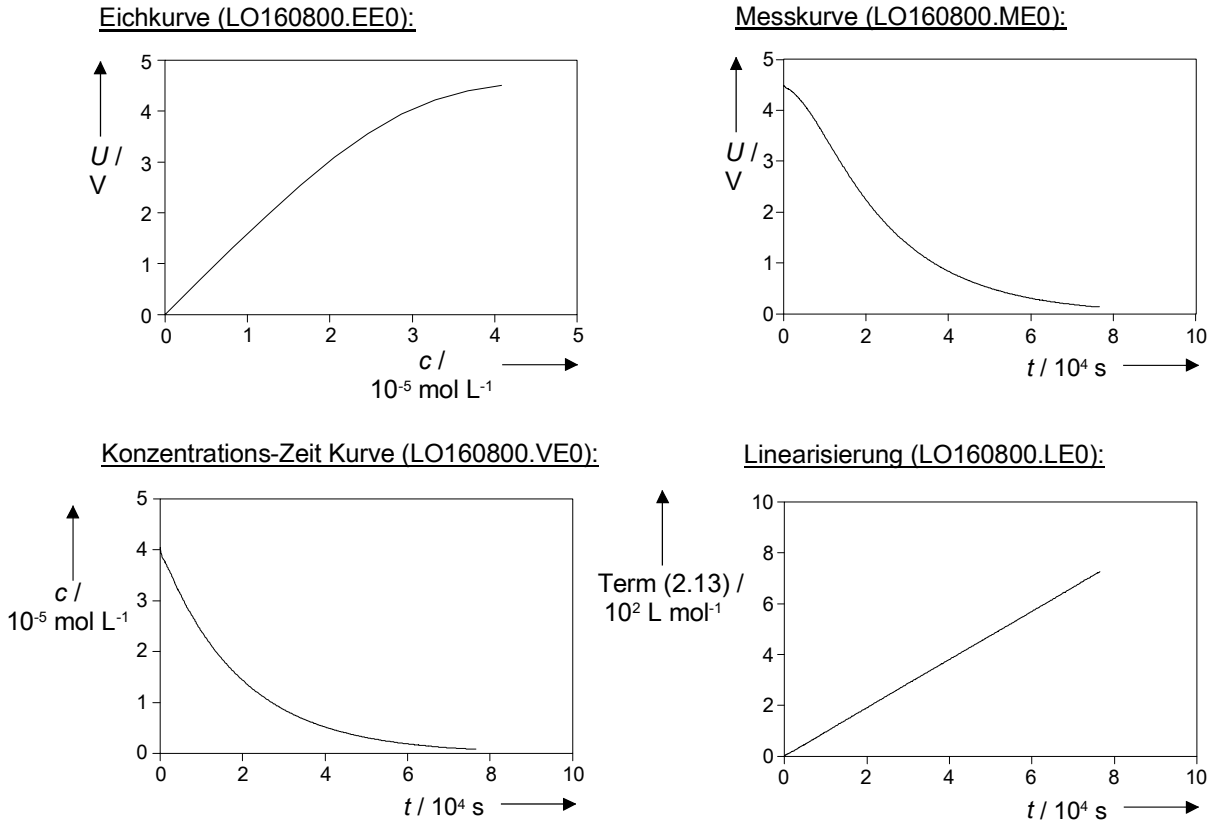


Abbildung 2.3 Kinetische Reaktionsverfolgung am Messgerät der Fa. Schölly am Beispiel der Reaktion von Bis(1-methyl-2,3-dihydro-1*H*-indol-5-yl)methylium-Tetrafluoroborat (**1c**-BF_4) mit 1-(Trimethylsiloxy)cyclopenten (**17**) in CH_2Cl_2 (λ = 630 nm, 20 °C).

2.5.2 UV-Vis-Spektroskopie mit Geräten der Fa. J&M

Bei den UV-Vis-Spektrometern der Fa. J&M können die zeitlichen Änderungen der UV-Absorptionen im Bereich von λ = 200–1000 nm mit einem Diodenarray-Spektrometer und einer Quarztauchsonde 661.502-QX der Fa. HELLMA mit Lichtleiteroptik (Abbildung 2.4) verfolgt werden. Diese Technik eignet sich für Reaktionszeiten ab etwa 30 Sekunden (aufgrund der Mischzeit von ca. 3–5 Sekunden nach Zugabe einer Komponente) bis hin zu mehreren Tagen. Der Vorteil gegenüber dem Gerät der Fa. Schölly (vgl. Kapitel 2.5.1) ist, dass die Absorption über den gesamten Wellenlängenbereich aufgezeichnet wird.

Abbildung 2.4 UV-Vis Messapparatur der Fa. J&M mit einer Tauchsonde der Fa. HELMA im Reaktionskolben.

Da bei diesen Reaktionen keine Eichkurve aufgenommen wird, muss vor den Messungen sichergestellt werden, dass für die beobachteten Verbindungen in dem verwendeten Konzentrationsbereich die Gültigkeit des Lambert-Beerschen Gesetzes erfüllt ist.

Nach dem Ende der Reaktion kann der Absorptions-Zeit-Verlauf bei einer beliebigen Wellenlänge zwischen 200 und 1000 nm extrahiert und in Form einer Zeit/Absorptions-Tabelle in eine Datei geschrieben werden. Diese lässt sich in beliebige Programme wie z.B. Microsoft-Excel importieren und nach den zu Beginn des Kapitels erläuterten Verfahren auswerten.

2.5.3 Stopped-Flow-Messungen mit Geräten der Fa. HI-TECH Scientific

Für schnelle Reaktionen ist die Mischzeit von 3–5 Sekunden, wie sie bei den oben beschriebenen Geräten der Fa. Schölly und J&M auftritt, im Vergleich zu der Reaktionszeit nicht mehr vernachlässigbar klein. Um die Mischzeit zu minimieren verwendet man die sog. Stopped-Flow-Methode, bei der die beiden Reaktionslösungen mittels eines pneumatischen Vorschubs durchmischt und in die Beobachtungskammer gedrückt werden (Abbildung 2.5). Bei dem in dieser Arbeit verwendeten kommerziell erhältlichen Messsystemen SF-61 DX2 der Fa. HI-TECH Scientific lässt sich damit die Mischzeit auf ca. 3 Millisekunden reduzieren, so dass Reaktionen mit einer Dauer von ca. 5 ms bis hin zu mehreren Minuten verfolgt werden können.

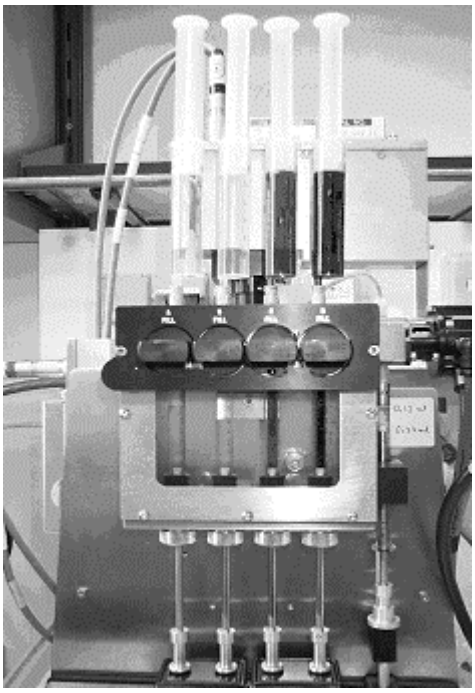


Abbildung 2.5 Stopped-Flow-Spektrometer der Fa. HI-TECH Scientific.

Die während der Messung aufgezeichneten Absorptions-Zeit Verläufe lassen sich mit dem im Messprogramm „Kinet Asyst“ der Fa. HI-TECH Scientific eingebauten Fit-Modul an verschiedene kinetische Modelle anpassen. Die beobachteten Geschwindigkeitskonstanten 1. Ordnung k_{eff} wurden aus den aus mindestens 5 Einzelmessungen gemittelten Absorptions-Zeit Verläufen durch einen Least-Squares Fit an die Funktion $A_t = A_0\, e^{(-k_{\mathrm{eff}}t)} + C$ erhalten. Die gesuchten Geschwindigkeitskonstanten 2. Ordnung k lassen sich daraus nach den am Anfang des Kapitels beschriebenen Methoden erhalten.

2.5.4 Laser-Flash-Messungen

Will man Reaktionen verfolgen, die im Mikro- oder Nanosekundenbereich ablaufen, braucht man Verfahren, die ohne Mischzeit auskommen, wie z.B. die Laser-Flash-Spektroskopie. Aus einer geeigneten Vorläuferverbindung wird dabei durch einen energiereichen Laser-Puls das reaktive farbige Teilchen, z.B. ein Benzhydrylium-Ion, in Gegenwart des Reaktionspartners, z.B. eines Chlorid-Ions, erzeugt. Die Detektion der Absorptionsänderungen des farbigen Reaktionspartners erfordert eine weitere Lichtquelle, deren Lichtstrahl im 90 Grad Winkel zum Laserstrahl durch die Küvette geführt und durch einen Photomultiplier ausgewertet wird (Abbildung 2.6).

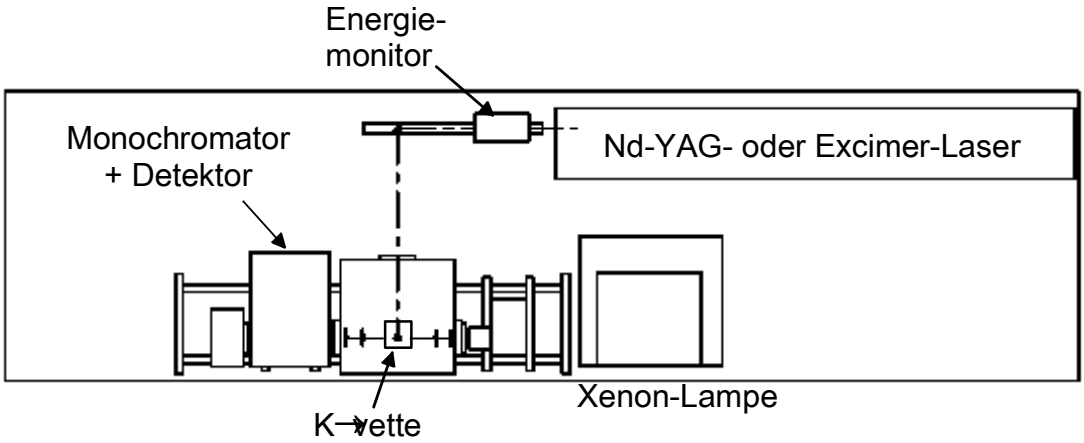


Abbildung 2.6 Schematische Skizze eines kommerziell erhältlichen Laser-Flash-Spektrometers (ohne Steuerungseinheiten).

Die in dieser Arbeit verwendete Laser-Flash-Apparatur wurde aus Einzelteilen verschiedener Hersteller zusammengestellt und befand sich im Arbeitskreis von Prof. S. Kobayashi in Fukuoka/Japan. Als Laserquellen standen ein Excimer- sowie ein Nd-YAG-Laser zur Verfügung, bei denen mittels Frequenzverdopplung oder -verdreifachung mehrere Wellenlängen eingestellt werden konnten. Die Ionisation der Kationenvorläufer in dieser Arbeit erfolgte dabei meist bei 266 nm.

Zur Durchführung der Messungen wurden bekannte Konzentrationen an Kationenvorläufer sowie Nucleophil in einem Messkolben vermischt und vor jeder Messung jeweils ca. 0.7 mL in die thermostatisierte Küvette pipettiert. Typischerweise wurden bei jeder Nucleophilkonzentration zwischen 5 und 8 Einzelmessungen durchgeführt, wobei die Reaktionslösung in der Küvette nach jeder Einzelmessung erneuert werden musste.

Jede Einzelmessung bestand aus 500 Datenpunkten mit konstantem Zeitabstand, sodass z.B. bei einer Messdauer von 100 Mikrosekunden alle 200 Nanosekunden ein Messpunkt aufgezeichnet wurde. Die ersten 50 Messpunkte wurden immer *vor* dem Auslösen des Laser-Pulses aufgenommen und definierten die Basislinie, der bei der anschließenden Auswertung immer der Absorptionswert Null zugewiesen wurde. Die 500 Messpunkte wurden zunächst in einem Oszilloskopen gespeichert. Die Übertragung in einen Computer und weitere Auswertung erfolgte dann durch das Programm IGOR PRO der Fa. WaveMetrics Inc., welches durch selbstprogrammierte Routinen angepasst worden war.

Das Programm verfügt über ein umfangreiches Fit-Modul, um den beobachteten Absorptions-Zeit-Verlauf mit verschiedenen kinetischen Modellen zu beschreiben, analog zu dem in Kapitel 2.5.3 beschriebenen Programm „KinetAsyst“. Die beobachteten Geschwindigkeitskonstanten 1. Ordnung k_{eff} wurden aus den aus mindestens 5 Einzelmessungen gemittelten Absorptions-Zeit Verläufen durch einen Least-Squares Fit an die Funktion $A_t = A_0\, \mathrm{e}^{-k_{\mathrm{eff}}t} + C$ erhalten. Die gesuchten Geschwindigkeitskonstanten 2. Ordnung k_2 ließen sich dann nach Gleichung (2.13) berechnen, wobei k_0 den Abfall der durch den Laser-Puls erzeugten Kationenabsorption in Abwesenheit der Überschusskomponente B beschreibt (z.B. durch Rekombination des Kations mit der Abgangsgruppe oder Reaktion mit Solvensmolekülen).

$$k_{\mathrm{eff}} = k_0 + k_2[\mathrm{B}] \tag{2.13}$$

Die Auswertung erfolgte somit durch die Auftragung von k_{eff} gegen [B], wobei k_2 der Steigung und k_0 dem Achsenabschnitt der resultierenden Geraden entsprach.

3 Entwicklung einer umfassenden Referenzskala für Elektrophile und Nucleophile

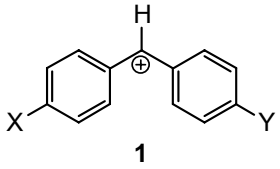
3.1 Einleitung und Aufgabenstellung

Seit der Einführung von Gleichung (1.1) durch Mayr und Patz[6] im Jahr 1994 wurden für eine Vielzahl von Verbindungsklassen die Reaktivitätsparameter E, N und s bestimmt (vgl. Kapitel 1). Dazu wurden neue Nucleophile mit mehreren Elektrophilen mit bekanntem E-Parameter vermessen und anschließend log k gegen E aufgetragen. Aus der Steigung der Korrelationsgeraden erhielt man s und aus dem Schnittpunkt mit der X-Achse (bei log $k = 0$) konnte man N berechnen. Umgekehrt wurde k für die Reaktionen von unbekannten Elektrophilen mit Nucleophilen mit bekanntem N und s bestimmt. Obwohl grundsätzlich bereits die Reaktion mit einem Nucleophil und das Einsetzen in Gleichung (1.1) zur Berechnung von E ausreicht, wurden stets mehrere Nucleophile eingesetzt und aus allen nach Gleichung (1.1) berechneten E-Parametern der Mittelwert gebildet, um den Fehler zu verringern.

Da Gleichung (1.1) von verschiedenen Substanzklassen mit unterschiedlicher Genauigkeit befolgt wurde, führte die Verwendung *aller* Verbindungen mit bekanntem E bzw. N und s bei der Charakterisierung neuer Verbindungen zu unnötig großen Fehlerbreiten. Daher wurde Anfang des Jahres 2000 beschlossen, Referenzelektrophile und –nucleophile zu definieren, von denen bekannt ist, dass sie Gleichung (1.1) sehr gut befolgen. Definiert man die E-, N- und s-Parameter dieser Referenzverbindungen als unveränderlich und verwendet nur diese Referenzsysteme zur Ermittlung der Reaktivitätsparameter von neuen Substanzklassen, gewährleistet dies eine maximale Qualität der neu erhaltenen E-, N- und s-Parameter.

Auf der Seite der Elektrophile entschied man sich für Benzhydrylkationen **1** (Schema 3.1, Abbildung 3.4 auf S. 33) als Referenzelektrophile, da sie Gleichung (1.1) exzellent befolgen und sich ihre Reaktivität durch Variation der *para*-Substituenten X und Y über einen weiten Bereich einstellen lässt, ohne die sterischen Verhältnisse am Reaktionszentrum zu verändern.[6,21,22,23]

Schema 3.1



1

Während bis Anfang des Jahres 2000 im Bereich der hochreaktiven Elektrophile mit einem *E*-Parameter > 0 eine Vielzahl von Benzhydrylkationen charakterisiert wurde, waren im Bereich der weniger reaktiven Benzhydrylkationen nur vereinzelte Einträge zu verzeichnen, deren *E*-Parameter aufgrund der großen Reaktivitätslücken zu den benachbarten Benzhydrylkationen nur ungenau bekannt waren (Abbildung 3.1).

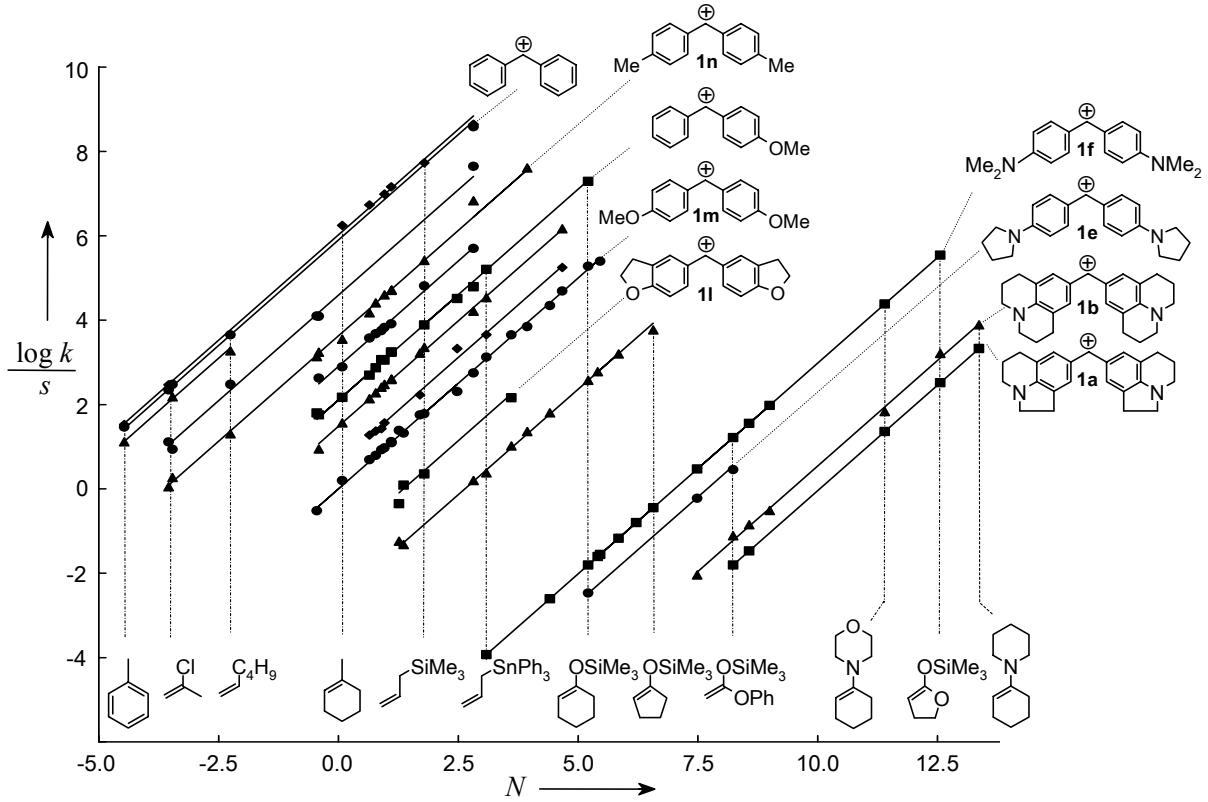


Abbildung 3.1 Auftragung von (log *k*)/*s* gegen *N* für alle Anfang 2000 charakterisierten Benzhydrylkationen **1** (nicht alle Strukturformeln abgebildet).

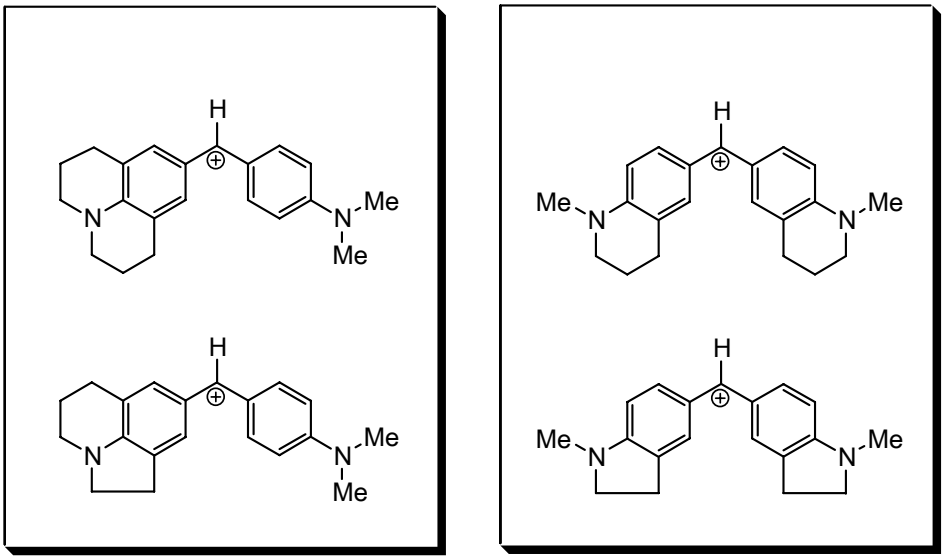
Eine vordringliche Aufgabe bestand nun darin, die Reaktivitätslücken im Bereich der wenig reaktiven Benzhydrylkationen mit $E < 0$ möglichst schnell durch die Synthese und kinetische Charakterisierung geeigneter neuer Benzhydrylkationen zu schließen. Damit sollte es möglich sein, die Reaktivitätsskala in den Bereich von hochreaktiven Nucleophilen, wie z.B. Enaminen oder Carbanionen, auszudehnen. Diese Aufgabe wurde unter einem Team von fünf Mitarbeitern[24] aufgeteilt, wobei meine Aufgabe in der Synthese neuer Benzhydrylkationen mit einer Reaktivität zwischen der von $(jul)_2CH^+$ **1b** und $(pyr)_2CH^+$ **1e** bestand (Abbildung 3.1).

3.2 Auswahl und Synthese geeigneter Benzhydrylkationen

3.2.1 Auswahl geeigneter neuer Benzhydrylkationen

Die Lücke im Reaktivitätsbereich zwischen $(jul)_2CH^+$ **1b** und $(pyr)_2CH^+$ **1e** betrug ungefähr 2.5 Einheiten im *E*-Parameter, sodass die Synthese zweier neuer Benzhydrylkationen ausreichen sollte, um sie zu schließen. In Schema 3.2 sind mögliche Zielmoleküle gezeigt.

Schema 3.2 Mögliche Syntheseziele mit einer vermuteten Reaktivität zwischen der von $(jul)_2CH^+$ **1b** und $(pyr)_2CH^+$ **1e**.



Möglichkeit A Möglichkeit B

Bei Möglichkeit A werden die stärkeren Donoreigenschaften im Julolidyl- bzw. Lilolidyl-substituenten (vgl. Tabelle 3.4) mit den schwächeren Donoreigenschaften des *para*-Dimethyl-aminosubstituenten kombiniert. Im Mittel sollte daraus eine Stabilisierung der positiven Ladung resultieren, die zwischen der zweier Dimethylaminogruppen (entspricht **1f**) auf der einen und zweier Julolidyl- bzw. Lilolidylsubstituenten (entspricht **1b** bzw. **1a**) auf der anderen Seite liegt. Der Erfolg einer solchen Synthesestrategie wurde bereits früher bei der Synthese unsymmetrischer, hochreaktiver Kationen mit $E > 0$ gezeigt.[6] So liegt die Reaktivität des 4-Methoxybenzhydrylium-Ions mit $E = 2.11$ zwischen der des Benzhydryl-kations (**1o**) mit $E = 5.90$ und der des Bis(*para*-methoxyphenyl)methylium-Ions (**1m**) mit $E = 0.0$. Der Nachteil der unsymmetrisch substituierten Benzhydrylkationen liegt in dem prochiralen Methin-Kohlenstoffatom, welches bei der Reaktion mit prochiralen Nucleophilen zur Ausbildung von oft schwer zu identifizierenden Diastereomerengemischen führt.

Die Syntheseziele von Möglichkeit B beruhen auf der Einführung neuartiger *para*-Aminosubstituenten, bei denen die Donoreigenschaften einer Methylgruppe und eines 5- oder 6-Ringes *am selben* Stickstoffatom kombiniert werden. Auch hier erwartet man eine in etwa gemittelte Donoreigenschaft zwischen der einer Dimethylaminogruppe auf der einen und eines Julolidyl- bzw. Lilolidylsubstituenten auf der anderen Seite. Verbunden mit der gewünschten Reaktivität ist der Vorteil eines symmetrisch substituierten Benzhydrylkations und daraus resultierenden einfacheren NMR-Spektren der Umsetzungsprodukte mit Nucleophilen.

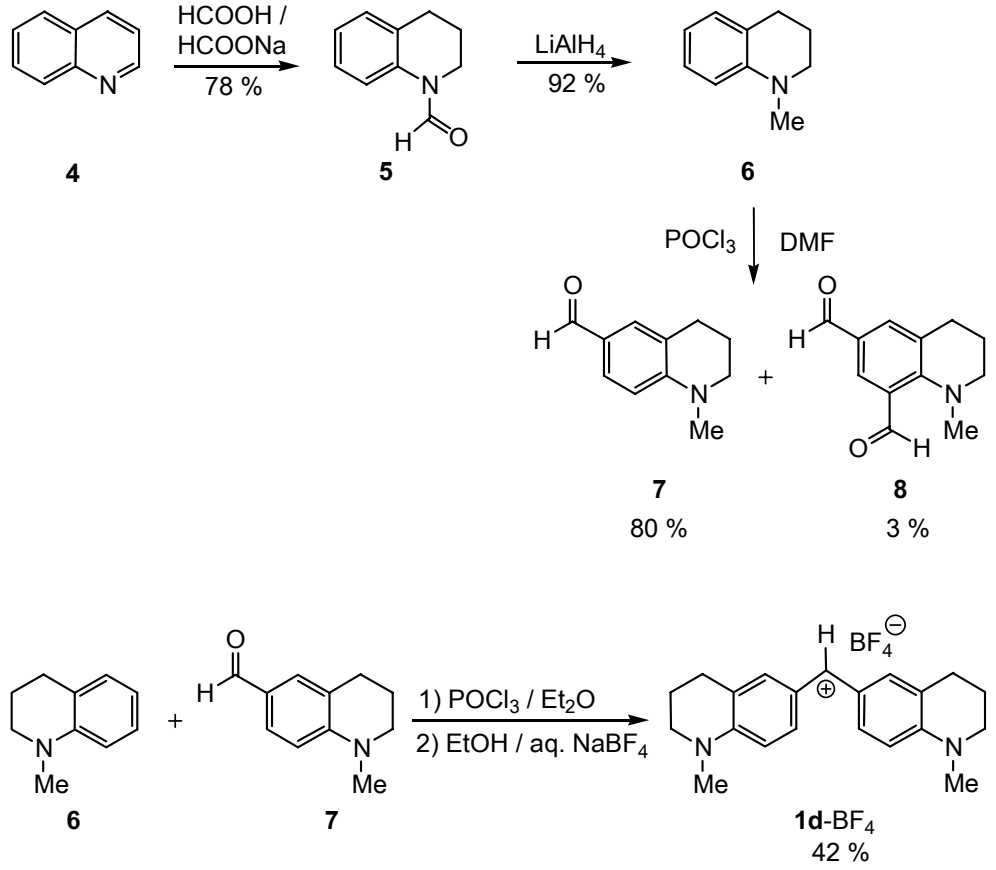
Aufgrund der einfacheren Charakterisierung der Produkte bei den Reaktionen mit Nucleophilen wurde den symmetrisch substituierten Benzhydrylkationen der Vorzug gegeben (Möglichkeit B). Als schwach koordinierendes Gegenion wurde das leicht verfügbare Tetrafluoroborat-Ion gewählt.[6]

3.2.2 Synthese der neuen Benzhydrylkationen

Die bereits bekannten hochstabilisierten Benzhydrylkationen **1a**,**b**,**e**,**f** erhielt man analog zu einer Methode von Jutz[25] in befriedigenden bis guten Ausbeuten durch die Kupplung des Aromaten mit dem korrespondierenden Carbaldehyd mittels Phosphoroxychlorid. Für die Synthese der neuen Benzhydrylkationen wurden deshalb dementsprechende Reaktionswege ausgearbeitet (Schema 3.3, Schema 3.4).

Bis(1-methyl-1,2,3,4-tetrahydroquinolin-6-yl)methylium-Tetrafluoroborat (**1d**-BF_4):
Für das $(thq)_2CH^+ BF_4^-$ (**1d**) wurde nach einer Methode von Kost und Yudin[26] Chinolin (**4**) in 78 %iger Ausbeute zum noch leicht verunreinigten *N*-Formyl-1,2,3,4-tetrahydrochinolin (**5**) umgesetzt (Schema 3.3). Nach Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid analog einer Vorschrift von Hallas und Taylor[27] erhielt man in 92 %iger Ausbeute das *N*-Methyl-1,2,3,4-tetrahydrochinolin (**6**). Dieses lieferte in einer Vilsmeier-Reaktion unter Standardbedingungen neben 80 % *N*-Methyl-1,2,3,4-tetrahydrochinolin-6-carbaldehyd (**7**) noch 3 % des zweifach formylierten *N*-Methyl-1,2,3,4-tetrahydrochinolin-6,8-dicarbaldehyds (**8**), was bereits von A. Šilhánková et al. berichtet wurde.[28] Bei der nachfolgenden Kopplung mit Phosphoroxychlorid nach Jutz[25] reagierte nur das monoformylierte Edukt **7** mit einem Äquivalent **6** in 42 %iger Ausbeute unter Bildung des analysenreinen Bis(1-methyl-1,2,3,4-tetrahydroquinolin-6-yl)methylium-Tetrafluoroborates (**1d**-BF_4).

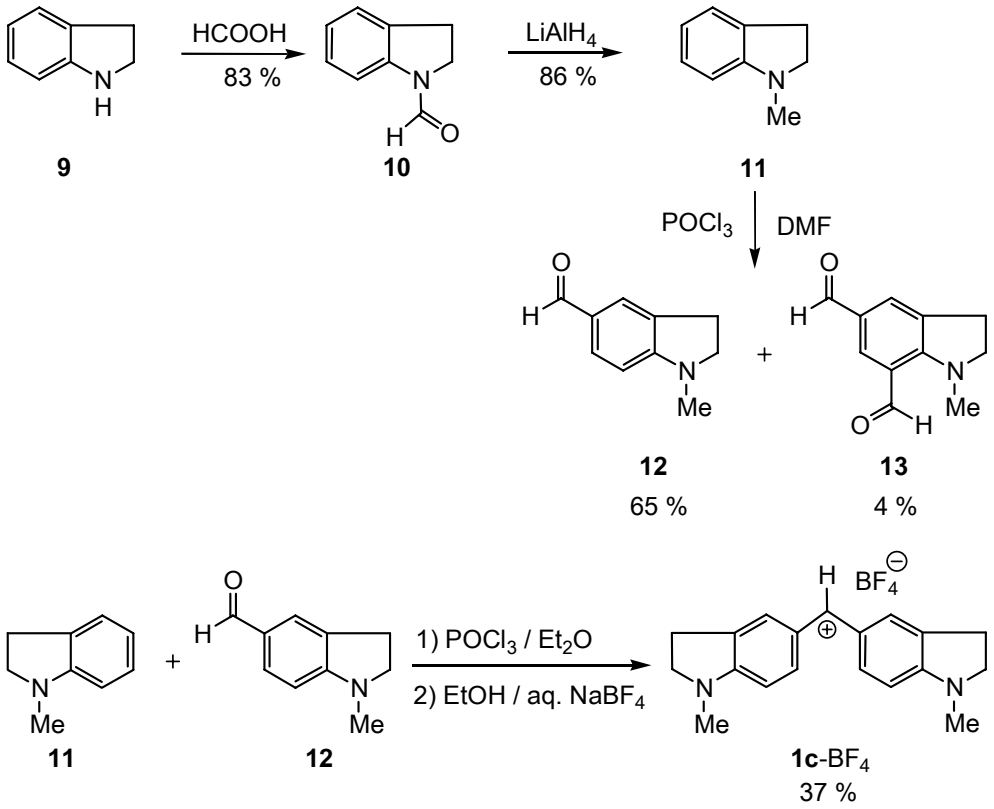
Schema 3.3 Synthese von $(thq)_2CH^+ BF_4^-$ **1d**.



Bis(1-methyl-2,3-dihydro-1*H*-indol-5-yl)methylium-Tetrafluoroborates (**1c**-BF_4):

Die einstufige Synthese des 1-Methyl-2,3-dihydro-1*H*-indols (**11**) nach X. Jiang et al.[29] durch Methylierung von 2,3-Dihydro-1*H*-indol (**9**) mittels Dimethylcarbonat wurde mehrmals erfolglos probiert; es wurde hauptsächlich der 2,3-Dihydroindol-1-carbonsäuremethylester gebildet. Deshalb wurde zur Synthese von $(ind)_2CH^+$-BF_4^- (**1c**) zunächst 2,3-Dihydro-1*H*-indol (**9**) in 83 %iger Ausbeute nach einer Vorschrift von Carlier, Lockshin und Filosa[30] zum 1-Formyl-2,3-dihydro-1*H*-indol (**10**) umgesetzt. (Schema 3.4). Durch Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid analog einer Vorschrift von Hallas und Taylor[27] erhielt man in 86 %iger Ausbeute das 1-Methyl-2,3-dihydro-1*H*-indol (**11**). Dieses wurde in einer Vilsmeier-Reaktion unter Standardbedingungen zu einer Mischung aus 65 % 1-Methyl-2,3-dihydro-1*H*-indol-5-carbaldehyd (**12**) und 4 % 1-Methyl-2,3-dihydro-1*H*-indol-5,7-dicarbaldehyd (**13**) umgesetzt, dessen Bildung als Nebenprodukt bereits von Terent´ev et al. berichtet wurde.[31] Bei der nachfolgenden Kopplung mit Phosphoroxychlorid nach Jutz[25] reagierte nur das monoformylierte Edukt **12** mit einem Äquivalent **11** in 37 %iger Ausbeute unter Bildung des analysenreinen Bis(1-methyl-2,3-dihydro-1*H*-indol-5-yl)methylium-Tetrafluoroborates (**1c**-BF_4).

Schema 3.4 Synthese von $(ind)_2CH^+$ BF_4^- **1c**.



Die Benzhydryl-Tetrafluoroborate **1c**-BF_4 und **1d**-BF_4 sind in Lösung intensiv blau gefärbte Verbindungen (Tabelle 3.1), die unter Schutzgasatmosphäre wochenlang ohne Zersetzung lagerbar sind.

Tabelle 3.1 UV-Vis-spektroskopische Daten von **1c**-BF_4 und **1d**-BF_4 (CH_2Cl_2).

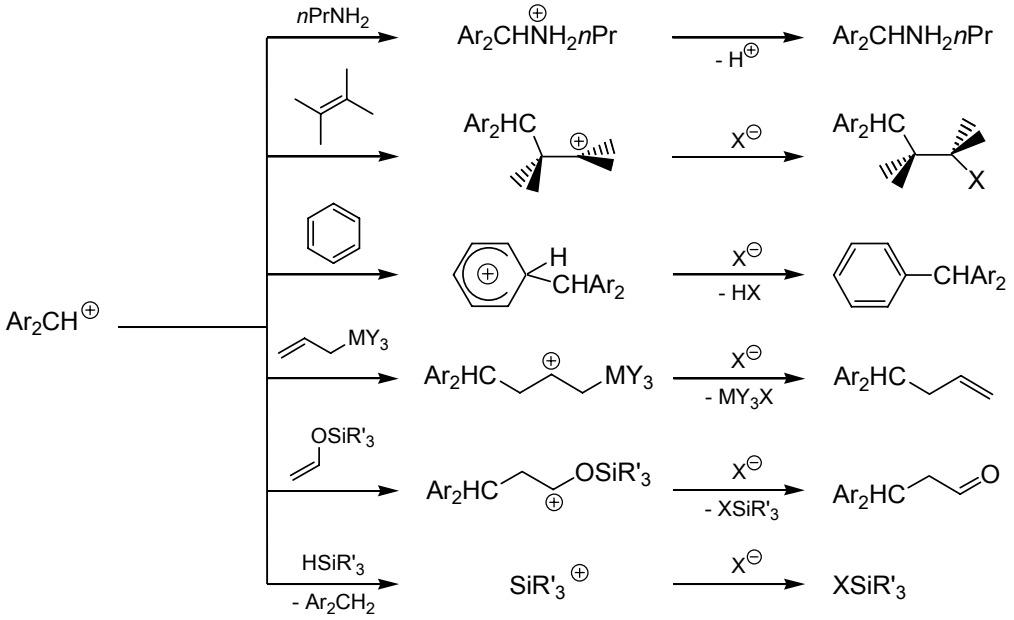
Ar_2CH^+	λ_{max} / nm	log ε_{max}
$(ind)_2CH^+$ **1c**	625	5.12
	618.5[a]	5.14[a]
$(thq)_2CH^+$ **1d**	628	5.25
	622.5[a]	5.23[a]

[a] Benzhydrole gelöst in 98 % Essigsäure, aus Lit. [32].

3.3 Reaktionen der Benzhydrylkationen mit Nucleophilen

Die Umsetzungen von Benzhydrylkationen **1** mit ungeladenen π-Systemen (Alkenen,[5,20,33] Alkinen,[34] Arenen,[35] Allylsilanen, -germanen, -stannanen,[36] Silylenolethern, Silylketenacetalen[11]), *n*-Nucleophilen[37] (Aminen,[38] Alkoholen[39]) und Hydriden (Silanen,[40] Stannanen,[41] Kohlenwasserstoffen,[42] Aminboranen[43]) wurden bereits intensiv untersucht. Die Reaktion wird dabei immer durch den Angriff des Nucleophils auf die Benzhydrylposition des Diarylcarbeniumions unter Bildung eines kationischen Adduktes eingeleitet, welches meist rasche Folgereaktionen eingeht (Schema 3.5).

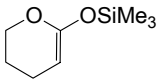
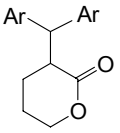
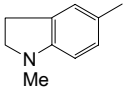
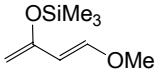
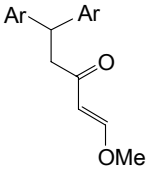
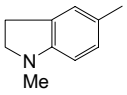
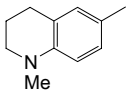
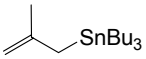
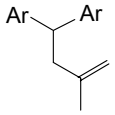
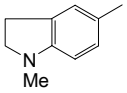
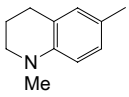
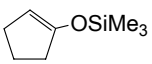
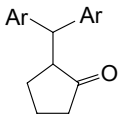
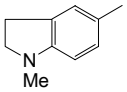
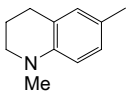
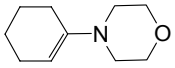
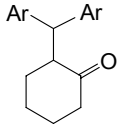
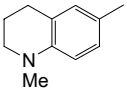
Schema 3.5



Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Produkte der Reaktionen von **1c**-BF_4 und **1d**-BF_4 in CH_2Cl_2 mit den Nucleophilen **14**–**18** studiert (Tabelle 3.2). Bei den Umsetzungen der am wenigsten reaktiven Nucleophile Tributyl(2-methylallyl)stannan (**16**) und 1-(Trimethylsiloxy)cyclopenten (**17**) mit den Benzhydryl-Tetrafluoroboraten **1c**-BF_4 und **1d**-BF_4 ließen sich neben den erwarteten Reaktionsprodukten zum Teil auch die korrespondierenden Diarylmethane im ^{1}H-NMR-Spektrum der Rohprodukte nachweisen. Die Ursache könnte in einer Hydridübertragung von dem einfachen Reaktionsprodukt auf noch vorhandenes Benzhydrylkation **1** liegen. Diese Nebenreaktion scheint bei dem schwächsten hier untersuchten Nucleophil 1-(Trimethylsiloxy)cyclopenten **17** plausibel, bei dem die Hydridübertragung und der langsame Additionsschritt des Nucleophils an das Kation in einem ähnlichen Geschwindigkeitsbereich liegen könnten. Die Ursache für den hohen Anteil an

Diarylmethan bei den Reaktionen des um ca. eine Größenordnung reaktiveren Tributyl(2-methylallyl)stannans (**16**) mit **1c**-BF_4 ist dagegen nicht bekannt. Ein ähnlich hoher Anteil des Diarylmethans in dem Produktgemisch wurde bereits früher bei den Reaktionen des $(jul)_2CH^+$-Kations **1b** mit **16** beobachtet.[23] Die zum Teil nur geringen Ausbeuten sind eine Folge der in keinem Fall optimierten Aufarbeitung.

Tabelle 3.2 Reaktionsprodukte der Umsetzungen der Benzhydrylium-Tetrafluoroborate **1c**-BF_4 und **1d**-BF_4 mit den Nucleophilen **14**–**18** in Dichlormethan.

Nucleophil	Elektrophil	Produkt		Ar	Ausbeute	Ar_2CH_2
 **14**	**1c**-BF_4		**19**		68 %[a]	-
 **15**	**1c**-BF_4		**20**		26 %[b]	-
	1d-BF_4		**21**		37 %	-
 **16**	**1c**-BF_4		**22**		45 %[a]	30 %[a]
	1d-BF_4		**23**		51 %[a]	6 %[a]
 **17**	**1c**-BF_4		**24**		39 %[a]	8 %[a]
	1d-BF_4		**25**		44 %[a]	5 %[a]
 **18**	**1d**-BF_4		**26**		22 %[a]	-

[a] Rohproduktausbeute. [b] Produktausbeute laut ^{1}H-NMR des Rohproduktes, enthält noch 16 % des hydrolysierten Nucleophils (*E*)-4-Methoxy-3-penten-2-on.

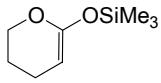
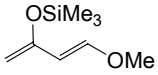
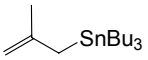
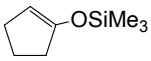
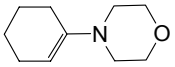
3.4 Kinetische Verfolgung der Reaktionen

Zur Bestimmung der *E*-Parameter der neuen Benzhydrylkationen $(ind)_2CH^+$ (**1c**) und $(thq)_2CH^+$ (**1d**) wurden ihre Reaktionen mit ausgewählten Referenznucleophilen in Dichlormethan UV-Vis-spektroskopisch verfolgt. Als neue Referenznucleophile wurden substituierte Benzole, Heteroarene, Alkene, Allylsilane und -stannane, Silylenolether, Silylketenacetale und Enamine bestimmt, die alle am Reaktionszentrum eine Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung aufweisen und damit die größte Gruppe an strukturell verwandten Nucleophilen darstellen, die Gleichung (1.1) befolgen. Zusätzlich wurde noch die Reaktivität von **1c**,**d** gegenüber dem typischen *n*-Nucleophil Tributylphosphit (**27**) untersucht.

Während der Reaktion der Benzhydrylkationen mit den Nucleophilen trat die nahezu vollständige Entfärbung der blauen Carbokationenlösungen ein, was eine Verfolgung der Reaktion durch UV-Vis-Spektroskopie ermöglichte. Die Ermittlung der Geschwindigkeitskonstanten erfolgte durch das von Schneider[20] entwickelte photometrische Verfahren (vgl. Kapitel 2.5.1).

Die kinetischen Untersuchungen zeigten, dass die Reaktionen der Benzhydrylkationen **1c** und **1d** mit den Nucleophilen **14**–**18** und **27** einem Geschwindigkeitsgesetz 2. Ordnung folgten. Die Auswertung nach der in Kapitel 2.5.1 beschriebenen Methode führte zu den in Tabelle 3.3 aufgeführten Geschwindigkeitskonstanten.

Tabelle 3.3 Geschwindigkeitskonstanten der Reaktionen der Benzhydrylkationen **1c**,**d** mit den Nucleophilen **14**–**18** und **27** in Dichlormethan bei 20 °C.

Nucleophil	Elektrophil	$\Delta H^{\neq}$ / kJ mol^{-1}	$\Delta S^{\neq}$ / J K^{-1} mol^{-1}	k_2 / L mol^{-1} s^{-1}
 **14**	**1c**-BF_4			3.53×10^1
	1d-BF_4			1.13×10^2 [a]
 **15**	**1c**-BF_4			6.58×10^{-1}
	1d-BF_4			2.10
 **16**	**1c**-BF_4			8.21×10^{-2}
	1d-BF_4			2.38×10^{-1}
 **17**	**1c**-BF_4			9.44×10^{-3}
	1d-BF_4			2.68×10^{-2}
 **18**	**1c**-BF_4	26.20 ± 0.43	-113.71 ± 1.75	1.51×10^2
	1d-BF_4	24.28 ± 0.42	-112.21 ± 1.83	3.97×10^2
$P(OBu)_3$ **27**	**1c**-BF_4			3.68×10^1
	1d-BF_4	47.08 ± 0.30	-54.18 ± 1.10	1.33×10^1

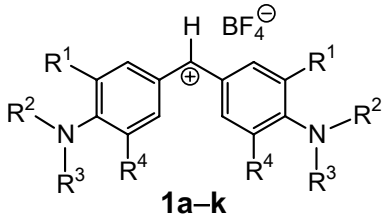
[a] Geschwindigkeitskonstante von B. Kempf bestimmt.[44]

3.5 Konstruktion der umfassenden Reaktivitätsskala

3.5.1 Korrelationsanalyse der Basissatzverbindungen

Neben den in dieser Arbeit beschriebenen neuen Benzhydrylkationen **1c**,**d** gelang den anderen Mitgliedern der Arbeitsgruppe die Synthese und kinetische Charakterisierung weiterer amino-substituierter Benzhydrylkationen **1g**–**k** (Tabelle 3.4) mit einer höheren Reaktivität als Michlers Hydrolblau **1f**.

Tabelle 3.4 Substitutionsmuster der Benzhydrylkationen **1a**–**k**



1a–k

Ar_2CH^{+}[a]	Nr.	R^1	R^2	R^3	R^4
$(lil)_2CH^+$	**1a**	-(CH_2CH_2)-		-($CH_2CH_2CH_2$)-	
$(jul)_2CH^+$	**1b**	-($CH_2CH_2CH_2$)-		-($CH_2CH_2CH_2$)-	
$(ind)_2CH^+$	**1c**	-(CH_2CH_2)-		CH_3	H
$(thq)_2CH^+$	**1d**	-($CH_2CH_2CH_2$)-		CH_3	H
$(pyr)_2CH^+$	**1e**	H	-($CH_2CH_2CH_2CH_2$)-		H
$(dma)_2CH^+$[b]	**1f**	H	CH_3	CH_3	H
$(mpa)_2CH^+$	**1g**	H	C_6H_5	CH_3	H
$(mor)_2CH^+$	**1h**	H	-($CH_2CH_2OCH_2CH_2$)-		H
$(dpa)_2CH^+$	**1i**	H	C_6H_5	C_6H_5	H
$(mfa)_2CH^+$	**1j**	H	CH_2CF_3	CH_3	H
$(pfa)_2CH^+$	**1k**	H	CH_2CF_3	C_6H_5	H

[a] Die folgenden Abkürzungen (in alphabetischer Reihenfolge) werden benutzt: **ani**: *p*-**Ani**syl (4-Methoxyphenyl); **dma**: Dimethylamino; **dpa**: 4-(**Dip**henyl**a**mino)phenyl; **fc**: **F**erro**c**enyl; **fur**: 2,3-Dihydrobenzo**fur**an-5-yl; **ind**: *N*-Methyl-2,3-dihydro-1*H*-**ind**ol-5-yl; **jul**: **Jul**olidin-9-yl (2,3,6,7-tetrahydro-1*H*,5*H*-pyrido[3,2,1-*ij*]chinolin-9-yl); **lil**: **Lil**olidin-8-yl (1,2,5,6-tetrahydro-4*H*-pyrrolo[3,2,1-*ij*]chinolin-8-yl); **mfa**: 4-(**M**ethyl(tri**f**luorethyl)**a**mino)phenyl; **mor**: 4-(*N*-**Mor**pholino)phenyl; **mpa**: 4-(**M**ethyl**p**henyl-**a**mino)phenyl; **pfa**: 4-(**P**henyl(tri**f**luorethyl)**a**mino)phenyl; **pyr**: 4-(*N*-**Pyr**rolidino)phenyl; **thq**: *N*-Methyl-1,2,3,4-**t**etra**h**ydro**q**uinolin-6-yl; **tol**: *p*-**Tol**yl (4-Methylphenyl). [b] Michlers Hydrolblau.

Alle im Arbeitskreis von Prof. Mayr jemals untersuchten Additionsreaktionen der 23 zur Verfügung stehenden Benzhydrylkationen mit den als Referenznucleophilen definierten 38 π-Nucleophilen, bei denen im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Reaktion die Knüpfung einer neuen Kohlenstoff-Kohlenstoff Bindung erfolgt, summierten sich nun zu 209 einzelnen Geschwindigkeitskonstanten.

Als Standard wurde, analog zu der früheren Vorgehensweise,[6] der Elektrophilieparameter des Bis(4-methoxyphenyl)methylium-Ions (**1m**) als Null und der Steigungsparameter von 2-Methyl-1-penten als 1.00 definiert. Alle anderen durch Gleichung (1.1) definierten *E*-, *N*- und *s*-Parameter wurden von A. Ofial durch eine Korrelationsanalyse erhalten. Dazu wurde das in Gleichung (3.1) definierte Δ^2 über alle 209 Reaktionen mit Hilfe des Programms "What's*Best!* 4.0 Commercial" von LINDO Systems Inc.[45] minimiert.

$$\Delta^2 = \Sigma(\log k - \log k_{ber})^2 = \Sigma(\log k - s(E + N))^2 \qquad (3.1)$$

Die durch Gleichung (1.1) definierten Reaktivitätsparameter beziehen sich auf Dichlormethan als Lösungsmittel; es wurde aber gezeigt, dass die Lösungsmitteleffekte gewöhnlich klein sind,[6,20] da im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Reaktion eines Kations mit einem Neutralnucleophil weder Ladung erzeugt noch neutralisiert wird.

In Abbildung 3.2 und Abbildung 3.3 ist das Ergebnis der Korrelationsanalyse grafisch dargestellt, wobei in Abbildung 3.2 aus Gründen der Übersicht nicht alle 209 Elektrophil-Nucleophil Kombinationen abgebildet sind.

Abbildung 3.2, bei der log *k* gegen den *E*-Parameter der Benzhydrylkationen aufgetragen ist, zeigt die für jedes Nucleophil leicht unterschiedlich geneigten Korrelationslinien. Es liegt somit keine ideale konstante Selektivitätsbeziehung vor, was die Einführung des nucleophil-spezifischen Steigungsparameters *s* nötig machte. Innerhalb des für präparative und kinetische Untersuchungen zugänglichen Bereiches der Geschwindigkeitskonstanten 2. Ordnung ($-6 < \log k < 9$) kann es jedoch nur bei sehr ähnlichem *N*-Parameter zu einer Kreuzung der Korrelationsgeraden und damit zu einer Inversion der Reaktivität kommen. Für den präparativen Chemiker stellt demnach der *N*-Parameter, der in Abbildung 3.2 durch den Schnittpunkt der Korrelationsgeraden mit der X-Achse definiert ist (bei $\log k = 0$), ein ausreichend genaues Maß zur Abschätzung der Reaktivität eines Nucleophils dar.

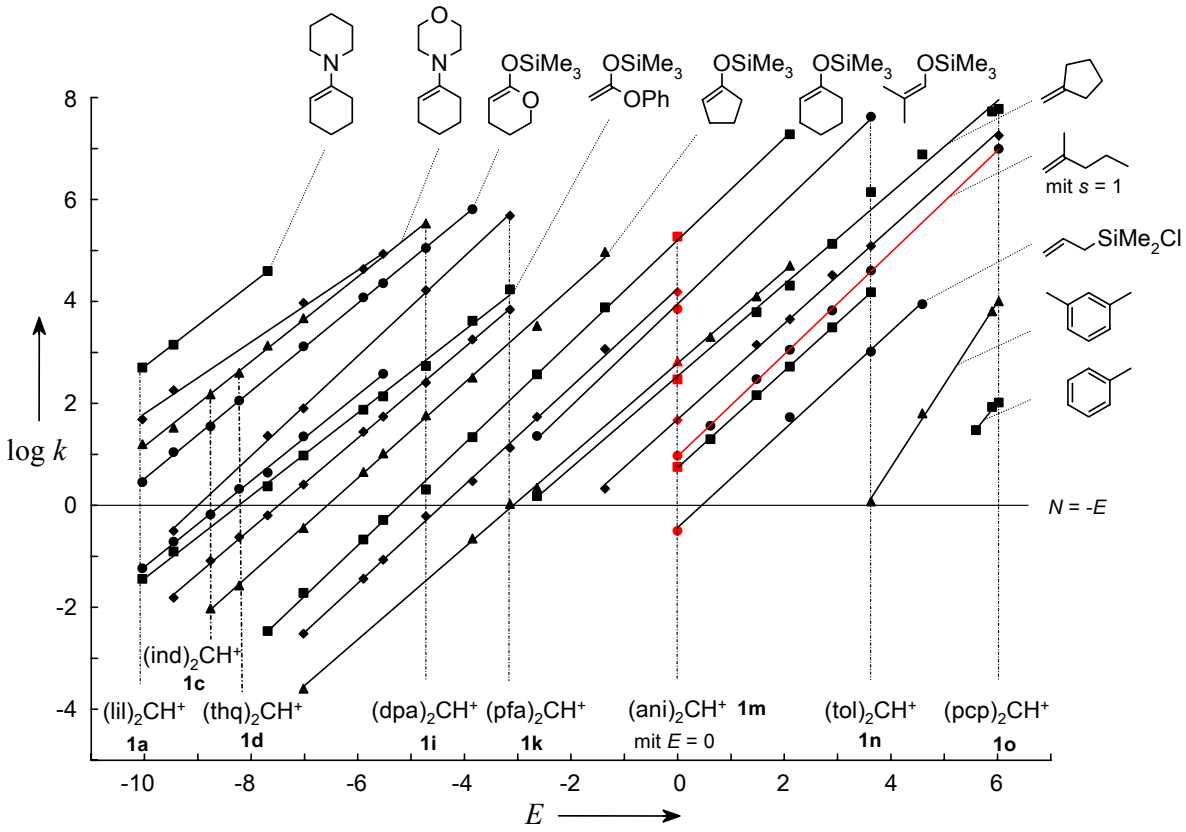


Abbildung 3.2 Auftragung von log k (20 °C) gegen E für die Reaktionen der Benzhydrylkationen **1** mit π-Nucleophilen (Abkürzungen vgl. Tabelle 3.4).

Formt man Gleichung (1.1) zu Gleichung (3.2) um, und trägt (log k)/s gegen N auf, so erhält man die in Abbildung 3.3 gezeigten 23 parallelen Korrelationslinien, die jeweils zu einem Benzhydrylkation gehören.

$$(\log k)/s = E + N \tag{3.2}$$

Wie man Abbildung 3.3 entnehmen kann, liegen die Korrelationsgeraden der in dieser Arbeit synthetisierten Benzhydrylkationen **1c**,**d** gleichmäßig zwischen denen des $(jul)_2CH^+$-Kations **1b** und des $(pyr)_2CH^+$-Kations **1e** (Strukturformel für **1e** nicht gezeigt).

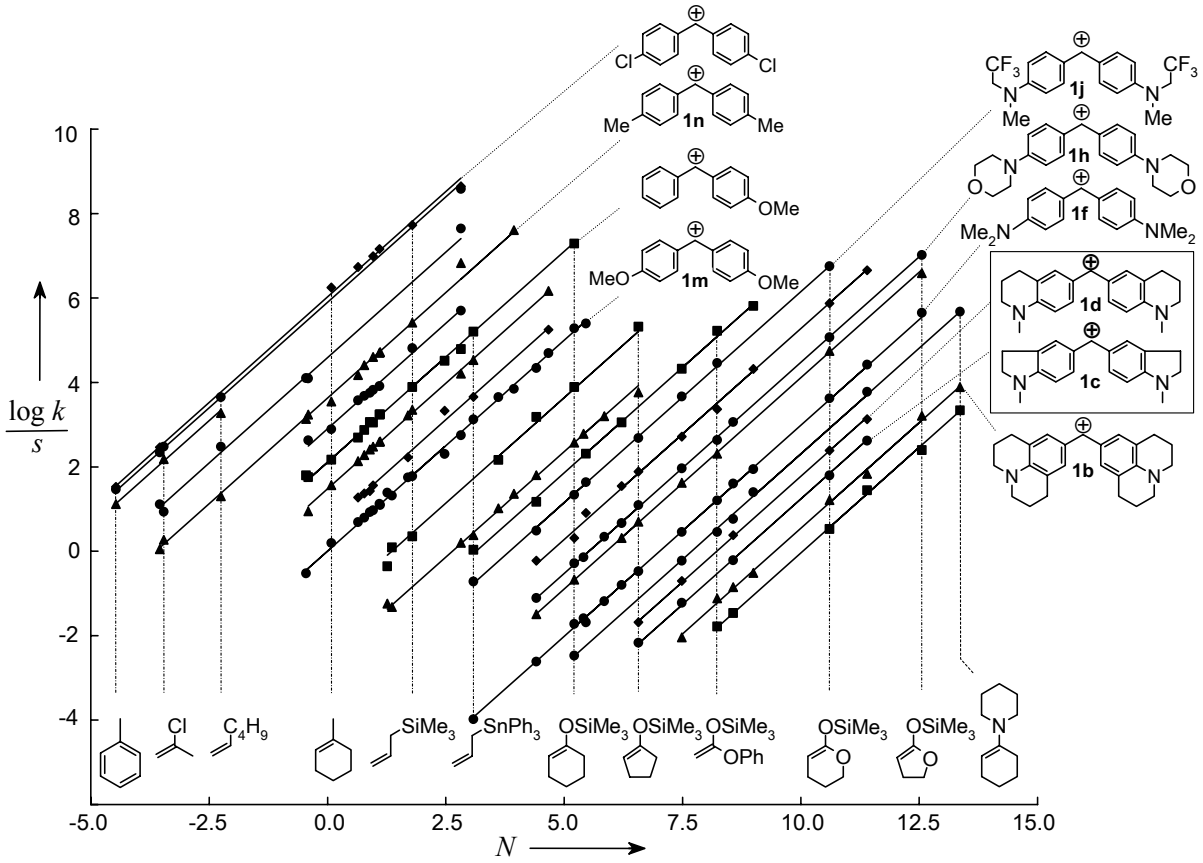


Abbildung 3.3 Auftragung von (log *k*)/*s* gegen *N* für die Reaktionen der Benzhydrylkationen mit π-Nucleophilen.

Aus Abbildung 3.4, in der alle für die Korrelationsanalyse verwendeten Elektrophile und Nucleophile aufgeführt sind, kann man die aus der Korrelationsanalyse erhaltenen *E*-Parameter für **1c**,**d** von -8.76 und -8.22 entnehmen.

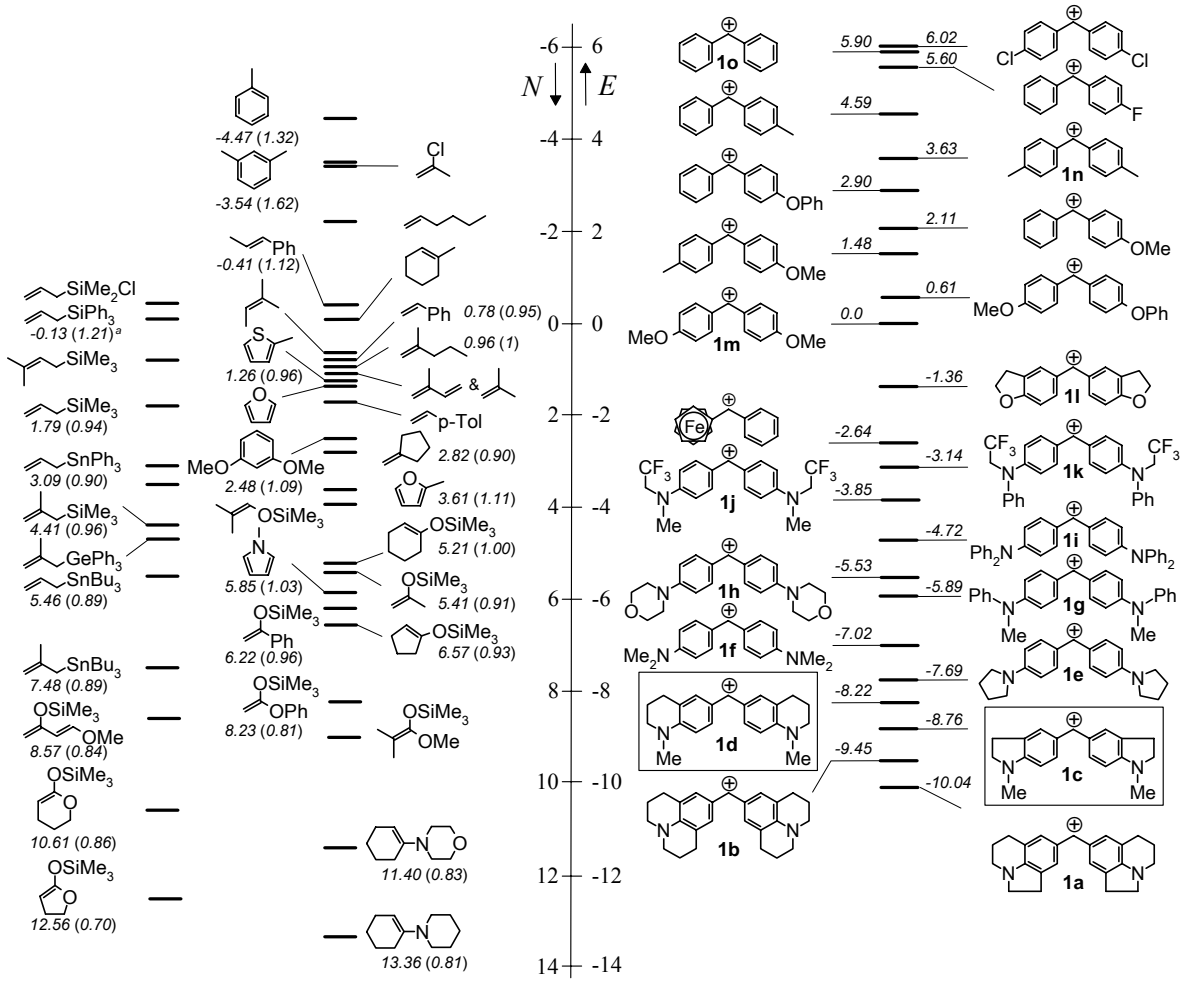


Abbildung 3.4 Zusammenstellung aller für die Korrelationsanalyse benutzter Verbindungen unter Angabe der Reaktivitätsparameter der Referenzverbindungen, die ausschließlich für die Charakterisierung neuer Verbindungen genutzt werden sollten.

3.5.2 Neue Hammett-Parameter

Trägt man Hammetts σ^+-Konstanten[46] gegen die Elektrophilie-Parameter *E* der entsprechenden symmetrisch substituierten Benzhydrylkationen auf, ergibt sich eine gute Korrelation (Abbildung 3.5).

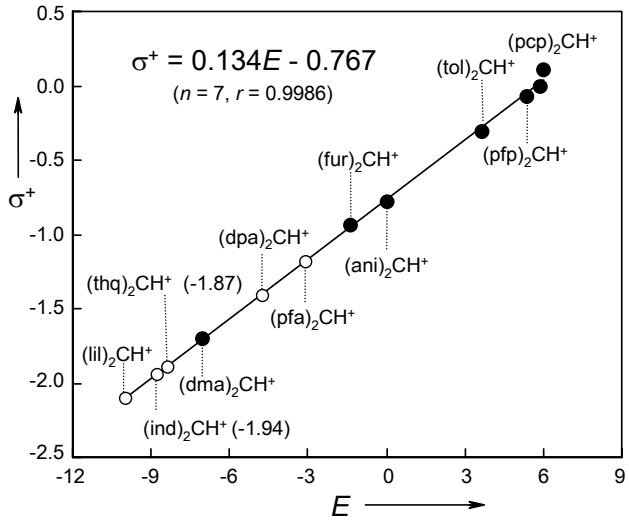


Abbildung 3.5 Korrelation von Hammett's σ^+-Konstanten[46] mit den Elektrophilie-Parametern *E* der entsprechenden symmetrisch substituierten Benzhydrylkationen (ausgefüllte Punke, $n = 7$, $\sigma^+ = 0.134E - 0.767$, $r = 0.9986$). Die σ^+-Werte in Klammern wurden für die in dieser Arbeit untersuchten Kationen **1c**,**d** abgeleitet.

Aus der Korrelation in Abbildung 3.5 lassen sich die bislang unbekannten σ^+-Konstanten der annelierten Stickstoff-Ringe von **1c**,**d** bestimmen (Tabelle 3.5); zum Vergleich ist der Literaturwert für den Dimethylaminosubstituenten mit angegeben.

Tabelle 3.5 Hammett σ^+-Konstanten von Donor-Substituenten.

Ar_2CH^+	Substituent an	σ^+
$(ind)_2CH^+$ (**1c**)		–1.94
$(thq)_2CH^+$ (**1d**)		–1.87
$(dma)_2CH^+$ (**1f**)		–1.70[a]

[a] Aus Lit. [46].

3.6 Schlussfolgerung und Ausblick

Durch die Synthese und Charakterisierung der beiden neuen Benzhydrylkationen **1c** und **1d** ist es gelungen, die Lücke im Reaktivitätsbereich zwischen $(jul)_2CH^+$ **1b** und $(pyr)_2CH^+$ **1e** zu schließen.

Die aus der Korrelationsanalyse erhaltenen *E*-Parameter für 23 Benzhydrylkationen umspannen einen Reaktivitätsbereich von 16 Größenordnungen in *E* und erlauben damit eine einfache Charakterisierung von neuen Nucleophilen mit $-8 < N < 16$. Noch reaktivere Nucleophile mit $N > 16$ lassen sich mit den Benzhydrylkationen nur charakterisieren, wenn ihr *s*-Parameter deutlich kleiner als 1 ist und somit log *k* nicht die Diffusionsgrenze von ca. $(2–4) \times 10^9$ in Dichlormethan erreicht. Um noch stärkere (z.B. Carbanionen) oder auch schwächere Nucleophile wie z.B. nichtaktivierte Arene bzw. chlorierte Alkene zu charakterisieren, ist eine Erweiterung der Referenzskala durch neue Referenzverbindungen nötig.

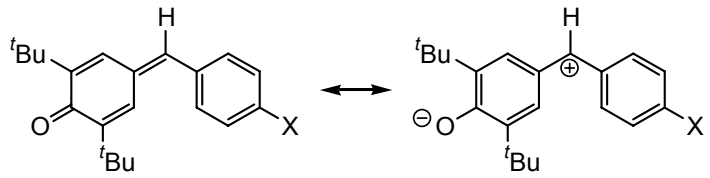
Die Arbeiten von R. Lucius[18] sowie die Resultate im nächsten Kapitel dieser Arbeit zeigen, dass die Erweiterung der Referenzskala hin zu schwächeren Elektrophilen und stabilisierten Carbanionen unproblematisch ist und keine Änderung der in Abbildung 3.4 erhaltenen Reaktivitätsparameter erfordert.

4 Erweiterung der Reaktivitätsskala um stabilisierte Carbanionen

4.1 Einleitung und Aufgabenstellung

Obwohl Gleichung (1.1) zunächst nur auf Reaktionen von kationischen Elektrophilen mit ungeladenen Nucleophilen angewendet worden ist, konnte von R. Lucius bereits im Jahr 2000 gezeigt werden, dass auch die Reaktionen von Carbanionen mit den ungeladenen Chinonmethiden **2** (Schema 4.1) annähernd konstanten Selektivitätsbeziehungen folgen.[18]

Schema 4.1



2

Die Chinonmethide können als unsymmetrische Benzhydrylkationen betrachtet werden, bei denen die Reaktivität durch einen O^- -Substituenten sehr stark vermindert ist (vgl. rechte Resonanzstruktur in Schema 4.1). Sie boten sich deshalb als neue Referenzelektrophile für die Erweiterung der Reaktivitätsskala *jenseits* des bisher schwächsten Referenzelektrophils $(lil_2)CH^+$ **1a** an.

Um eine Reaktivitätsskala zu errichten, welche den gesamten Bereich polarer organischer Reaktivität abdeckt, musste also die Chemie der Carbokationen mit der Chemie der Carbanionen verknüpft werden.[47,48] Die in Kapitel 3 beschriebene Erweiterung der Referenzskala bis hin zum schwächsten kationischen Elektrophil $(lil_2)CH^+$ **1a** in Verbindung mit der Stopped-Flow-Technologie zur Messung schneller Reaktionen ermöglichte es R. Lucius gegen Ende seiner Dissertation, die Reaktionen der Benzhydrylkationen **1a**–**f** mit den Carbanionen **3a**–**h** in DMSO zu studieren.[49] Aus einer Korrelationsanalyse, bei der die Reaktivitätsparameter der Benzhydrylkationen **1a**–**f** konstant gehalten wurden, konnte R. Lucius *E*-Parameter für die Chinonmethide **2a**–**d** (Strukturen siehe Abbildung 4.1), sowie *N*- und *s*-Parameter für die Carbanionen **3a**–**h** (Strukturen siehe Tabelle 4.3) berechnen.

Aus der Auftragung von (log *k*)/*s* gegen *N* für den Bereich der wenig reaktiven Elektrophile in Abbildung 4.1 kann man allerdings entnehmen, dass zwischen dem schwächsten kationischen Elektrophil $(lil)_2CH^+$ **1a** und dem reaktivsten von R. Lucius studierten Chinonmethid 2,6-Di-*tert*-butyl-4-(4-methylbenzyliden)cyclohexa-2,5-dienon (**2d**) eine große Reaktivitätslücke klaffte. Dies verringerte die Zuverlässigkeit der durch die Korrelationsanalyse erhaltenen *E*-, *N*- und *s*-Parameter der Chinonmethide **2a**–**d** und Carbanionen **3a**–**h**, da kleine Fehler im Steigungsparameter *s* der Carbanionen große Änderungen der Reaktivitätsparameter nach sich ziehen. Die von R. Lucius erhaltenen Werte konnten deshalb noch nicht als gesichert angesehen werden.

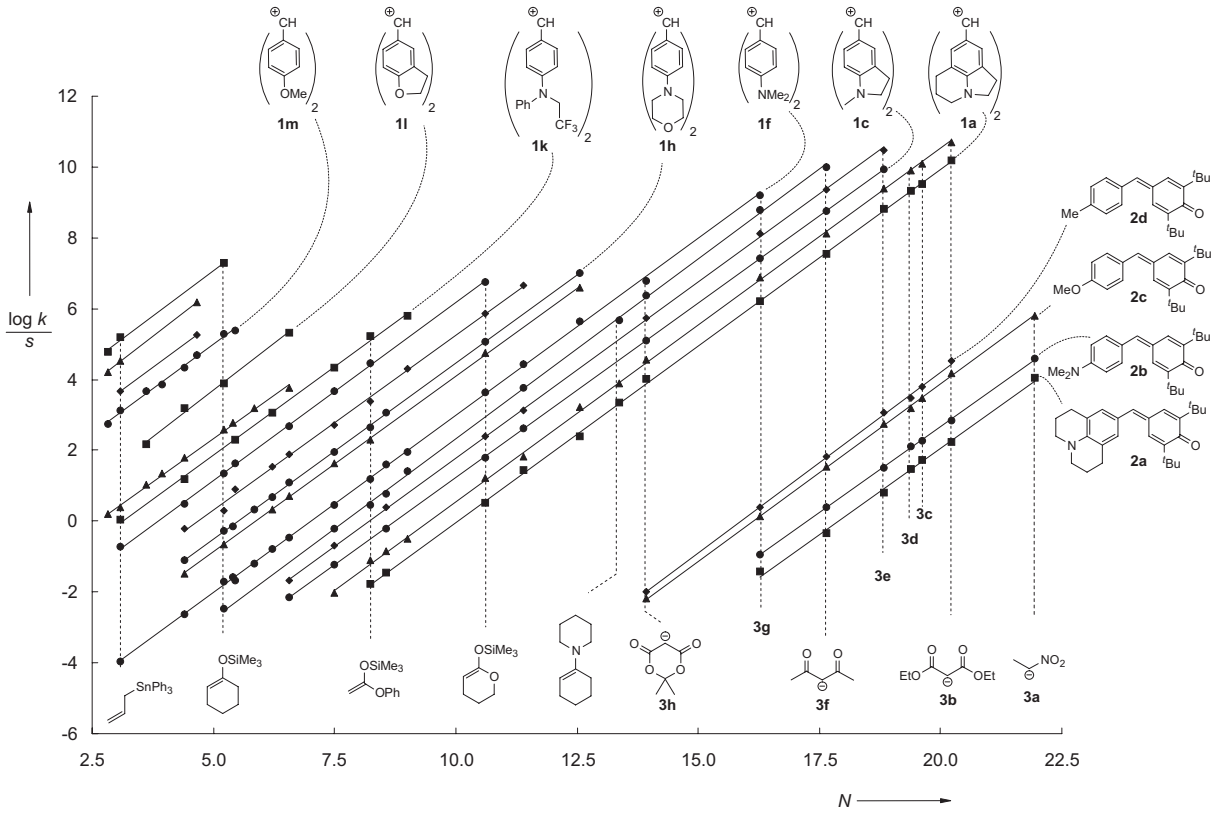


Abbildung 4.1 Auftragung von (log *k*)/*s* gegen den Nucleophilieparameter *N* für die Reaktionen von ungeladenen und geladenen Nucleophilen mit Benzhydrylkationen **1** und Chinonmethiden **2** aus Lit. [50].

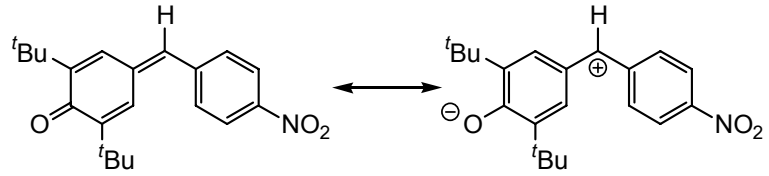
Um die Zuverlässigkeit der von R. Lucius bestimmten Reaktivitätsparameter für die Chinonmethide **2** und Carbanionen **3** zu erhöhen, sollte im Rahmen dieser Arbeit die große Reaktivitätslücke zwischen dem schwächsten kationischen Elektrophil **1a** und dem reaktivsten Chinonmethid **2d** geschlossen werden. Dies umfasste die Auswahl, Synthese und kinetische Vermessung geeigneter Elektrophile, um abschließend abgesicherte *E*-, *N*- und *s*-Parameter für die Chinonmethide **2a**–**d** sowie die Carbanionen **3a**–**h** zu erhalten.

4.2 Auswahl und Synthese geeigneter Chinonmethide

4.2.1 Auswahl geeigneter Elektrophile

Die Synthese von weniger reaktiven Benzhydrylium-Ionen als $(lil)_2CH^+$ **1a** mit E = -10.04 war in unserer Arbeitsgruppe bereits erfolglos versucht worden.[51] Deshalb erschien die Synthese stärker elektrophiler Chinonmethide als das 2,6-Di-*tert*-butyl-4-(4-methylbenzyliden)cyclohexa-2,5-dienon (**2d**) erfolgversprechender zu sein. Untersuchungen von T. Ruppert[52] hatten gezeigt, dass der Ersatz der Methylgruppe von **2d** gegen die stark elektronenziehende Nitrogruppe im 2,6-Di-*tert*-butyl-4-(4-nitrobenzyliden)cyclohexa-2,5-dienon (**2e** in Schema 4.2) die Elektrophilie bei der Reaktion mit Aminen nur unwesentlich um ca. Faktor zwei steigerte. Anders als bei den Benzhydrylkationen **1** lässt sich die Reaktivität der Chinonmethide **2** demzufolge durch die Einführung elektronenziehender Substituenten am Phenylsubstituenten kaum erhöhen. Dies kann auf die große Bedeutung der in Schema 4.2 links gezeigten chinoiden Resonanzstruktur zurückgeführt werden.

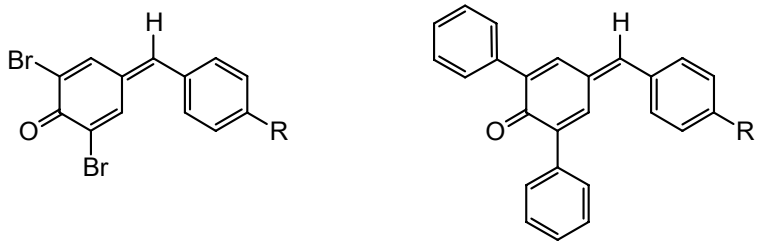
Schema 4.2 Ausgewählte Resonanzstrukturen von 2,6-Di-*tert*-butyl-4-(4-nitrobenzyliden)-cyclohexa-2,5-dienon (**2e**).



2e

Eine deutliche Erhöhung der Reaktivität der von R. Lucius untersuchten Chinonmethide **2a**–**d** sollte dagegen durch die Substitution der elektronenschiebenden *tert*-Butylgruppen gegen elektronenziehende Substituenten möglich sein. Um weiterhin eine starke Abschirmung der Carbonylgruppe in den resultierenden Chinonmethiden zu gewährleisten, bieten sich Brom oder Phenyl als sterisch anspruchsvolle Substituenten mit -I-Effekt an (Schema 4.3). Durch diese Substituenten sollte ein Angriff von Nucleophilen an den elektrophilen Carbonylkohlenstoff der Chinonmethide weiterhin ausgeschlossen werden.

Schema 4.3 Ausgewählte Zielverbindungen.



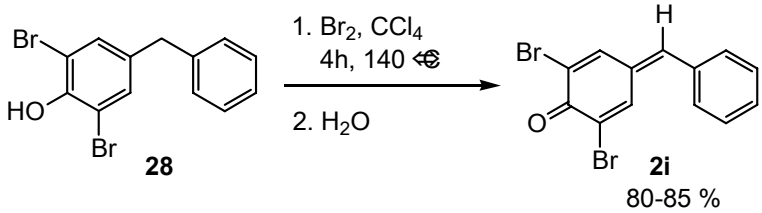
R = NMe_2, OMe, Me, H

Durch die Einführung verschiedener Substituenten R sollte sich die Reaktivität der neuen Chinonmethide um mehrere Größenordnungen in *E* variieren lassen, um die Reaktivitätslücke zwischen **1a** und **2d** mit unterschiedlich reaktiven Chinonmethiden schließen zu können.

4.2.2 Synthese der Chinonmethide

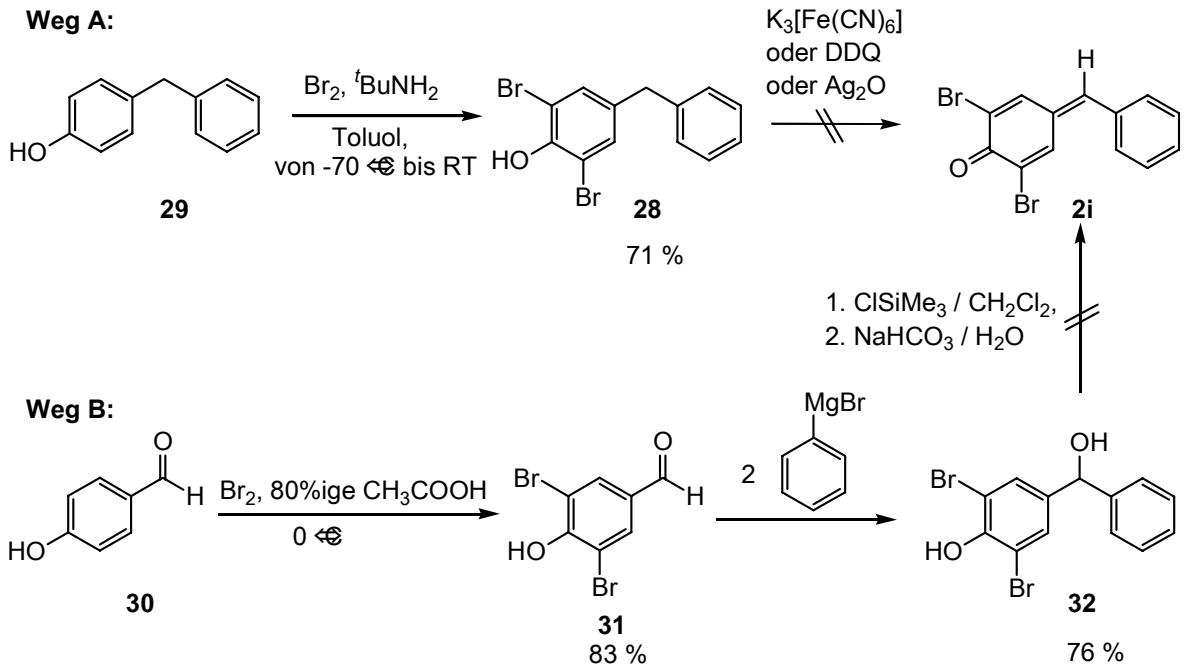
Zunächst wurde die Synthese der bromsubstituierten Chinonmethide aus Schema 4.3 versucht, da der Vertreter mit R = H bereits 1904 von Zincke und Walter beschrieben wurde (Schema 4.4).[53] Die Autoren erhielten das 2,6-Dibrom-4-benzylidencyclohexa-2,5-dienon (**2i**), indem sie zunächst ein Äquivalent Brom mit einem Äquivalent 2,6-Dibrom-4-benzylphenol (**28**) in 5 bis 6 Äquivalenten Tetrachlorkohlenstoff in einem Bombenrohr vier Stunden auf 140 °C erhitzten. Nach anschließendem Ausschütteln mit Wasser fiel **2i** in Form eines intensiv gelben Niederschlages in 80–85 %iger Ausbeute an.

Schema 4.4 Synthese von **2i** nach Zincke und Walter.[53]



Aufgrund der drastischen Reaktionsbedingungen und der verwendeten giftigen Chemikalien wurde diese Darstellungsmethode jedoch verworfen und die in Schema 4.5 dargestellte Syntheseroute für **2i** ausgearbeitet.

Schema 4.5 Versuchte Synthesewege für **2i**.

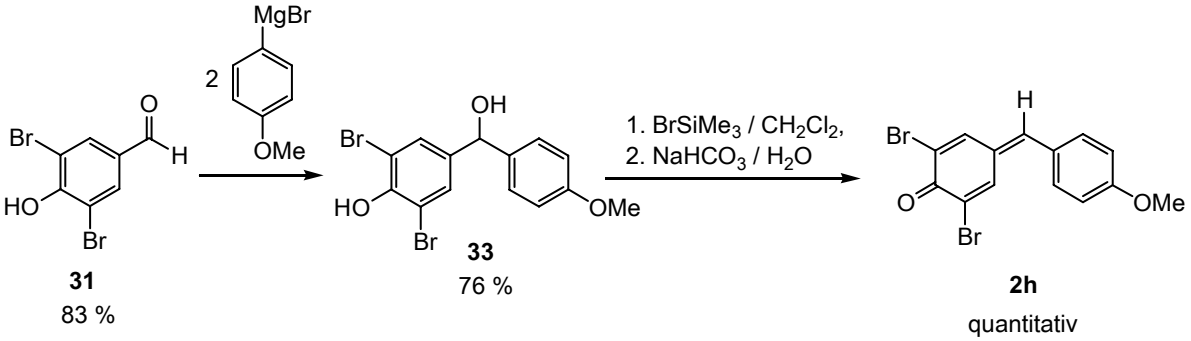


Bei der Syntheseroute A in Schema 4.5 wurde kommerziell erhältliches *para*-Benzylphenol (**29**) analog einer Vorschrift von Pearson, Wysong und Breder[54] zum 2,6-Dibrom-4-benzylphenol (**28**) umgesetzt. Die anschließende Oxidation mit DDQ, $[K_3Fe(CN)_6]$ oder Ag_2O, wie sie in der Literatur bereits zur Darstellung anderer Chinonmethide beschrieben wurde,[55] gelang jedoch nicht.

Alternativ wurde deshalb nach Weg B (Schema 4.5) kommerziell erhältlicher 4-Hydroxybenzaldehyd (**30**) zum 2,6-Dibrom-4-hydroxy-benzaldehyd (**31**) bromiert und mit Phenylmagnesiumbromid zum [(3,5-Dibrom-4-hydroxyphenyl)phenyl]methanol (**32**) umgesetzt. Die in der Literatur beschriebenen Methoden zur Darstellung von Chinonmethiden aus *para*-Hydroxybenzylalkoholen mittels Chlortrimethylsilan[56] oder Bromtrimethylsilan[57] und anschließender Behandlung mit Base (wässriger Natriumhydrogencarbonatlösung oder Triethylamin in Diethylether) führten jedoch ebenfalls zu keinem Erfolg. Man beobachtete aber, dass sich die organische Phase nach dem Schütteln mit wässriger Natriumhydrogencarbonatlösung für kurze Zeit gelb färbte, was die Bildung von **2i** vermuten ließ. Dieses schien dann rasch mit Wasser zu reagieren, was auf eine hohe Reaktivität von **2i** gegenüber Wasser hindeutet. Aufgrund des relativ geringen *N*-Parameters von 5.11 für Wasser[58] lässt dies einen unerwünscht hohen *E*-Parameter für **2i** deutlich größer als -10 vermuten.

Die Synthese von **2i** wurde deshalb nicht weiter verfolgt und stattdessen versucht, das durch eine Methoxygruppe stärker stabilisierte 2,6-Dibrom-4-(4-methoxybenzyliden)cyclohexa-2,5-dienon (**2h**) zu synthetisieren (Schema 4.6). Dazu wurde zunächst nach der obigen Vorschrift erhaltener 3,5-Dibrom-4-hydroxybenzaldehyd (**31**) in einer Grignard-Reaktion mit 4-Methoxyphenylmagnesiumbromid zum [(3,5-Dibrom-4-hydroxyphenyl)(4-methoxyphenyl)]-methanol (**33**) umgesetzt. Die anschließende Eliminierung zum Chinonmethid **2h** mit $ClSiMe_3$ nach Utley et al.[56] gelang jedoch ebenso wenig wie im Fall von **2i**. Der isolierte gelbe Feststoff bestand laut ^{1}H-NMR aus einer Vielzahl von Verbindungen. Erst die Verwendung des reaktiveren $BrSiMe_3$ in Verbindung mit wässriger Natriumhydrogen-carbonatlösung nach der Vorschrift von G. Brunow et al.[57] führte schließlich zur quantitativen Bildung von **2h**.

Schema 4.6 Synthese von **2h.**



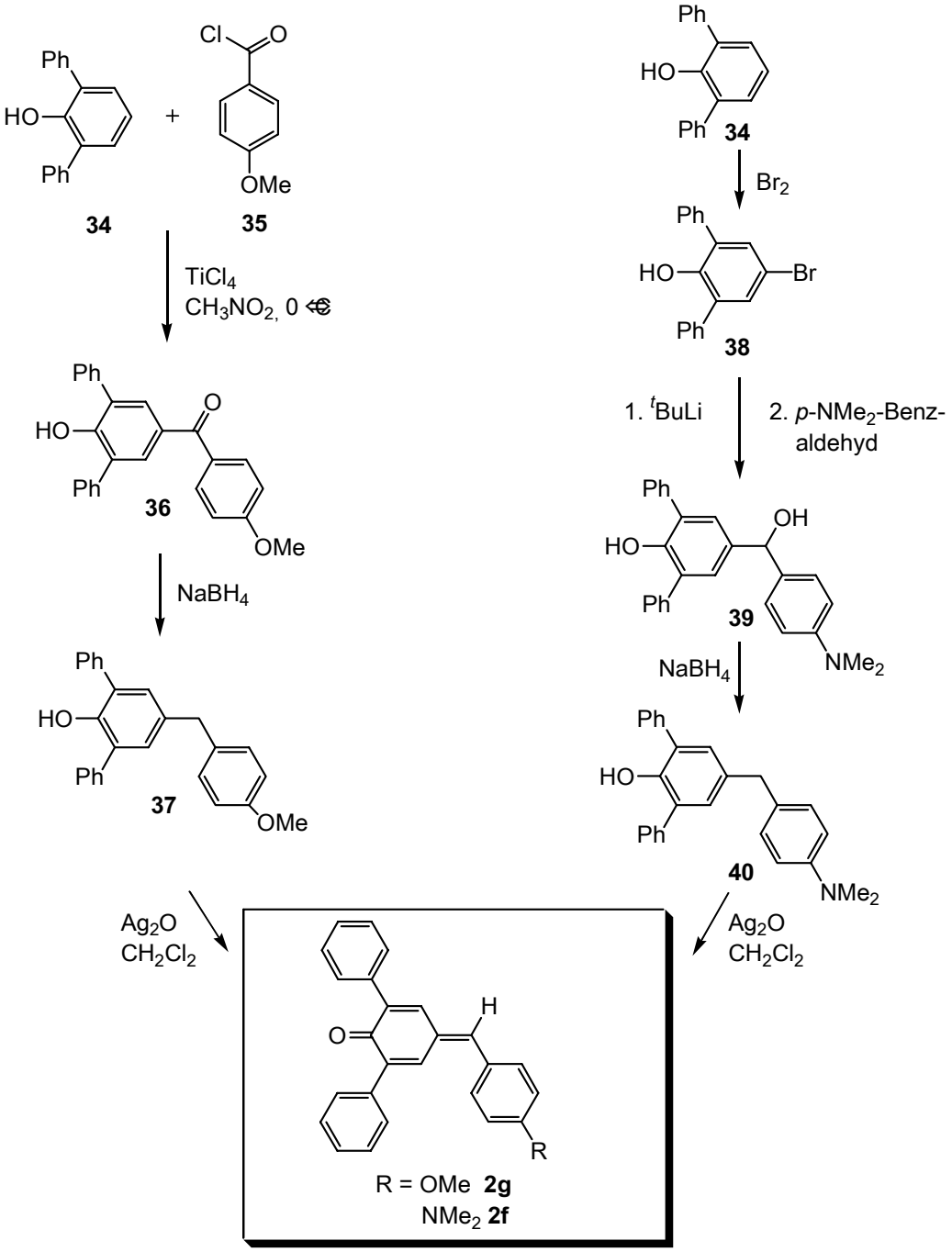
Das isolierte orange Rohprodukt von **2h**, welches noch geringe Verunreinigungen an Bistrimethylsilylether und weiteren nicht identifizierten Siloxy-Verbindungen enthielt, ließ sich aufgrund seiner geringen Stabilität nicht durch Umkristallisation reinigen. Auch die säulenchromatografische Aufreinigung an Kieselgel oder neutralem Aluminiumoxid führte zur quantitativen Zersetzung oder Bildung des korrespondierenden Benzhydrols. Die geringe Stabilität von **2h** äußert sich auch durch die Zersetzung bei Raumtemperatur innerhalb von 24 Stunden unter Argonatmosphäre, während es bei -35 °C einige Tage bis Wochen ohne wesentliche Zersetzung lagerbar war. Die Zersetzung beruhte vermutlich auf der Polymerisation des Chinonmethids über den chinoiden Sauerstoff, welche durch die Brom-substituenten nicht ausreichend verhindert wird. Für kinetische und präparative Untersuchungen sollte **2h** demzufolge immer frisch dargestellt werden. Die von Zincke und Walter 1904 beobachtete relativ langsame Zersetzung des noch wesentlich reaktiveren Chinonmethids **2i** erscheint aufgrund meiner Beobachtungen unverständlich.

Kinetische Messungen (vgl. Kapitel 4.4.1) ergaben für **2h** einen Elektrophilieparameter von -8.63. Die Untersuchungen von R. Lucius hatten bereits gezeigt, dass bei den von ihm studierten Chinonmethiden der Ersatz eines Anisylrestes in **2c** gegen den zweitstärksten in der Gruppe von Mayr bekannten Donorsubstituenten Julolidyl in **2a** nur eine Stabilisierung von ca. zwei Größenordnungen im Elektrophilieparameter *E* bewirkte. Der Ersatz des Anisylrestes in **2h** gegen einen Julolidyl-Rest würde somit zu einem Chinonmethid mit einem geschätzten *E*-Parameter von ca. -10.6 verglichen mit –8.63 für **2h** führen. Dies würde im Vergleich zum $(lil)_2CH^+$-Kation **1a** mit E = -10.04 keinen großen Fortschritt auf dem Weg zu weniger reaktiven Elektrophilen darstellen, sodass keine weiteren Synthesen von Chinonmethiden mit zur Hydroxygruppe *ortho*-ständigen Bromatomen unternommen wurden.

Erfolgversprechender erschien stattdessen die Synthese von Chinonmethiden mit zur Hydroxygruppe *ortho*-ständigen Phenylgruppen (vgl. Schema 4.3), die von G. Remennikov ausgearbeitet wurde (Schema 4.7). 2,6-Diphenyl-4-(4-methoxybenzyliden)cyclohexa-2,5-dienon (**2g**) wurde ausgehend von kommerziell erhältlichem 2,6-Diphenylphenol (**34**) in drei Stufen synthetisiert. Im ersten Schritt wurde **34** mit 4-Methoxybenzoylchlorid (**35**) am phenolischen Sauerstoff acyliert und in situ durch eine Titantetrachlorid-katalysierte Fries-Umlagerung in das [(2,6-Diphenyl)-4-(4-methoxybenzoyl)]phenol (**36**) umgelagert. Nach Reduktion mit Natriumborhydrid zum [(2,6-Diphenyl)-4-(4-methoxybenzyl)]phenol (**37**) erhielt Remennikov durch Oxidation mit Silber(I)oxid in Dichlormethan oder Chloroform **2g** in Form eines gelben Feststoffes.

2,6-Diphenyl-4-(4-dimethylaminobenzyliden)cyclohexa-2,5-dienon (**2f**) wurde von G. Remennikov in einer vierstufigen Synthese ausgehend von 2,6-Diphenylphenol (**34**) erhalten. Da die bei der Synthese von **2g** verwendete Fries-Verschiebung nicht gelang, wurde nach Bromierung zum 4-Brom-2,6-diphenylphenol (**38**) und Halogen-Metall-Austausch mit *tert*-Butyllithium an *para*-Dimethylaminobenzaldehyd addiert und das [(3,5-Diphenyl-4-hydroxy-phenyl)-(4-dimethylaminophenyl)]methanol (**39**) erhalten. Dieses wurde mit Natriumbor-hydrid zum [(2,6-Diphenyl)-4-(4-dimethylaminobenzyl)]phenol (**40**) reduziert, aus dem durch Oxidation mit Silber(I)oxid **2f** in Form eines roten Feststoffes erhalten wurde.

Schema 4.7 Synthesen von **2g** und **2f** von G. Remennikov.

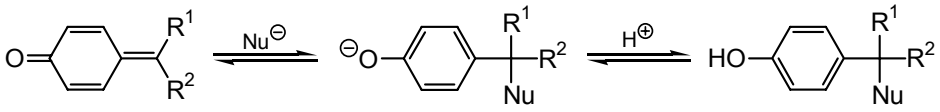


4.3 Reaktionen der Chinonmethide

4.3.1 Mechanismus der Additionsreaktion

Von Chinonmethiden ist bekannt, dass sie mit Nucleophilen unter 1,6-Addition reagieren (Schema 4.8).[52,59,60]

Schema 4.8

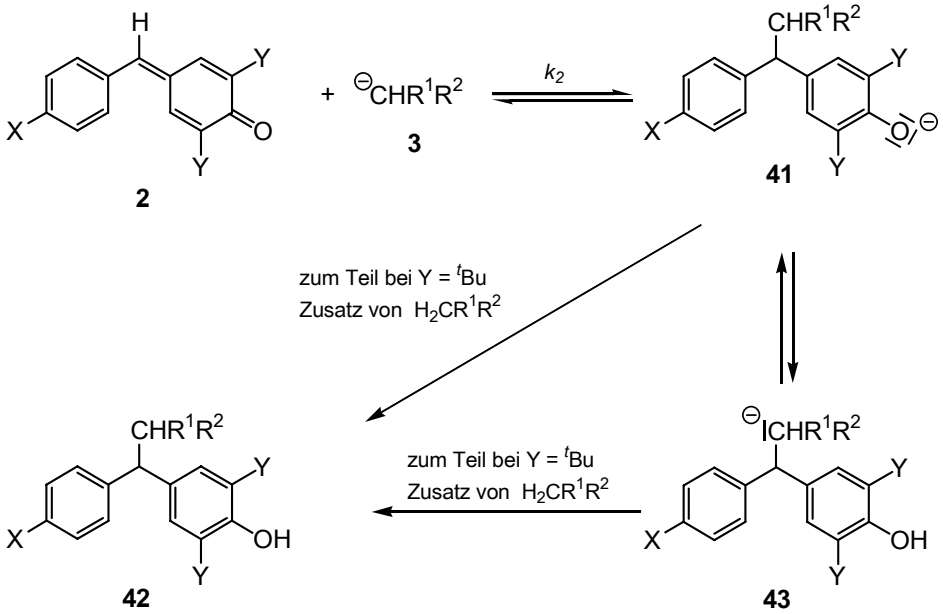


2

Das Nucleophil addiert sich dabei an den benzylischen Kohlenstoff unter Ausbildung eines Phenolat-Ions, welches anschließend mit einem Elektrophil abgefangen werden kann. Im Allgemeinen erfolgt dabei eine Protonierung zum entsprechenden Phenol. Die beiden Reaktionsschritte der 1,6-Addition können dabei prinzipiell reversibel verlaufen.[61]

Aufgrund der Beobachtung von R. Lucius[50] kann für die Addition der Chinonmethide **2a**–**d** mit Y = *tert*-Butyl an Carbanionen **3** der in Schema 4.9 skizzierte Reaktionsverlauf für die Additionsreaktion angenommen werden.

Schema 4.9 Reaktionen der Chinonmethide **2a**–**h** mit Carbanionen **3**.



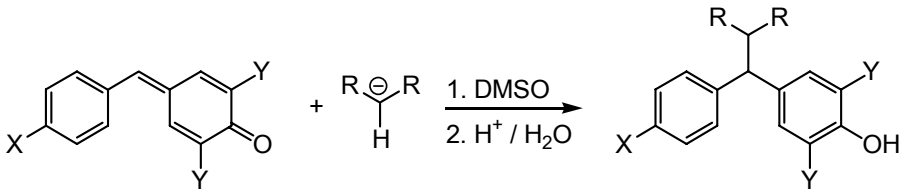
R. Lucius[50] fand, dass das Carbanion **3** in einem ersten reversiblen Additionsschritt das Chinonmethid **2** unter Bildung eines Phenolat-Ions **41** angreift. Dieses primär gebildete Phenolat-Ion **41** steht in einem Protonenübertragungsgleichgewicht mit einem neuen tertiären Carbanion **43**. Um bei den am wenigsten reaktiven Carbanionen in den kinetischen Experimenten vollständigen Umsatz zu erreichen, musste zum Teil die zum Carbanion korrespondierende Säure zugesetzt werden, die die primären Additionsprodukte **41** oder **43** in die vollständig protonierte Form **42** überführte.

Da bei den in dieser Arbeit untersuchten Chinonmethiden **2f**–**h** nur die nicht unmittelbar am Reaktionszentrum befindlichen Substituenten Y variiert wurden, wurde auch für Addition der Carbanionen **3** an die Chinonmethide **2f**–**h** mit Y = Br, Ph ein analoger Reaktionsmechanismus angenommen. Die in Kapitel 4.4.1.3 beschriebenen Beobachtungen bei den Reaktionen des Chinonmethids **2g** stützen diese Annahme. Die Additionsreaktionen der Carbanionen **3** an die in dieser Arbeit untersuchten Chinonmethide **2f**–**h** verliefen stets quantitativ unter Bildung der Additionsprodukte **41** oder **43**. Der Zusatz der zum Anion korrespondierenden CH-Säure war somit nicht notwendig.

4.3.2 Produkte der Umsetzungen mit Carbanionen

R. Lucius fand bei den Umsetzungen der Chinonmethide **2a**–**d** mit den Kalium- oder Tetrabutylammoniumsalzen der Carbanionen **3a**–**h** in DMSO nach wässriger Aufarbeitung ausschließlich Phenole als Reaktionsprodukte (Schema 4.10),[50] ebenso wie G. Remennikov bei den Umsetzungen der Chinonmethide **2f**,**g** mit den Kaliumsalzen der Carbanionen **3b,c**,**h**.[62]

Schema 4.10

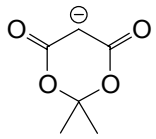
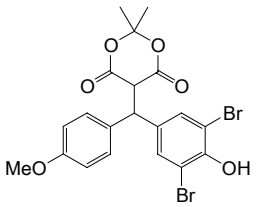
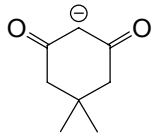
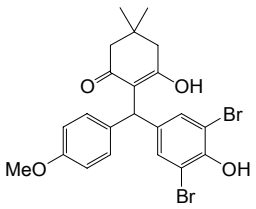
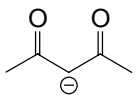
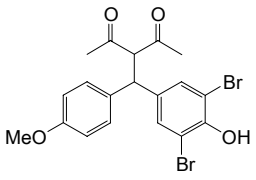


2a–d (Y = ^{t}Bu)
2f,g (Y = Ph)

3

Auch die in dieser Arbeit untersuchten Additionen der Carbanionen **3f**,**g**,**h** an das jeweils in situ dargestellte Chinonmethid **2h** lieferten nach wässriger Aufarbeitung nur die Phenole als Reaktionsprodukte (Tabelle 4.1). Die mäßigen Ausbeuten sind eine Folge der in keinem Fall optimierten Aufarbeitung.

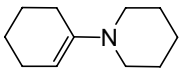
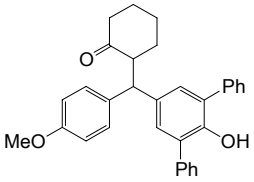
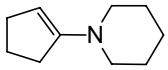
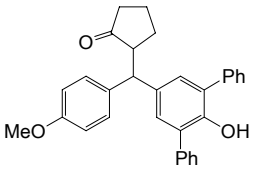
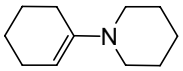
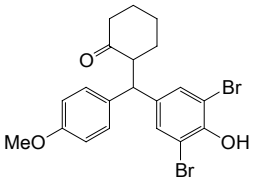
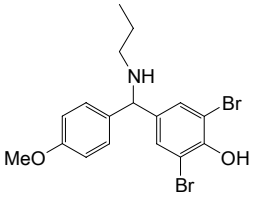
Tabelle 4.1 Produkte der Reaktionen von 2,6-Dibrom-4-(4-methoxybenzyliden)cyclohexa-2,5-dienon (**2h**) mit den Carbanionen **3f**,**g**,**h** in DMSO.

Nucleophil	Elektrophil	Produkt	Nr.	Ausbeute
 **3h**-K	**2h**		**44**	25 %
 **3g**-K	**2h**		**45**	46 %
 **3f**-K	**2h**		**46**	48 %

4.3.3 Produkte der Umsetzungen mit Neutralnucleophilen

Begleitend zu den kinetischen Untersuchungen wurden auch präparative Studien der Reaktionen von **2g**,**h** mit den Neutralnucleophilen 1-(*N*-Piperidino)cyclohexen (**47**), 1-(*N*-Piperidino)cyclopenten (**48**) und *n*-Propylamin (**49**) durchgeführt. Im Fall der Enamine erhielt man nach saurer Hydrolyse des primär entstehenden Iminiumions die Additionsprodukte **50**–**52** (Tabelle 4.2). Da die NMR-Spektren der Rohprodukte nur minimale Verunreinigungen im ^{1}H-NMR-Spektrum zeigten, wurde auf eine Optimierung der Ausbeute verzichtet.

Tabelle 4.2 Produkte der Reaktionen der Chinonmethide **2g**,**h** mit den Enaminen **47** und **48** sowie mit *n*-Propylamin (**49**) in wasserfreiem Dichlormethan nach Aufarbeitung mit verdünnter Mineralsäure.

Nucleophil	Elektrophil	Produkt	Nr.	Ausbeute
 **47**	**2g**		**50**	24 %
 **48**	**2g**		**51**	64 %
 **47**	**2h**		**52**	63 %
n-Propylamin (**49**)	**2h**		**53**	89 %

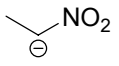
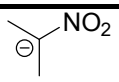
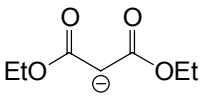
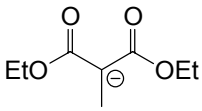
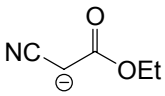
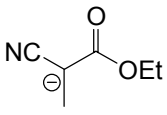
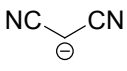
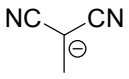
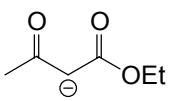
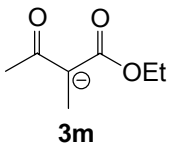
4.4 Kinetische Verfolgung der Reaktionen

4.4.1 Reaktionen der Chinonmethide 2f–h mit Carbanionen

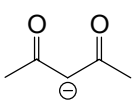
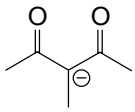
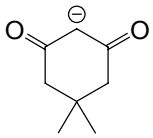
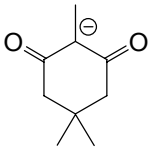
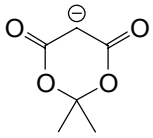
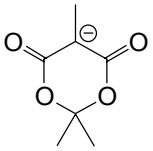
4.4.1.1 Auswahl der für die kinetischen Messungen verwendeten Carbanionen

Für die kinetischen Untersuchungen der Reaktionen der Chinonmethide **2f**–**h** wurden die Carbanionen **3a**–**h** (linke Spalte aus Tabelle 4.3) ausgewählt, da die Geschwindigkeit ihrer Additionsreaktionen sowohl an die Chinonmethide **2a**–**d** als auch an die reaktiven Benzhydrylkationen **1** von R. Lucius bereits studiert worden sind.[49,50] Die in der rechten Spalte aufgeführten tertiären Carbanionen **3i**–**p** dienen zum Vergleich, um die in Kapitel 4.4.1.3 beschriebenen ungewöhnlichen Absorptions-Zeit-Verläufe bei den Reaktionen von **2g** nachvollziehen zu können.

Tabelle 4.3 Ausgewählte sekundäre und tertiäre Carbanionen und pK_S-Werte der jeweiligen korrespondierenden Säuren in DMSO.[63,64]

Carbanion	pK_S (DMSO)	Carbanion	pK_S (DMSO)
 **3a**	16.7	 **3i**	16.9
 **3b**	16.38	 **3j**	18.04
 **3c**	13.1	 **3k**	nicht bekannt ca. 14.6[a]
 **3d**	11.08	 **3l**	12.44
 **3e**	14.2	 **3m**	15.64

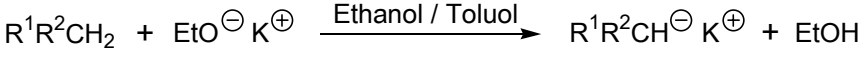
Fortsetzung von Tabelle 4.3

 **3f**	13.33	 **3n**	15.05
 **3g**	11.16	 **3o**	11.33
 **3h**	7.32	 **3p**	7.42

[a] Aus dem pK_S-Wert für **3c** durch Addition von 1.5 pK_S-Einheiten abgeschätzt, was in etwa ΔpK_S bei Einführung einer Methylgruppe in **3b**,**d** entspricht.

Die Kaliumsalze **3a**–**h** wurden analog einem von Arnett et al.[65] beschriebenen Verfahren aus den CH-aziden Verbindungen **3**-H unter Verwendung einer frisch bereiteten Kaliumethanolatlösung (**54**) dargestellt (Schema 4.11). In Abwandlung der Vorschrift wurde als Lösungsmittel keine Mischung von Methanol und Benzol, sondern eine Mischung von Ethanol und Toluol eingesetzt,[50] um eine eventuelle Umesterung der eingesetzten Ethylester zu vermeiden.

Schema 4.11



4.4.1.2 Messmethode

Bei den Reaktionen der Carbanionen **3** mit den Chinonmethiden **2a**–**d** zeigten die primären Reaktionsprodukte im UV-Vis-Spektrum im Allgemeinen eine deutlich kürzerwellige Absorption als die Chinonmethide, sodass die Reaktionen photometrisch verfolgt werden konnten. Während dies auch auf die Reaktionen der Chinonmethide **2f** und **2h** zutraf, galt dies nicht in allen Fällen für die Reaktionen von **2g**. Auf die Lösung dieses Problems wird im Folgenden noch genauer eingegangen.

Für die langsameren Reaktionen der Carbanionen **3** mit den Chinonmethiden **2f**,**g** in DMSO wurden die zeitlichen Änderungen der UV-Absorptionen im Bereich von λ = 200 bis 600 nm mit einem Diodenarray-Spektrometer und einer Tauchsonde mit Lichtleiteroptik bestimmt. Bei den schnelleren Reaktionen von **2f**,**g** wurde ein Stopped-flow-Messsystem eingesetzt, bei dem die zeitliche Änderung der UV-Absorption bei einer Wellenlänge mit einem Photomultiplier erfasst wurde. Die Reaktionen des Chinonmethids **2h** mit den Carbanionen **3a**–**h** verliefen so schnell, dass auch mit dem Stopped-flow-Messsystem nur die Reaktionen mit den am wenigsten reaktiven Carbanionen **3f**,**g**,**h** verfolgt werden konnten.

4.4.1.3 Absorptions-Zeit-Verlauf

Bei den Messungen wurde zunächst eine Lösung des jeweiligen Chinonmethids **2** in DMSO mit einer Konzentration von 10^{-4}–10^{-5} mol L^{-1} vorgelegt und nach der Zugabe von 5 bis 50 Äquivalenten der Kaliumsalze der Carbanionen die zeitliche Änderung der UV-Absorption der Chinonmethide am jeweiligen Absorptionsmaximum verfolgt. Zum Teil wurden noch 1.01 bis 1.15 Äquivalente 18-Krone-6 zugesetzt, um eine vollständige Dissoziation der Kaliumsalze in Lösung zu gewährleisten.

Um zu überprüfen, ob innerhalb des betrachteten Konzentrationsbereiches der durch das Lambert-Beersche-Gesetz geforderte lineare Zusammenhang zwischen Absorption und Konzentration der Chinonmethide erfüllt ist, wurde für die Chinonmethide **2f**–**h** die Absorption am jeweiligen Absorptionsmaximum als Funktion der Konzentration bestimmt. Für alle untersuchten Chinonmethide wird innerhalb des für die kinetischen Untersuchungen verwendeten Konzentrationsbereichs die Proportionalität sehr gut erfüllt. Bei den kinetischen Untersuchungen konnte somit auf die Aufnahme einer Eichkurve vor jeder Messung

verzichtet werden, und es wurde bei allen Auswertungen ein proportionaler Zusammenhang zwischen Absorption und Konzentration angenommen.

Für die Reaktionen der Carbanionen **3b**–**h** mit dem Chinonmethid **2f** und die Reaktionen der Carbanionen **3f**,**g**,**h** mit dem Chinonmethid **2h** wurde eine einfache exponentielle Abnahme der Absorption mit einer vernachlässigbar kleinen Endabsorption beobachtet. In Abbildung 4.2 ist dies exemplarisch für die Reaktion des Chinonmethids **2f** mit dem Kaliumsalz der Meldrumsäure (**3h**-K) dargestellt.

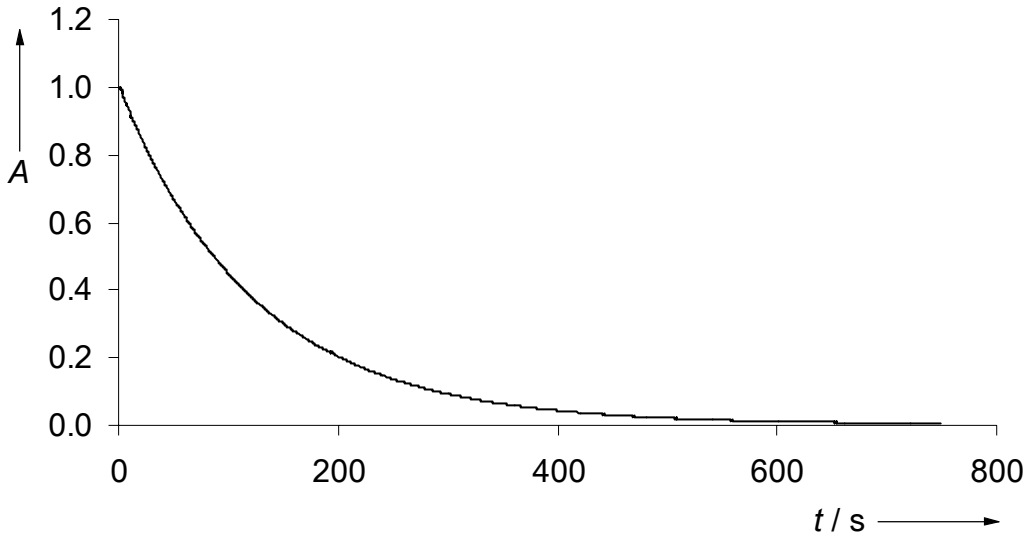


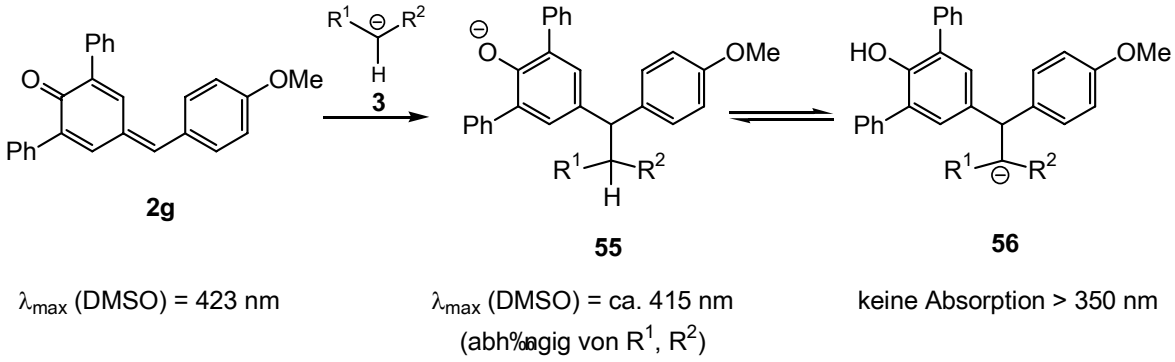
Abbildung 4.2 Absorptions-Zeit-Verlauf für die Reaktion von **2f** (7.32×10^{-5} mol L^{-1}) mit dem Kaliumsalz der Meldrumsäure (**3h**-K, 2.65×10^{-3} mol L^{-1}) unter Zusatz von 18-Krone-6 (2.97×10^{-3} mol L^{-1}) bei 530 nm (DMSO, 20 °C).

Dagegen zeigten die Additionsreaktionen der Carbanionen **3b**–**h** an das Chinonmethid **2g** in DMSO einen komplizierteren Verlauf. Während bei den Reaktionen von **2g** mit den Carbanionen **3d**,**g**,**h** die Absorption des Chinonmethids an seinem Absorptionsmaximum bei λ = 423 nm exponentiell bis auf A = 0 absank, verblieb bei den Reaktionen mit den Carbanionen **3b**,**c**,**e**,**f** ein konstanter Absorptionsendwert, dessen Größe unabhängig von dem verwendeten Nucleophilüberschuss war. Betrachtete man dagegen die Additionsreaktionen der Carbanionen **3b**–**h** an das Chinonmethid **2g** an der längerwelligen Flanke der Absorption von **2g** bei λ = 470 nm, so beobachtete man in allen Fällen eine exponentielle Abnahme der Chinonmethidabsorption bis nahezu auf Null.

Diese Beobachtung lässt sich durch den in Schema 4.12 dargestellten Reaktionsverlauf erklären: Nach dem Angriff des Carbanions **3** an **2g** (λ_{max}(DMSO) = 423 nm) entsteht ein dem 2,6-Diphenylphenolat analoges Reaktionsprodukt **55**, welches ein nur geringfügig kürzerwelliges λ_{max} im Vergleich zum Chinonmethid **2g** aufweist.

Im Anschluss an die langsame Additionsreaktion kommt es zu einer schnellen Gleichgewichtseinstellung zwischen dem Phenolat **55** und dem durch Protonenübertragung gebildeten tertiären Anion **56**, welches keine Absorptionsbande im Bereich von λ > 350 nm mehr aufweist. Die Lage des Gleichgewichtes hängt dabei von dem Verhältnis der pK_S-Werte des Phenols und des CH-aziden Wasserstoffatoms ab.

Schema 4.12



Das Absorptionsmaximum des 2,6-Diphenylphenolat-Ions wurde in einem unabhängigen Versuch zu λ_{max}(DMSO) = 406 nm bestimmt, indem das farblose 2,6-Diphenylphenol in DMSO mit einer Kalium-*tert*-butylat-Lösung versetzt wurde. Man beobachtete im UV-Vis-Spektrum eine neue Absorptionsbande mit λ_{max} bei 406 nm, deren Intensität bei der portionsweisen Zugabe der Base schrittweise anstieg. Nach der Zugabe von einem Äquivalent an Base blieb die Absorptionsbande auch bei weiterer Basenzugabe konstant. Die Absorptionsbande bei 406 nm wurde aufgrund dieses Experimentes dem 2,6-Diphenylphenolat zugeordnet.

Für die Reaktion von **2g** mit **3b** wurde ein Experiment am J&M-Gerät durchgeführt (Abbildung 4.3), bei dem die UV-Vis-Spektren vor und nach der Zugabe von **3b** zu einer Lösung von **2g** in DMSO bei 20 °C aufgezeichnet wurden. Die nach dem Abschluss der Reaktion verbleibende Absorptionsbande wies ein Maximum bei 415 nm auf und wurde aufgrund der oben geschilderten Experimente dem zum 2,6-Diphenylphenolat analogen Reaktionsprodukt **55b** zugeordnet. Aufgrund der sehr ähnlichen Strukturen wurden für die Additionsprodukte **55c**–**h** der anderen Carbanionen an **2g** ähnliche λ_{max}-Werte angenommen.

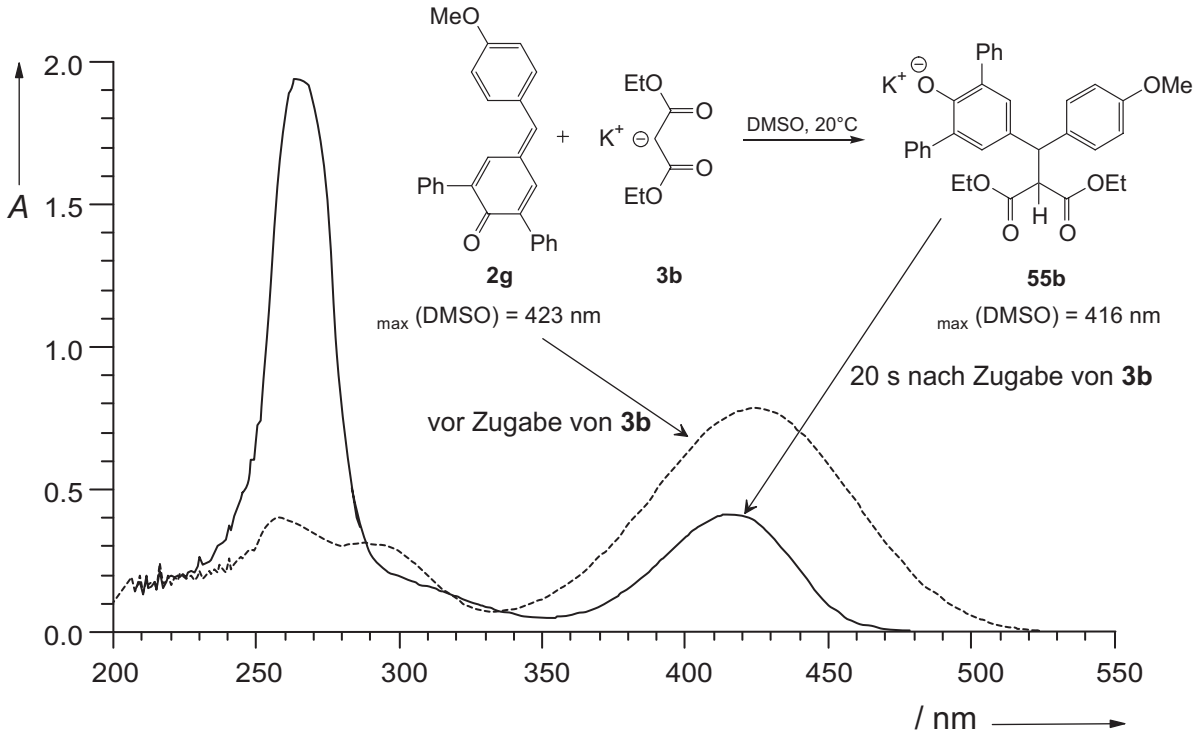


Abbildung 4.3 UV-Vis-Spektren von **2g** vor und nach der Reaktion mit **3b** (DMSO, 20°C).

Die pK_S-Werte der tertiären Carbanionen **56** lassen sich näherungsweise abschätzen, indem man den Diarylmethanrest durch eine Methylgruppe ersetzt (tertiäre Carbanionen in Tabelle 4.3). Eine zusätzliche Methylgruppe bewirkt im Fall der offenkettigen Carbanionen (mit Ausnahme des Anions des Nitroethans (**3a**)) eine Erhöhung des pK_S-Wertes der korrespondierenden Säuren um ca. 1.5 Größenordnungen. Bei den zyklischen Carbanionen von Meldrumsäure und Dimedon führt eine zusätzliche Methylgruppe dagegen nur zu einer marginalen Erhöhung des pK_S-Wertes der korrespondierenden Säure um 0.1 bis 0.2 Einheiten. Der pK_S-Wert von 2,6-Diphenylphenol in DMSO ist nicht bekannt. Er kann aber, ausgehend von dem pK_S-Wert für Phenol von 18.03, näherungsweise zu 13–15 abgeschätzt werden.

In den Experimenten fiel bei den Reaktionen der Carbanionen **3d**,**g**,**h** mit **2g** die Absorption bei 423 nm bis auf Null ab, sodass in diesen Fällen das Protonierungsgleichgewicht weit auf der Seite der farblosen tertiären Anionen **56** lag, deren korrespondierende Säuren allesamt pK_S-Werte < 12.4 aufweisen (vgl. pK_S-Werte für **3l**,**o**,**p** aus Tabelle 4.3). Die Reaktionen der Carbanionen **3b**,**c**,**e**,**f** blieben dagegen teilweise auf der Stufe des farbigen Phenolatadduktes **55** stehen, da die pK_S-Werte der korrespondierenden Säuren der tertiären Carbanionen **56** größer als 14.6 sind (vgl. pK_S-Werte für **3j**,**k**,**m**,**n** aus Tabelle 4.3).

Die experimentellen Befunde decken sich somit mit dem in Schema 4.12 postulierten Reaktionsverlauf, wonach die Reaktion von **2g** mit Carbanionen **3** auf der Stufe des farbigen 4-Alkyl-2,6-diphenylphenolats **55** (pK_S des korrespondierenden Phenols ungefähr 13–15) stehen bleiben sollte, wenn der pK_S-Wert des CH-aziden Wasserstoffatoms größer als der des Phenols ist.

Da das farbige Diphenylphenolat-Addukt **55** eine stabile Endabsorption aufweist und es sich um eine Reaktion pseudo-erster Ordnung handelt, kann man zur Ermittlung der Geschwindigkeitskonstanten auch $\ln(A\text{-}A_\infty)$ gegen die Zeit t auftragen (Auswertung unter Annahme eines Produktendwertes). Es ist also möglich, die Reaktionen der Carbanionen am Absorptionsmaximum von **2g** bei 423 nm in DMSO zu verfolgen. Eine Alternative dazu ist die Verfolgung der Reaktion bei 470 nm an der längerwelligen Flanke der UV-Vis-Absorption von **2g**, wo das Diphenylphenolat-Addukt **55** eine vernachlässigbar kleine Absorption aufweist (vgl. Abbildung 4.3).

Zur Ermittlung der Geschwindigkeitskonstanten der Reaktionen der Carbanionen **3b**–**h** mit **2g** wurde deshalb die Abnahme der Absorption von **2g** sowohl bei 423 nm als auch bei 470 nm verfolgt und die nach der Auswertung erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten verglichen.

4.4.1.4 Auswertung der kinetischen Messungen

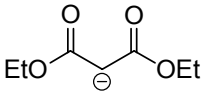
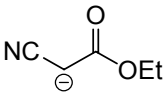
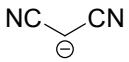
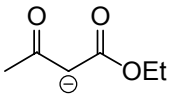
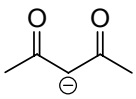
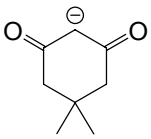
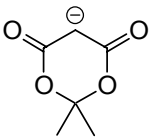
Ausgehend von dem in Schema 4.9 dargestellten Mechanismus für die Additionsreaktionen der Carbanionen **3** an die Chinonmethide **2** erfolgte die Auswertung unter der Annahme eines Geschwindigkeitsgesetzes 2. Ordnung für eine Reaktion mit irreversiblem Reaktionsverlauf (vgl. Kapitel 2.2).

Da sich die berechneten Geschwindigkeitskonstanten k_2 auch bei Variation der Carbanionen-Konzentrationen um mehr als Faktor 3 als unabhängig von der Carbanionen-Konzentration erwiesen haben, wird ein Geschwindigkeitsgesetz zweiter Ordnung für die Additionsreaktionen der Carbanionen an die Chinonmethide belegt.

Wie Tabelle 4.4 entnommen werden kann, weichen die für die Reaktion des Chinonmethids **2g** mit den Carbanionen **3b**–**h** bestimmten Geschwindigkeitskonstanten bei 470 nm (linke Spalte, vollständiger Abfall der Absorption auf 0) oder 423 nm (rechte Spalte, unter Abzug des konstanten Endwertes) nur für das Anion des Malonodinitrils **3d** etwas stärker

voneinander ab. Für die im nachfolgenden Kapitel beschriebenen Korrelationsrechnungen wurden für die Reaktionen von **2g** nur die bei 470 nm bestimmten Geschwindigkeitskonstanten verwendet, da ein Einfluss des Absorptionsendwertes auf die Geschwindigkeitskonstanten ausgeschlossen werden kann.

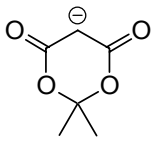
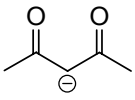
Tabelle 4.4 Geschwindigkeitskonstanten der Reaktionen der Chinonmethide **2g**–**h** mit den Carbanionen **3b**–**h** in DMSO bei 20 °C, Reaktionen von **2g** bei 423 und 470 nm verfolgt.

$^{\ominus}CHR^1R^2$	Gegenion	Elektrophil	k[a] / L mol^{-1} s^{-1}	k (bei 423 nm)/ L mol^{-1} s^{-1}
 **3b**	K^+	**2g**	$(2.59 \pm 0.11) \times 10^5$ [b]	$(2.60 \pm 0.15) \times 10^5$
	K^+ / 18-Krone-6	**2f**	$(2.96 \pm 0.08) \times 10^4$	-
 **3c**	K^+	**2g**	$(1.05 \pm 0.01) \times 10^5$ [b]	$(1.01 \pm 0.01) \times 10^5$
	K^+ / 18-Krone-6	**2f**	$(1.49 \pm 0.01) \times 10^4$	-
 **3d**	K^+	**2g**	$(6.80 \pm 0.04) \times 10^4$ [b]	$(5.36 \pm 0.74) \times 10^4$
	K^+ / 18-Krone-6	**2f**	$(1.14 \pm 0.01) \times 10^4$	-
 **3e**	K^+	**2g**	$(4.46 \pm 0.06) \times 10^4$ [b]	$(4.39 \pm 0.04) \times 10^4$
	K^+ / 18-Krone-6	**2f**	$(5.48 \pm 0.02) \times 10^3$	-
 **3f**	K^+	**2h**	$(4.25 \pm 0.45) \times 10^6$	-
	K^+	**2g**	$(1.01 \pm 0.01) \times 10^4$ [b]	$(1.02 \pm 0.02) \times 10^4$
	K^+ / 18-Krone-6	**2f**	$(1.30 \pm 0.01) \times 10^3$	-
 **3g**	K^+ / 18-Krone-6	**2h**	$(5.85 \pm 0.45) \times 10^5$	-
	K^+	**2g**	$(8.99 \pm 0.19) \times 10^2$ [b]	$(8.83 \pm 0.11) \times 10^2$
	K^+ / 18-Krone-6	**2f**	$(1.23 \pm 0.03) \times 10^2$	-
 **3h**	K^+ / 18-Krone-6	**2h**	$(3.50 \pm 0.08) \times 10^4$	-
	K^+	**2g**	$(2.37 \pm 0.11) \times 10^1$ [b]	$(2.42 \pm 0.09) \times 10^1$
	K^+ / 18-Krone-6	**2f**	3.08 ± 0.05	-

[a] Die angegebenen Geschwindigkeitskonstanten sind Mittelwerte aus drei bis fünf Experimenten mit unterschiedlichen Anionenkonzentrationen. [b] Messung erfolgte bei 470 nm.

R. Lucius fand, dass bei kinetischen Untersuchungen das Carbanion **3c** in einem Konzentrationsbereich von 10^{-3} bis 10^{-4} mol L^{-1} mit dem Chinonmethid **2b** die gleiche Reaktionsgeschwindigkeit zeigte, unabhängig davon, ob die Tetra-*n*-butylammoniumsalze oder die Kaliumsalze mit oder ohne Zusatz an Kronenether oder Kryptand eingesetzt wurden.[50] In Übereinstimmung damit zeigte der Zusatz von Kronenether zu den Kaliumsalzen der Carbanionen **3**-K keinen Einfluss auf die Geschwindigkeitskonstante ihrer Additionsreaktion an die Chinonmethide **2f**,**g** (Tabelle 4.5), was die nahezu vollständige Dissoziation der Kaliumsalze der Carbanionen **3** in DMSO bestätigt.

Tabelle 4.5 Einfluss von 18-Krone-6 auf die Geschwindigkeitskonstanten der Addition der Carbanionen **3f**,**h**-K an die Chinonmethide **2g**,**f** in DMSO bei 20 °C (Reaktionen von **2g** bei 423 und 470 nm verfolgt).

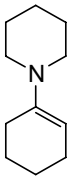
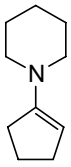
$^{\ominus}CHR^1R^2$	Gegenion	Elektrophil	$k^{[a]}$ / L mol^{-1} s^{-1}
 **3h**	K^+	**2g**	$(2.37 \pm 0.11) \times 10^1$
	K^+ / 18-Krone-6	**2g**	$(2.31 \pm 0.12) \times 10^1$
 **3f**	K^+	**2f**	$(1.29 \pm 0.01) \times 10^3$
	K^+ / 18-Krone-6	**2f**	$(1.30 \pm 0.01) \times 10^3$

[a] Die angegebenen Geschwindigkeitskonstanten sind Mittelwerte aus drei bis fünf Experimenten mit unterschiedlichen Anionenkonzentrationen.

4.4.2 Reaktionen der Chinonmethide 2g,h mit Neutralnucleophilen

Um zu klären, ob auch die Vorhersage von Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktionen von ungeladenen Elektrophilen (*E* bezieht sich auf DMSO) mit ungeladenen Nucleophilen (*N*, *s* bezieht sich auf CH_2Cl_2) möglich ist, wurden UV-Vis-spektroskopische Untersuchungen zwischen den reaktivsten ungeladenen Chinonmethiden **2g**,**h** und den Enaminen 1-(*N*-Piperidino)cyclohexen (**47**) und 1-(*N*-Piperidino)cyclopenten (**48**) sowohl in Dichlormethan als auch in DMSO durchgeführt (Tabelle 4.6).

Tabelle 4.6 Vergleich der Geschwindigkeitskonstanten 2. Ordnung *k* für die Reaktionen der Chinonmethide **2g**,**h** mit den Enaminen **47** und **48** in DMSO und CH_2Cl_2 bei 20 °C.

Nucleophil		Elektrophil	Lösungsmittel	$k^{[a]}$ / L mol^{-1} s^{-1}
 **47**	$N = 13.36^{[b]}$	**2h**	DMSO	$(1.67 \pm 0.03) \times 10^4$
		2h	CH_2Cl_2	$(2.45 \pm 0.02) \times 10^3$
	$s = 0.81^{[b]}$	**2g**	DMSO	$(2.11 \pm 0.09) \times 10^1$
		2g	CH_2Cl_2	2.75 ± 0.05
 **48**	$N = 14.95^{[c]}$	**2h**	DMSO	$(2.65 \pm 0.12) \times 10^5$
		2h	CH_2Cl_2	$(4.13 \pm 0.03) \times 10^4$
	$s = 0.83^{[c]}$	**2g**	DMSO	5.95×10^2
		2g	CH_2Cl_2	$(6.02 \pm 0.04) \times 10^1$

[a] Die angegebenen Geschwindigkeitskonstanten sind Mittelwerte aus zwei bis fünf Experimenten mit unterschiedlichen Enaminkonzentrationen. [b] Reaktivitätsparameter aus Literatur [23]. [c] Reaktivitätsparameter aus Literatur [66].

Analog zu den in Kapitel 4.4 beobachteten Reaktionen der Chinonmethide **2g**,**h** mit den Carbanionen **3b**–**h** wurden die zeitlichen Änderungen der UV-Absorptionen im Bereich von λ = 200 bis 600 nm mit einem Diodenarray-Spektrometer oder einem Stopped-flow-Messsystem erfasst. Aufgrund der schlechten Löslichkeit der Enamine **47** und **48** in DMSO mussten zur Verfolgung der Reaktionen am J&M-Spektrometer zunächst die Enamine in dem Reaktionskolben vorgelegt werden. Erst nach der vollständigen Durchmischung, welche durch eine konstante Absorption der Enamine im Bereich zwischen 200–300 nm angezeigt wurde, wurde das farbige Chinonmethid zudosiert und der Reaktionsverlauf verfolgt. Die Auswertung der Reaktionen erfolgte nach einem Geschwindigkeitsgesetz 2. Ordnung wie in Kapitel 2.2 beschrieben.

4.5 Diskussion

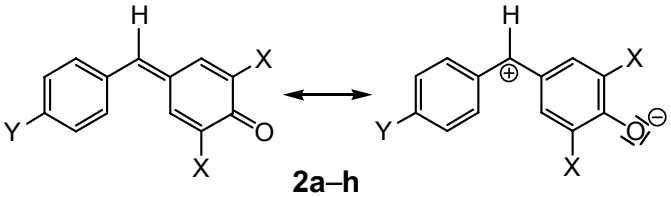
4.5.1 Korrelationsanalyse zur Bestimmung der *E*-, *N*- und *s*-Parameter

Die Geschwindigkeitskonstanten der Reaktionen der Carbanionen **2a**–**h** mit Chinonmethiden aus Lit. [18], mit Benzhydrylkationen aus Lit. [49] sowie aus Tabelle 4.4 (Werte für **2g** bei 470 nm) dieser Arbeit wurden benutzt, um ausgehend von Gleichung (1.1) die Elektrophilieparameter *E* der Chinonmethide **2a**–**h** (
Tabelle 4.7) und die *N*- und *s*-Parameter der Carbanionen **3a**–**h** (Tabelle 4.8) zu berechnen. Dazu wurde das durch Gleichung (4.1) definierte Δ^2 mit Hilfe des Programms "What's*Best!* 4.0 Commercial" von Lindo Systems Inc.[45] minimiert.

$$\Delta^2 = \Sigma(\log k - \log k_{ber})^2 = \Sigma(\log k - s(E + N))^2 \qquad (4.1)$$

Um die neuen Reaktivitätsparameter mit den früher bestimmten Parametern für Carbokationen und ungeladenen Nucleophilen[23] zu verknüpfen, wurden die Elektrophilie-Parameter der Benzhydrylkationen **1a**–**f** bei der Ausgleichsrechnung konstant gehalten. Somit beziehen sich die hier bestimmten *N*- und *s*-Parameter der Carbanionen **3a**–**h** sowie die *E*-Parameter der ungeladenen Elektrophile **2a**–**h** auf die gleichen Referenzsysteme wie die bereits publizierten Skalen, d.h. $E = 0.0$ für das Bis(*para*-methoxyphenyl)methylium-Ion (**1m**) und $s = 1.0$ für 2-Methyl-1-penten.[23] Die gute Übereinstimmung zwischen berechneten und gemessenen Geschwindigkeitskonstanten in Tabelle 4.8 (Standardabweichung: Faktor 1.16) belegt, dass mit Gleichung (1.1) auch die Reaktivität von Carbanionen gegenüber geladenen und ungeladenen π-Elektrophilen beschrieben werden kann. Die weitgehende Übereinstimmung der Steigungsparameter von Carbanionen (Tabelle 4.8) und ungeladenen π-Nucleophilen[23,66] deutet darauf hin, dass der Ladungswechsel den Mechanismus der Wechselwirkung nicht verändert.

Tabelle 4.7 Strukturformeln und Elektrophilieparameter der Chinonmethide **2a**–**h**.

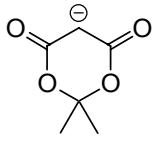


2a–h

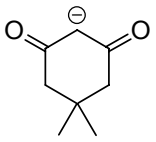
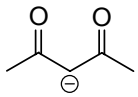
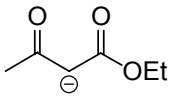
	Y	X	E[a]
2a	[b]	$C(CH_3)_3$	-17.90
2b	$N(CH_3)_2$	$C(CH_3)_3$	-17.29
2c	OCH_3	$C(CH_3)_3$	-16.11
2d	CH_3	$C(CH_3)_3$	-15.83
2f	$N(CH_3)_2$	C_6H_5	-13.39
2g	OCH_3	C_6H_5	-12.18
2h	OCH_3	Br	-8.63

[a] Elektrophilieparameter aus der Korrelationsanalyse in dieser Arbeit. [b] Y-C_6H_4 = Julolidin-9-yl.

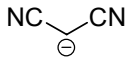
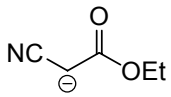
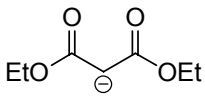
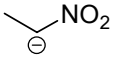
Tabelle 4.8 Gemessene Geschwindigkeitskonstanten k zweiter Ordnung und nach Gleichung (1.1) berechnete Werte k_{ber} für die Reaktionen der Elektrophile **1a**–**f** sowie **2a**–**h** mit den Carbanionen (**3a**–**h**)-K in DMSO bei 20 °C in Gegenwart von 1.01–1.15 Äquivalenten 18-Krone-6.

Nucleophil (N / s)	Elektrophil	k[a] / L mol^{-1} s^{-1}	k_{ber}[b] / L mol^{-1} s^{-1}
 **3h** (13.91 / 0.856)	**1a**-BF_4	$(5.78 \pm 0.07) \times 10^5$ [c]	7.84×10^5
	1b-BF_4	$(2.57 \pm 0.03) \times 10^5$ [c]	2.09×10^5
	1c-BF_4	$(7.37 \pm 0.05) \times 10^4$ [c]	7.34×10^4
	1d-BF_4	$(2.17 \pm 0.01) \times 10^4$ [c]	2.55×10^4
	1e-BF_4	$(7.42 \pm 0.10) \times 10^3$ [c]	6.50×10^3
	1f-BF_4	$(2.56 \pm 0.01) \times 10^3$ [c]	2.05×10^3
	2h	$(3.50 \pm 0.08) \times 10^4$	3.28×10^4
	2g	$(2.37 \pm 0.11) \times 10^1$ [d]	3.03×10^1
	2f	3.08 ± 0.05	2.80
	2d	$(2.06 \pm 0.01) \times 10^{-2}$ [c,e]	2.27×10^{-2}
	2c	$(1.38 \pm 0.01) \times 10^{-2}$ [c,e]	1.32×10^{-2}

Fortsetzung von Tabelle 4.8

 **3g** (16.27 / 0.767)	**1a**-BF_4	$(1.24 \pm 0.02) \times 10^{7}$ [c]	1.24×10^{7}
	1b-BF_4	$(5.75 \pm 0.13) \times 10^{6}$ [c]	3.80×10^{6}
	1c-BF_4	$(1.76 \pm 0.02) \times 10^{6}$ [c]	1.49×10^{6}
	1d-BF_4	$(5.03 \pm 0.06) \times 10^{5}$ [c]	5.76×10^{5}
	1e-BF_4	$(1.97 \pm 0.02) \times 10^{5}$ [c]	1.69×10^{5}
	1f-BF_4	$(6.08 \pm 0.02) \times 10^{4}$ [c]	6.03×10^{4}
	2h	$(5.85 \pm 0.45) \times 10^{5}$	7.24×10^{5}
	2g	$(8.99 \pm 0.19) \times 10^{2}$ [d]	1.38×10^{3}
	2f	$(1.23 \pm 0.03) \times 10^{2}$	1.63×10^{2}
	2d	1.96 ± 0.03 [c,e]	2.19
	2c	1.26 ± 0.01 [c,e]	1.34
	2b	$(1.87 \pm 0.08) \times 10^{-1}$ [c,e]	1.65×10^{-1}
	2a	$(8.15 \pm 0.17) \times 10^{-2}$ [c,e]	5.67×10^{-2}
 **3f** (17.64 / 0.729)	**1b**-BF_4	$(2.03 \pm 0.30) \times 10^{7}$ [c]	1.78×10^{7}
	1c-BF_4	$(6.79 \pm 0.07) \times 10^{6}$ [c]	7.29×10^{6}
	1d-BF_4	$(2.52 \pm 0.04) \times 10^{6}$ [c]	2.96×10^{6}
	1e-BF_4	$(8.33 \pm 0.09) \times 10^{5}$ [c]	9.23×10^{5}
	1f-BF_4	$(3.29 \pm 0.01) \times 10^{5}$ [c]	3.46×10^{5}
	2h	$(4.25 \pm 0.45) \times 10^{6}$ [d]	3.67×10^{6}
	2g	$(1.01 \pm 0.01) \times 10^{4}$ [d]	9.50×10^{3}
	2f	$(1.30 \pm 0.01) \times 10^{3}$	1.25×10^{3}
	2d	$(2.15 \pm 0.06) \times 10^{1}$ [c,e]	2.07×10^{1}
	2c	$(1.31 \pm 0.02) \times 10^{1}$ [c,e]	1.30×10^{1}
	2b	1.97 ± 0.02 [c,e]	1.78
	2a	$(5.57 \pm 0.04) \times 10^{-1}$ [c,e]	6.43×10^{-1}
 **3e** (18.82 / 0.688)	**1c**-BF_4	$(1.72 \pm 0.07) \times 10^{7}$ [c]	1.97×10^{7}
	1d-BF_4	$(7.15 \pm 0.24) \times 10^{6}$ [c]	8.42×10^{6}
	1e-BF_4	$(3.09 \pm 0.05) \times 10^{6}$ [c]	2.80×10^{6}
	1f-BF_4	$(1.20 \pm 0.02) \times 10^{6}$ [c]	1.11×10^{6}
	2g	$(4.46 \pm 0.06) \times 10^{4}$ [d]	3.73×10^{4}
	2f	$(5.48 \pm 0.02) \times 10^{3}$	5.48×10^{3}
	2d	$(1.28 \pm 0.03) \times 10^{2}$ [c,e]	1.14×10^{2}
	2c	$(7.98 \pm 0.21) \times 10^{1}$ [c,e]	7.38×10^{1}
	2b	$(1.07 \pm 0.05) \times 10^{1}$ [c,e]	1.12×10^{1}
	2a	3.52 ± 0.06 [c,e]	4.30

Fortsetzung von Tabelle 4.8

 **3d** (19.36 / 0.671)	**1e**-BF_4	$(4.32 \pm 0.03) \times 10^6$ [c]	4.44×10^6
	1f-BF_4	$(1.76 \pm 0.01) \times 10^6$ [c]	1.80×10^6
	2g	$(6.80 \pm 0.04) \times 10^4$ [d]	6.59×10^4
	2f	$(1.14 \pm 0.01) \times 10^4$	1.02×10^4
	2d	$(2.16 \pm 0.01) \times 10^2$	2.34×10^2
	2c	$(1.39 \pm 0.01) \times 10^2$	1.53×10^2
	2b	$(2.55 \pm 0.05) \times 10^1$	2.44×10^1
	2a	9.90 ± 0.05	9.58
 **3c** (19.62 / 0.668)	**1e**-BF_4	$(5.89 \pm 0.06) \times 10^6$ [c]	6.17×10^6
	1f-BF_4	$(2.40 \pm 0.04) \times 10^6$ [c]	2.51×10^6
	2g	$(1.05 \pm 0.01) \times 10^5$ [d]	9.32×10^4
	2f	$(1.49 \pm 0.01) \times 10^4$	1.45×10^4
	2d [f]	$(3.49 \pm 0.05) \times 10^2$ [c]	3.40×10^2
	2c [f]	$(2.13 \pm 0.04) \times 10^2$ [c]	2.22×10^2
	2b [f]	$(3.39 \pm 0.04) \times 10^1$ [c]	3.58×10^1
	2a [f]	$(1.43 \pm 0.02) \times 10^1$ [c]	1.41×10^1
 **3b** (20.22 / 0.654)	**1e**-BF_4	$(9.13 \pm 0.23) \times 10^6$ [c]	1.10×10^7
	1f-BF_4	$(4.11 \pm 0.06) \times 10^6$ [c]	4.56×10^6
	2g	$(2.59 \pm 0.11) \times 10^5$ [d]	1.81×10^5
	2f	$(2.96 \pm 0.08) \times 10^4$	2.93×10^4
	2d [f]	$(8.65 \pm 0.07) \times 10^2$ [c]	7.42×10^2
	2c [f]	$(5.17 \pm 0.07) \times 10^2$ [c]	4.89×10^2
	2b [f]	$(6.99 \pm 0.13) \times 10^1$ [c]	8.18×10^1
	2a [f]	$(2.89 \pm 0.02) \times 10^1$ [c]	3.28×10^1
 **3a** (21.54 / 0.620) [h]	**2g**	$(6.18 \pm 0.20) \times 10^5$ [g]	6.36×10^5
	2f	$(1.23 \pm 0.04) \times 10^5$ [g]	1.13×10^5
	2c [f]	$(2.06 \pm 0.05) \times 10^3$ [c]	2.33×10^3
	2b [f]	$(4.12 \pm 0.10) \times 10^2$ [c]	4.32×10^2
	2a [f]	$(2.00 \pm 0.05) \times 10^2$ [c]	1.81×10^2

[a] Die angegebenen Geschwindigkeitskonstanten sind Mittelwerte aus drei bis fünf Experimenten mit unterschiedlichen Carbanionenkonzentrationen. [b] Die Werte k_{ber} wurden mit mehr Dezimalstellen von *E*, *N* und *s* bestimmt als in der Tabelle angegeben. Bei Verwendung der *E*-, *N*- und *s*-Parameter aus dieser Tabelle ergeben sich deshalb geringfügig abweichende Zahlen. [c] Aus Literatur [49]. [d] Ohne Zugabe von 18-Krone-6. [e] Mit Zugabe von 0.5 bis 2.5 Äquivalenten der korrespondierenden CH-Säure des Carbanions **3**-H. [f] Die Carbanionen wurden in Form ihrer Tetrabutylammoniumsalze eingesetzt. [g] Messungen von T. Lemek aus Lit. [67]. [h] Die *N*- und *s*-Parameter von **3a** wurden von ursprünglich 21.93 und 0.57 durch spätere Messungen von T. Lemek mit den Chinonmethiden **2g** und **2f** zu diesen Werten geändert. In der Korrelationsanalyse wurden somit zuvor nur die Messungen zwischen **2a**–**c** mit **3a** berücksichtigt.

4.5.2 Möglichkeiten und Grenzen von Gleichung (1.1)

Abbildung 4.4 zeigt, dass mit der Bestimmung der *N*- und *s*-Parameter für Carbanionen und der *E*-Parameter für Chinonmethide der durch Gleichung (1.1) abgedeckte Reaktivitätsbereich auf annähernd 30 Größenordnungen erweitert werden konnte.

Der Übergang von der Carbokationenchemie auf der linken Seite von Abbildung 4.4 zur Carbanionenchemie auf der rechten Seite ist mit einem Wechsel des Referenzlösungsmittels Dichlormethan zu Dimethylsulfoxid verbunden. Um ungepaarte Carbanionen vorliegen zu haben, wurde auch für die Carbokation-Carbanion-Kombinationen Dimethylsulfoxid als Referenzlösungsmittel gewählt. Da die in CH_2Cl_2 bestimmten *E*-Parameter der Benzhydrylkationen unverändert für DMSO übernommen wurden, beziehen sich die *N*- und *s*-Parameter für ungeladene π-Nucleophile auf Dichlormethan,[68] die *N*- und *s*-Parameter der Carbanionen dagegen auf Dimethylsulfoxid.

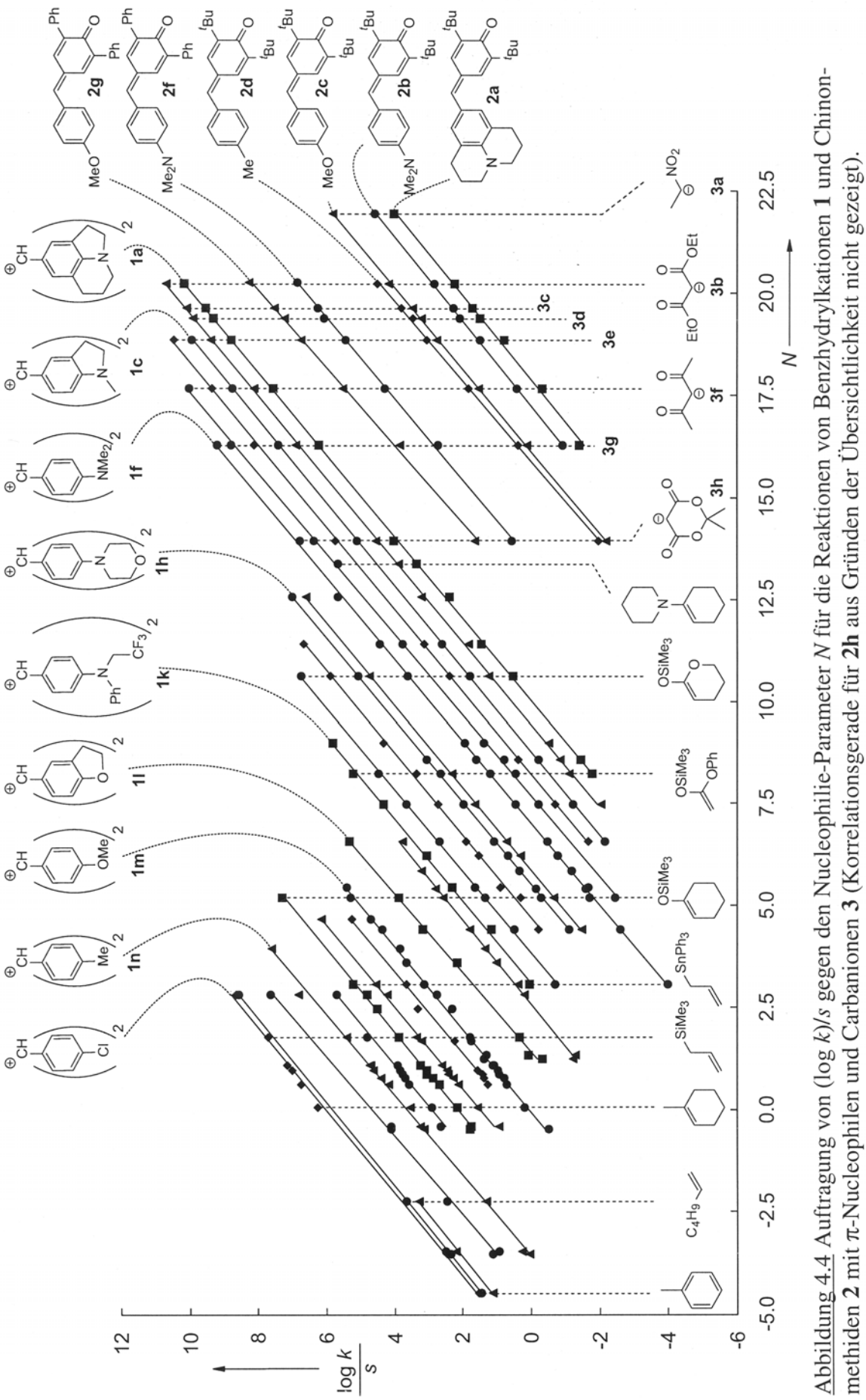


Abbildung 4.4 Auftragung von (log *k*)/*s* gegen den Nucleophilie-Parameter *N* für die Reaktionen von Benzhydrylkationen **1** und Chinonmethiden **2** mit π-Nucleophilen und Carbanionen **3** (Korrelationsgerade für **2h** aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht gezeigt).

Kombinationen neutraler Elektrophile mit neutralen Nucleophilen wurden für die Erstellung dieser Reaktivitätsskalen nicht genutzt, sodass sich nun die Frage stellt, ob die auf diese Weise definierten Reaktivitätsparameter auch die Vorhersage von Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktionen von ungeladenen Elektrophilen (*E* bezieht sich auf DMSO) mit ungeladenen Nucleophilen (*N*, *s* bezieht sich auf CH_2Cl_2) erlauben.

Abbildung 4.5 zeigt, dass die Geschwindigkeitskonstanten der Reaktionen der Chinonmethide **2g** und **2h** mit 1-(*N*-Piperidino)cyclohexen (**47**) und 1-(*N*-Piperidino)cyclopenten (**48**) in Dichlormethan und in DMSO von den mit Gleichung (1.1) berechneten Werten um weniger als einen Faktor 4 abweichen. Größere Abweichungen sind jedoch für Reaktionen von ungeladenen Elektrophilen mit ungeladenen Nucleophilen zu erwarten, die mit einer großen Änderung des Dipolmoments verbunden sind und demzufolge eine stärkere Lösungsmittelabhängigkeit[69] aufweisen als die Reaktionen von Chinonmethiden mit Enaminen.

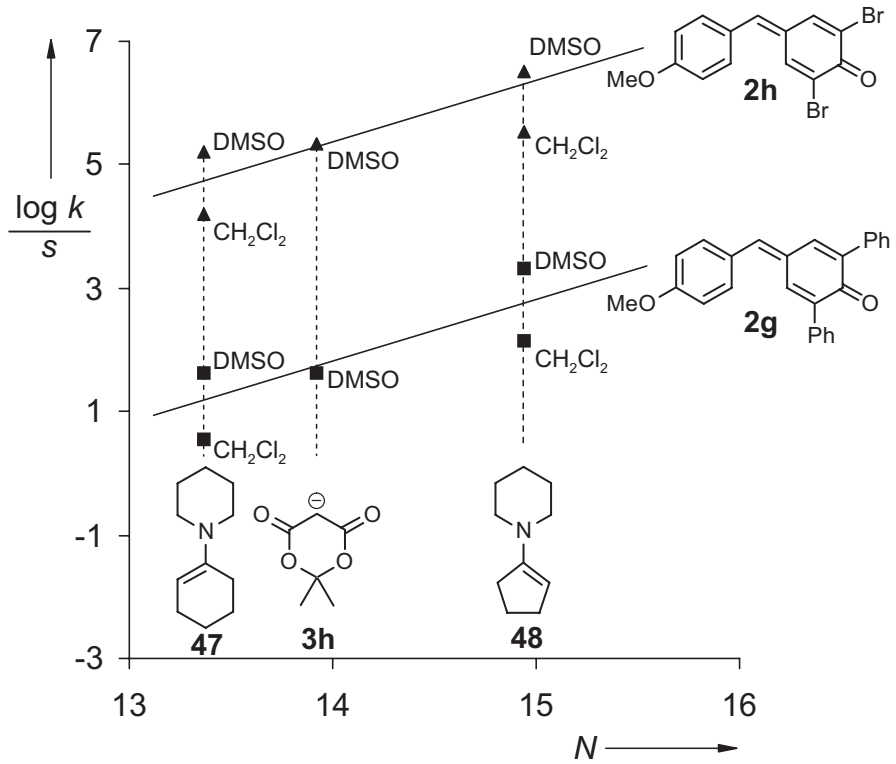


Abbildung 4.5 Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktionen der Chinonmethide **2g**,**h** mit den Enaminen **47** und **48** in DMSO und CH_2Cl_2. Die Korrelationsgeraden wurden mit den Werten von *E*, *N* und *s* aus Tabelle 4.6,

Tabelle 4.7 und Tabelle 4.8 berechnet.

In früheren Arbeiten wurde gezeigt, dass die aus den Reaktionen mit Benzhydrylkationen abgeleiteten *N*- und *s*-Parameter ungeladener π-Nucleophile breit anwendbar sind und auch für Reaktionen von π-Nucleophilen mit anderen Klassen von Carbokationen, kationischen Metall-π-Komplexen und Diazonium-Ionen gelten.[6,21,22,23] Analog fand T. Lemek, dass die in dieser Arbeit vorgestellten Reaktivitätsparameter für Carbanionen auch zur Beschreibung ihrer Reaktionen mit typischen Michael-Akzeptoren, wie Benzylidenmalonsäuredinitrilen[67] und Benzylidenmalonsäureestern,[50,70] geeignet sind. Die Genauigkeit der Vorhersagen durch Gleichung (1.1) nimmt ab, wenn die Benzhydrylkationen durch andere Arten von Elektrophilen ersetzt werden, da nun die sterische Situation um das elektrophile Reaktionszentrum nicht mehr konstant ist. Die Abweichungen sind jedoch so gering,[71] dass eine umfassende Beschreibung von Elektrophil-Nucleophil-Kombinationen durch Gleichung (1.1) möglich wird.

In Abbildung 4.6 sind Nucleophile nach steigender Reaktivität von links nach rechts, Elektrophile nach steigender Reaktivität von oben nach unten angeordnet. Bei dieser Anordnung beschreibt die von links unten nach rechts oben verlaufende Diagonale Elektrophil-Nucleophil-Kombinationen, die bei 20 °C mit einer Geschwindigkeitskonstante von 1 L mol^{-1} s^{-1} ablaufen ($E + N = 0$). Drei Bereiche werden farblich unterschieden, deren diffuse Abgrenzungen u.a. auf die Unterschiede im Steigungsparameter *s* zurückzuführen sind. Im blauen Sektor (= kalt) findet man Elektrophil-Nucleophil-Kombinationen, die zu langsam sind, um bei Raumtemperatur abzulaufen, wohingegen Rot (= heiß) für diffusionskontrollierte Reaktionen mit Geschwindigkeitskonstanten von ungefähr 10^9–10^{10} L mol^{-1} s^{-1} steht. Reaktionen mit Geschwindigkeitskonstanten von 10^{-6} bis 10^{10} L mol^{-1} s^{-1} findet man in der grünen und gelben Zone. Bewegt man sich in der grünen Zone von links nach rechts oder von oben nach unten, ist der Reaktivitätsanstieg überwiegend auf den Rückgang von $\Delta H^{\neq}$[72b] zurückzuführen. Beim Eintritt in den gelben Korridor verschwindet $\Delta H^{\neq}$ ganz, sodass man dort nicht-diffusionskontrollierte Reaktionen mit $\Delta H^{\neq} = 0$ findet (Entropie-kontrollierte Reaktionen).[72]

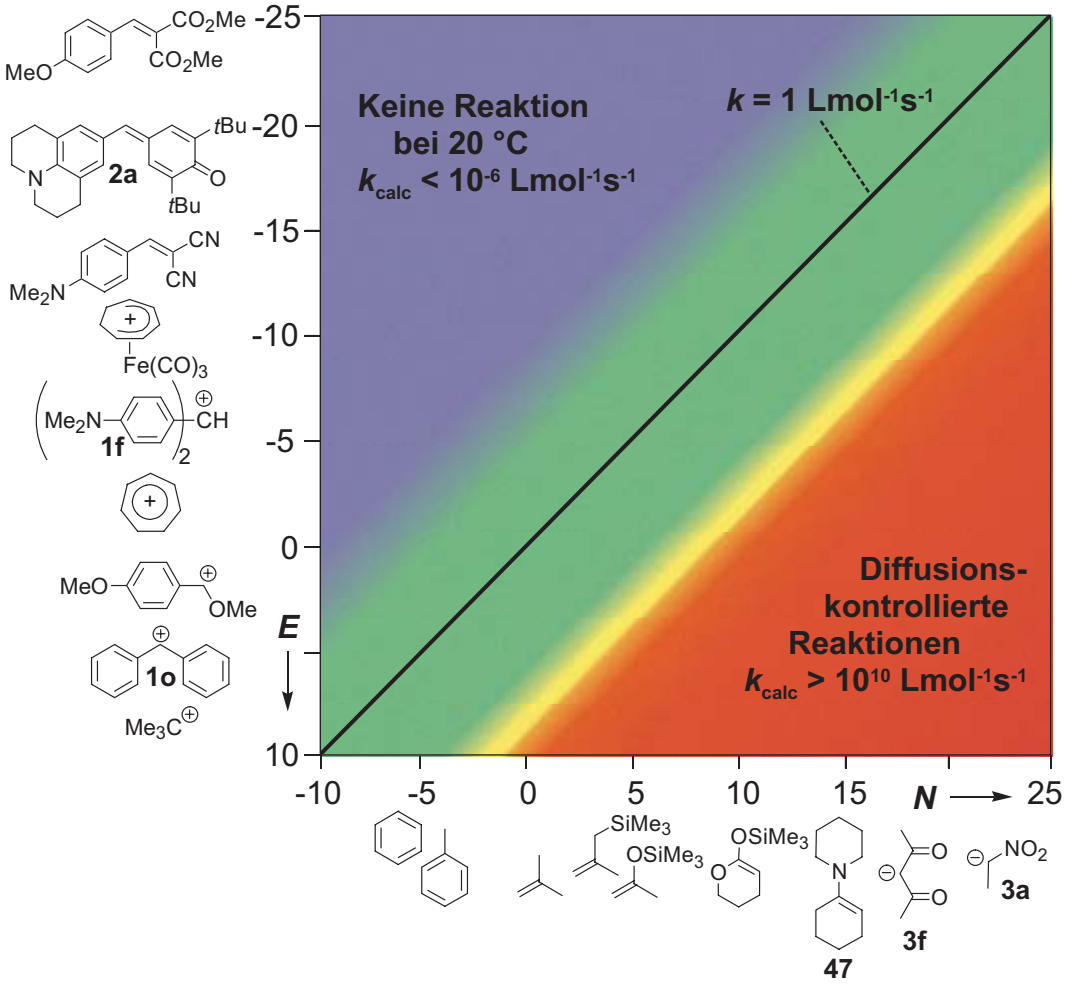


Abbildung 4.6 Von Inertheit bis zur Diffusionskontrolle: Ein semiquantitatives Modell polarer organischer Reaktivität.

4.6 Schlussfolgerung und Ausblick

Es wurde gezeigt, dass Gleichung (1.1), die früher vorwiegend zur Beschreibung der Geschwindigkeitskonstanten der Reaktionen von Carbokationen mit ungeladenen Nucleophilen verwendet worden ist, auch auf Reaktionen von Carbokationen mit Carbanionen und Reaktionen von Carbanionen mit ungeladenen Elektrophilen anwendbar ist. Damit ist es möglich geworden, die Chemie der Carbokationen mit der Chemie der Carbanionen zu verknüpfen und Elektrophilie- und Nucleophilieskalen zu konstruieren, die nahezu 30 Größenordnungen umfassen.

Bei Anwendung einer Drei-Parameter-Gleichung, welche sterische Effekte vernachlässigt, kann man sicherlich keine numerisch präzise Vorhersage von Geschwindigkeitskonstanten erwarten. Es wurde jedoch für die Reaktionen von Carbokationen mit π-Nucleophilen gezeigt, dass die Abweichungen zwischen berechneten und gemessenen Geschwindigkeitskonstanten nur selten den Faktor 30 übersteigen, solange sterisch anspruchsvolle Reagenzien ausgeschlossen bleiben.[71] Dies ist eine bemerkenswerte Übereinstimmung angesichts der vielen Größenordnungen, die dieses Modell umfasst! Da diese Genauigkeit für die Planung von organischen Synthesen ausreicht, genügt ein einziger Satz der Reaktivitätsparameter *E*, *N* und *s* zur Beschreibung so verschiedenartiger Reaktionen, wie Friedel-Crafts-Alkylierungen,[73] Hosomi-Sakurai-Allylierungen,[74] Nicholas-Propargylierungen,[75] Mukaiyama-Aldol-Reaktionen,[76] Mannich-Aminoalkylierungen,[77] Azo-Kupplungen,[78] Palladium-katalysierten Allylierungen,[79] Michael-Additionen[80] und vielen mehr. Mehrzentren-reaktionen sowie Reaktionen vom Typ S_N2 lassen sich durch Gleichung (1.1) allerdings nicht beschreiben.

Dieses Modell ermöglicht nicht nur die Voraussage, ob eine bestimmte Reaktion eintreten wird, sondern es kennzeichnet auch Reaktionen reaktiver Verbindungen oder Intermediate, die unter Diffusionskontrolle verlaufen und mit einem Verlust an Regio- und Stereoselektivität verbunden sein können.[81] Während kleinere Abweichungen zwischen k_{exp} und k_{ber} nach Gleichung (1.1) nicht interpretiert werden können, haben Abweichungen von mehreren Größenordnungen mechanistische Signifikanz. Das gemeinsame Merkmal der durch Gleichung (1.1) beschreibbaren Reaktionen ist die Bildung einer neuen Einfachbindung im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt. Starke Abweichungen können daher ein Hinweis auf einen alternativen Reaktionsmechanismus wie z.B. einen Mehrzentren-Mechanismus sein, oder von speziellen stabilisierenden oder destabilisierenden Wechselwirkungen im Übergangszustand herrühren, wie sie beispielsweise bei Reaktionen von Alkoxycarbenium-Ionen mit O- und N-Nucleophilen auftreten (anomere Stabilisierung).[82]

5 Die Reaktivität von Wittig-Yliden und phosphorylstabilisierten Carbanionen

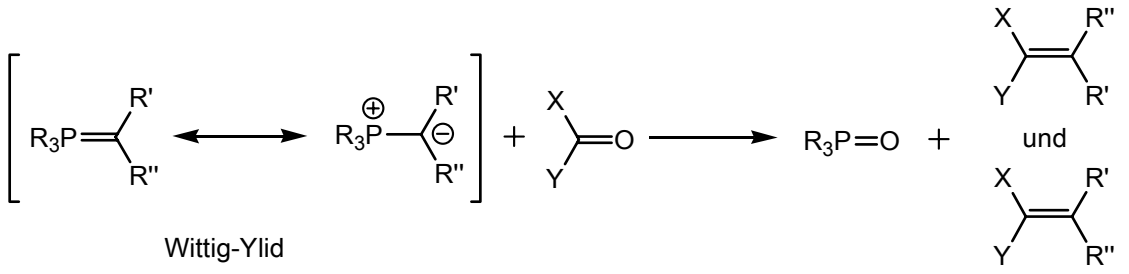
5.1 Einleitung und Aufgabenstellung

5.1.1 Die Wittig-Reaktion

5.1.1.1 Einleitung

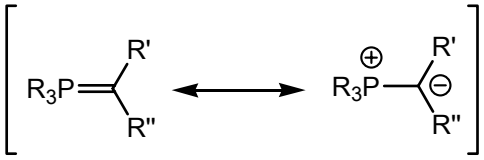
Anfang der 50er Jahre des letzten Jahrhunderts wurde von Wittig die Reaktion zwischen Phosphonium-Yliden und Aldehyden oder Ketonen unter Bildung von Alkenen entdeckt (Schema 5.1). Heute ist die nach ihrem Entdecker benannte „Wittig-Reaktion“[83,84] eine der wichtigsten Methoden zur Knüpfung von C-C-Doppelbindungen, da die neue Doppelbindung regioselektiv gebildet wird und oft hohe Stereoselektivitäten erreicht werden.[85,86,87]

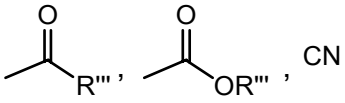
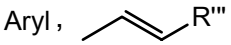
Schema 5.1



Je nachdem, wie gut die Substituenten R’ oder R’’ die negative Ladung am benachbarten ylidischen Kohlenstoffatom stabilisieren können, spricht man von stabilisierten, semistabilisierten oder unstabilisierten Wittig-Yliden (Schema 5.2).

Schema 5.2



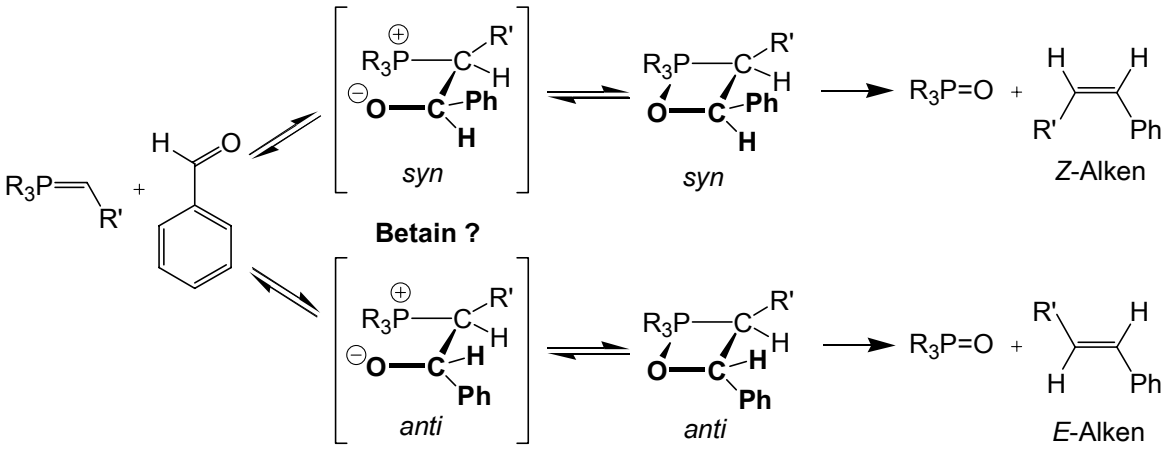
R' oder R"	Klassifizierung des Wittig-Ylids:
	stabilisiert
	semistabilisiert
Alkyl	unstabilisiert

5.1.1.2 Der Mechanismus der Wittig-Reaktion

Seit ihrer Entdeckung wurden zahlreiche mechanistische Studien unternommen, doch erst die seit den 70er Jahren des letzten Jahrhunderts von Vedejs,[85,88,89] Maryanoff und Reitz[90] bei tiefen Temperaturen durchgeführten ^{31}P- und ^{1}H-NMR-Messungen brachten den Durchbruch zum Verständnis der Wittig-Reaktion.

Nach dem heute akzeptierten[85] und nach vielen quantenchemischen Untersuchungen[91,92] durch die neuesten Rechnungen von Yamataka[93] bestätigten Mechanismus reagiert ein Wittig-Ylid mit einer Carbonylverbindung in einer [2+2]-Cycloaddition unter Bildung eines Oxaphosphetanringes (Schema 5.3). Dabei ist die Bildung zweier Isomere, *syn* und *anti*, möglich. Die von Wittig in den 1950er Jahren postulierten und bis in die 1970er Jahre allgemein angenommenen Betain-Zwischenstufen konnten bis heute spektroskopisch nicht nachgewiesen werden, wenn die Reaktionen unter *salzfreien* Bedingungen durchgeführt wurden.[94,95] Auch bei den quantenchemischen Rechnungen findet sich kein Hinweis auf Betain-Zwischenstufen.

Schema 5.3 Mechanismus der Wittig-Reaktion am Beispiel der Reaktion mit Benzaldehyd.



Bei einigen Reaktionen aromatischer Aldehyde, besonders in der Gegenwart von Lithium-Salzen oder anderen Lewis-Säuren, wurde z.T. Reversibilität der [2+2]-Cycloadditions-reaktion beobachtet.[85,86] Da sich die nachfolgenden Schritte der Reaktionen von stabilisierten, semistabilisierten und unstabilisierten Wittig-Yliden (vgl. Schema 5.2) unterscheiden, werden sie jeweils getrennt diskutiert.

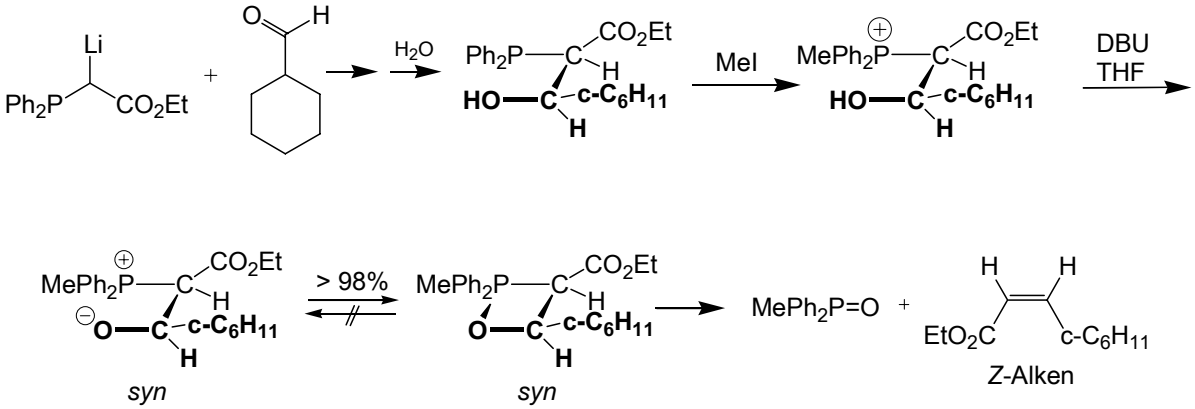
Unstabilisierte Ylide: In Reaktionen unstabilisierter Wittig-Ylide mit Carbonylverbindungen konnten bei tiefen Temperaturen (ca. -50 bis -100 °C) die Oxaphosphetane als stabile Zwischenstufen im ^{31}P-NMR-Spektrum charakterisiert werden. Die Bildung des *syn*-Isomeren ist in den meisten Fällen stark bevorzugt (kinetische Kontrolle).[85,86,95] Beim Erwärmen auf ca. –30 bis 0 °C kommt es zur stereospezifischen Eliminierung des Phosphinoxids unter Bildung des Produktalkens, oder es setzt die Rückreaktion zum Wittig-Ylid und der Carbonylverbindung ein (v.a. ausgehend von dem weniger stabilen *cis*-Oxaphosphetan-isomeren). Das Einsetzen der Rückreaktion führt zu einem größeren Anteil an *anti*-Oxa-phosphetan, welches thermodynamisch bevorzugt ist. Im Produkt beobachtet man daher oft einen höheren Anteil des *trans*-Alkens als sich aus dem *syn*/*anti*-Verhältnis der ursprünglich bei tiefen Temperaturen im NMR-Spektrum beobachteten Oxaphosphetanringe ergeben würde. Dies wurde von den Autoren als „stereochemischer Drift“ bezeichnet und beeinflusst die Stereoselektivität der Wittig-Reaktion stark.[86]

Beispielsweise bleibt bei den unstabilisierten Phosphoranen mit Ph_3P-Rest die hohe *cis*-Selektivität meist im Produktalken erhalten (*Z*-Selektivität). Im Fall der unstabilisierten Phosphorane mit $(Alkyl)_3P$-Rest beginnt dagegen die Cycloreversionsreaktion zurück zu den Edukten oft bei deutlich tieferen Temperaturen als die nachfolgende Eliminierung zum Alken. Dies führt zu einer hohen *E*-Selektivität der gebildeten Alkene.[85] Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Gesamtreaktion ist bei unstabilisierten Wittig-Yliden in allen Fällen die Eliminierung zum Alken, ausgehend von den beiden Oxaphosphetan-Isomeren.

Stabilisierte Ylide: Bei den Reaktionen stabilisierter Ylide konnten selbst bei -100 °C im ^{31}P-NMR-Spektrum neben den Signalen der Edukte stets nur das Produktalken sowie das Phosphinoxid nachgewiesen werden.[85,86] Dies deutet auf eine schnelle Cycloreversion der Oxaphosphetanringe unter Bildung des Alkens hin. Als geschwindigkeitsbestimmender Schritt der Gesamtreaktion wird die Addition des stabilisierten Wittig-Ylids an die Carbonylverbindung angenommen, was mit der beobachteten Kinetik 2. Ordnung in Einklang steht. Die hohe *E*-Selektivität der gebildeten Alkene resultiert hier meist aus der Stereoselektivität der [2+2]-Cycloadditionsreaktion.[85,96] Die Cycloreversionsreaktion und die damit verbundene thermodynamische Equilibrierung der Oxaphosphetanringe konnte in den meisten Fällen durch Kreuzungs- oder Deprotonierungsexperimente, ausgehend von α-Hydroxyphosphoniumsalzen, ausgeschlossen werden.[85,86,89c,96] In einigen Fällten wurde bis zu 20 % Cycloreversion nachgewiesen.[85]

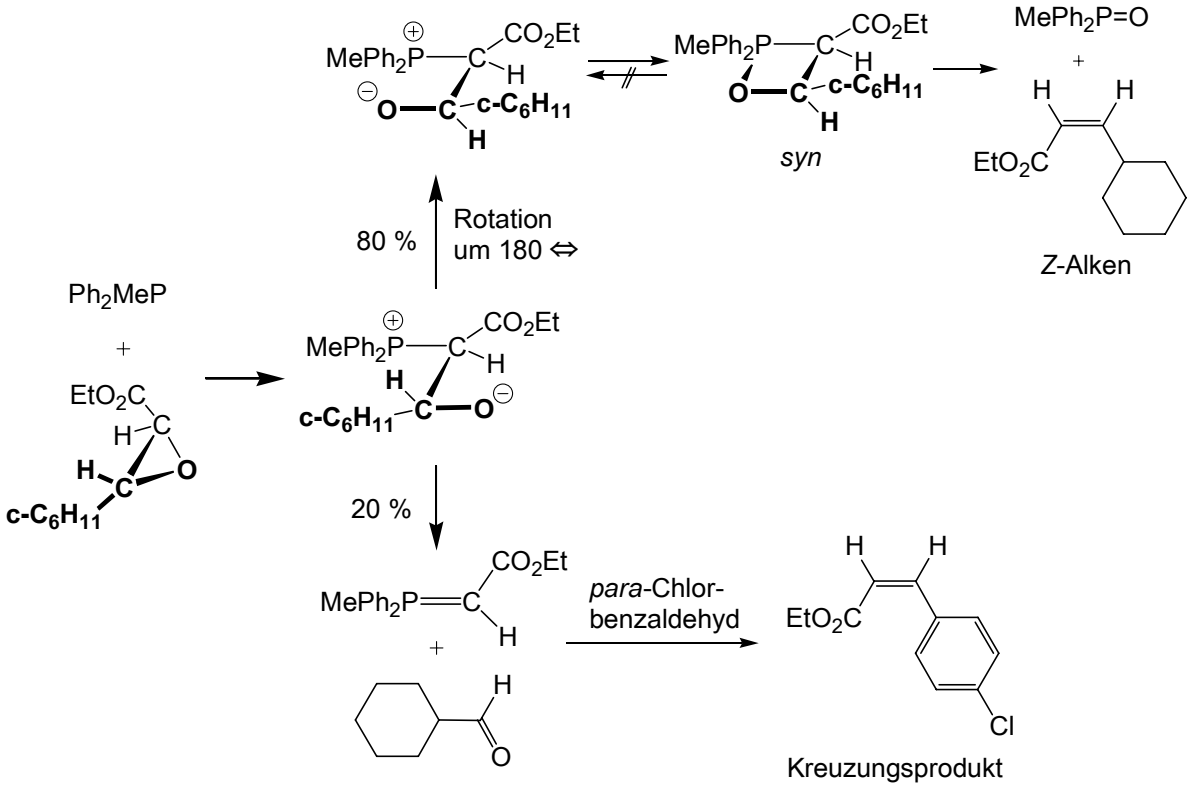
Ein typisches Deprotonierungsexperiment von Vedejs ist in Schema 5.4 dargestellt, bei dem ausgehend von dem unabhängig synthetisierten α-Hydroxyphosphoniumsalz die Cycloreversionsreaktion zum Alken zu über 98% stereospezifisch erfolgte, wenn DBU als milde Base eingesetzt wurde.[89c] Der Zusatz von *para*-Chlorbenzaldehyd zu dem Reaktionsgemisch führte zu keinem Einbau des *para*-Chlorbenzaldehyds in das isolierte Alken. Damit konnte die Cycloreversionsreaktion zu den Edukten Cyclohexancarbaldehyd und Ethoxycarbonylmethylen(methyldiphenyl)phosphoran ausgeschlossen werden, da *para*-Chlorbenzaldehyd wesentlich reaktiver als Cyclohexancarbaldehyd ist.

Schema 5.4 Deprotonierungsexperiment ausgehend von einem α-Hydroxyphosphoniumsalz.



Bei Verwendung der stärkeren Base Kaliumhexamethyldisilazid anstelle von DBU kam es dagegen zum Einbau von 5–10 % des *para*-Chlorbenzaldehyds in isoliertes Alken. Bei der Öffnung des entsprechenden Epoxids mit $MePh_2P$ in Gegenwart von *para*-Chlorbenzaldehyd wurde sogar 20 % des Zimtsäureesters isoliert (Schema 5.5).[89c] Offensichtlich zerfallen unter diesen Reaktionsbedingungen bereits 5–20 % des Betains durch Retroaddition in die Edukte, bevor es zum Ringschluss unter Oxaphosphetanbildung kommt. Dies zeigt laut Vedejs die geringe Stabilität dieser Betaine, da nach der Öffnung des Epoxids nur eine Rotation um 180° um die CC-Bindung nötig ist, damit der Ringschluss zum Oxaphosphetan erfolgen kann.

Schema 5.5 Kreuzungsexperiment ausgehend von einem Epoxid



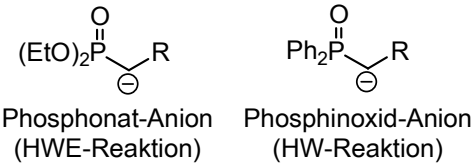
Semistabilisierte Ylide: Oxaphosphetanringe können nur in Ausnahmefällen im ^{31}P-NMR-Spektrum beobachtet werden.[89c,97] Im allgemeinen wird als geschwindigkeitsbestimmender Schritt der Gesamtreaktion die Addition des Wittig-Ylids an die Carbonylverbindung angesehen. Die semistabilisierten Ylide zeigen oft bei Wittig-Reaktionen eine geringere Stereoselektivität als unstabilisierte oder stabilisierte Ylide. Sie wurden aufgrund des mechanistischen Interesses an der Wittig-Reaktion eingehend untersucht.[85,87,90b]

5.1.2 Die Horner-Wadsworth-Emmons- und Wittig-Horner-Reaktion

5.1.2.1 Einleitung

Bereits kurze Zeit nach Entdeckung der Wittig-Reaktion wurde über die Reaktionen von phosphorylstabilisierten Carbanionen mit Carbonylverbindungen zu Alkenen berichtet, die in hohen Ausbeuten und oft guten Stereoselektivitäten (meist unter *E*-Selektivität) verliefen.[98,99] Nach ihren Entdeckern bezeichnete man die Reaktionen der Phosphonate als „Horner-Wadsworth-Emmons-Reaktionen“ (HWE-Reaktionen), die der Phosphinoxide als „Horner-Wittig-Reaktionen“ (HW-Reaktionen), wobei die Namensgebung in der Literatur nicht einheitlich verwendet wird. Strukturen typischer phosphorylstabilisierter Carbanionen sind in Schema 5.6 dargestellt.

Schema 5.6

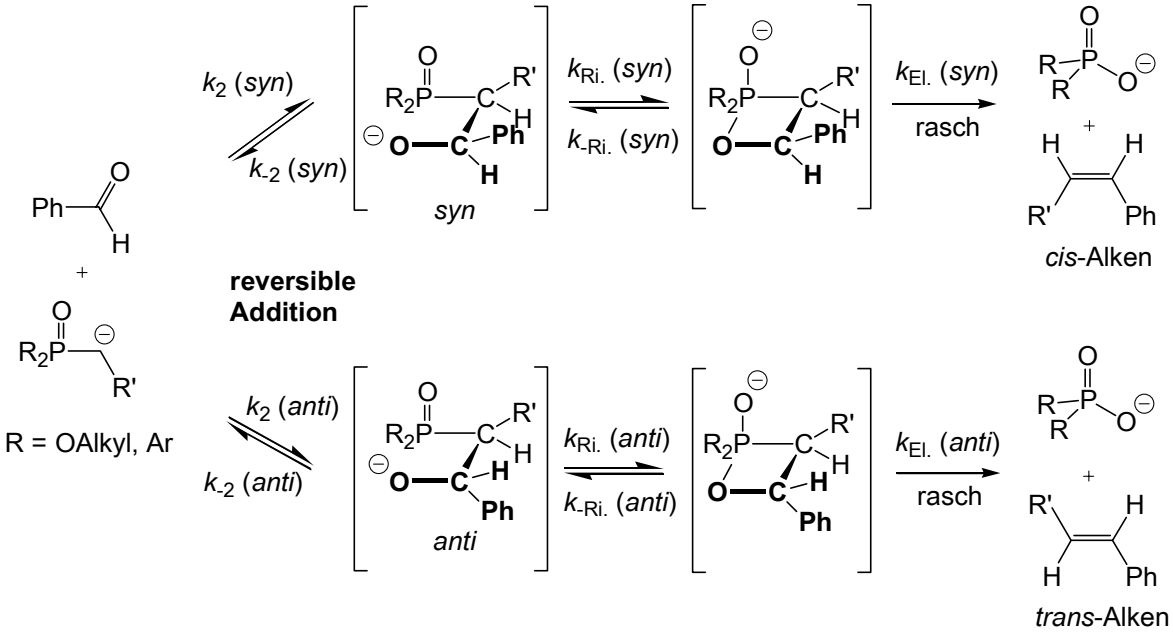


Beide Reaktionen bieten den Vorteil der leichten Zugänglichkeit der Edukte, kombiniert mit der leichten Abtrennung der wasserlöslichen Dialkylphosphate bzw. Diphenylphosphinsäuresalze von den Produktalkenen, sowie eine höhere Reaktivität verglichen mit den neutralen Wittig-Yliden. Gute Ausbeuten an Alkenen erhält man bei den HWE-Reaktionen meist nur, wenn der Substituent R eine negative Ladung stabilisieren kann, wie z.B. R = C(O)R, COOR, CN, NO_2, Aryl, Vinyl, SO_2R, OR, NR_2. Diese Limitierung kann durch die Verwendung der Phosphinoxide in Kombination mit der von Warren und Mitarbeitern[100] ausgearbeiteten sog. „stereokontrollierten Horner-Wittig-Reaktion“ umgangen werden. Sie wird stufenweise unter Isolierung der Zwischenstufen durchgeführt und erlaubt auch die Verwendung von nichtstabilisierenden Substituenten in α-Stellung.

5.1.2.2 Mechanismus

Der heute allgemein akzeptierte Mechanismus entspricht dem der Wittig-Reaktion (Schema 5.3) und ist in Schema 5.7 am Beispiel der Reaktion mit Benzaldehyd dargestellt. Im Gegensatz zu den Oxaphosphetanen der Wittig-Reaktion ließen sich die Oxaphosphetanzwischenstufen in Schema 5.7 bisher nicht spektroskopisch beobachten. Die Reversibilität des ersten Additionsschrittes wurde durch Kreuzungs- und Deprotonierungsexperimente,[101] die analog den bei der Wittig-Reaktion in Kapitel 5.1.1.2 beschriebenen Experimenten durchgeführt wurden, demonstriert.

Schema 5.7 Mechanismus der Horner-Wadsworth-Emmons- und Horner-Wittig-Reaktion am Beispiel der Reaktion mit Benzaldehyd.



Nach neueren quantenchemischen Rechnungen[102,103] zur HWE-Reaktion stellt in der Gasphase der Ringschluss zu dem Oxaphosphetanring den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt dar. Dies steht in Einklang mit der oftmals beobachteten *E*-Selektivität der HWE-Reaktion. Unter Berücksichtigung von Solvensmolekülen in den quantenchemischen Berechnungen könnte jedoch nach Brandt und Rein[103] je nach Lösungsmittel auch der erste Additionsschritt geschwindigkeitsbestimmend werden. Die großen Fehlergrenzen der quantenchemischen Rechnungen erlaubten allerdings keine eindeutigen Aussagen. Ando[102b] fand bei seinen Rechnungen auch unter Einbeziehung von Diethylethermolekülen keine Änderung des geschwindigkeitsbestimmenden Schrittes gegenüber der Gasphase.

Wenn die Bildung des Oxaphosphetanringes den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt darstellt und die nachfolgende Eliminierung schnell verläuft, sodass $k_{\text{-Ri.}}$ vernachlässigt werden kann, erhält man für die Gesamtreaktion das in Gleichung (5.1) dargestellte Geschwindigkeitsgesetz.

$$\frac{d[\text{P}]}{dt} = k_2(syn)\cdot[\text{Nucleophil}]\cdot[\text{Aldehyd}]\cdot\frac{k_{\text{Ri.}}(syn)}{k_{\text{Ri.}}(syn)+k_{-2}(syn)} + k_2(anti)\cdot[\text{Nucleophil}]\cdot[\text{Aldehyd}]\cdot\frac{k_{\text{Ri.}}(anti)}{k_{\text{Ri.}}(anti)+k_{-2}(anti)} \tag{5.1}$$

Da die Größe des Terms $\frac{k_{\text{Ri.}}(syn)}{k_{\text{Ri.}}(syn)+k_{-2}(syn)} + \frac{k_{\text{Ri.}}(anti)}{k_{\text{Ri.}}(anti)+k_{-2}(anti)}$ nicht bekannt und von Reaktion zu Reaktion unterschiedlich ist, lässt eine Messung der Gesamtgeschwindigkeit der Horner-Wadsworth-Emmons-Reaktion keinen genauen Rückschluss auf die Nucleophilie des verwendeten Carbanions zu. Obwohl quantenchemische Rechnungen bisher fehlen, um den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der verwandten Wittig-Horner-Reaktion zu evaluieren, lassen sich diese Schlussfolgerungen wahrscheinlich auch auf die Reaktionen der Phosphinoxide übertragen.

5.1.3 Aufgabenstellung

Die in den Kapiteln 3 und 4 beschriebenen neuen Referenzelektrophile mit $-18 < E < 0$ ermöglichen nun erstmals das Studium der Reaktivität der synthetisch so wichtigen Wittig-Ylide und phosphorylstabilisierten Carbanionen im Vergleich zu anderen C-Nucleophilen.

Im Rahmen dieser Arbeit sollten die *N*- und *s*-Parameter ausgewählter Wittig-Ylide und phosphorylstabilisierter Carbanionen durch die Verfolgung ihrer Reaktionen mit den Referenzelektrophilen des neu aufgestellten Basissatzes bestimmt werden. Auf der Grundlage der zahlreichen publizierten Geschwindigkeitskonstanten von Wittig-Reaktionen mit Aldehyden sollte im Anschluss überprüft werden, ob Gleichung (1.1) die Vorhersage der Geschwindigkeit von Wittig-Reaktionen ermöglicht. Dazu mussten zunächst die *E*-Parameter der am häufigsten in den Literaturexperimenten verwendeten Aldehyde bestimmt werden, da Reaktivitätsdaten für Aldehyde oder Ketone im Arbeitskreis von Mayr bisher nicht vorhanden waren.

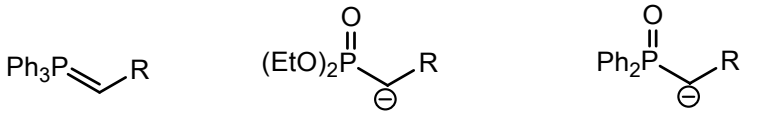
Mit den *N*- und *s*-Parametern für diese Nucleophile wäre es dann erstmals möglich, die Reaktivitätsdifferenz von phosphorylstabilisierten Carbanionen und ungeladenen Wittig-Yliden zu quantifizieren. Anhand von Literaturdaten sollte überprüft werden, ob auch eine ungefähre Vorhersage der Geschwindigkeit der HWE- und HW-Reaktionen mit Gleichung (1.1) möglich ist, d.h. ob die durch die *N*- und *s*-Parameter abgeleitete Reaktivitätsdifferenz zwischen Wittig-Yliden und phosphorylstabilisierten Carbanionen auch bei der Geschwindigkeit von Olefinierungsreaktionen gefunden wird.

5.2 Auswahl und Synthese der zu untersuchenden Systeme

5.2.1 Auswahl der Wittig-Ylide und phosphorylstabilisierten Carbanionen

Zur Quantifizierung der Reaktivitätsdifferenz zwischen ungeladenen Wittig-Yliden, anionischen Horner-Wadsworth-Emmons-Phosphonaten und anionischen Wittig-Horner-Phosphinoxiden (Schema 5.8) wurden für alle drei Verbindungsklassen gleiche Substituenten (R = CN und COOEt) gewählt, wobei die einfache Zugänglichkeit sowie die Verfügbarkeit von pK_S-Daten im Vordergrund stand.

Schema 5.8

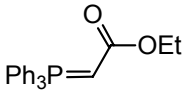
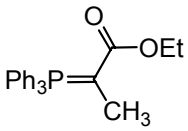
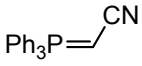
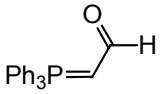
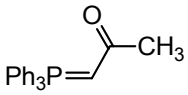
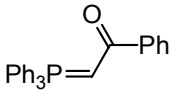
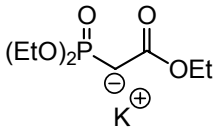
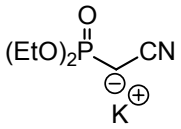
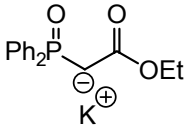
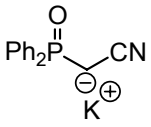


Wittig-Ylid | Horner-Wadsworth-Emmons Phosphonat | Horner Phosphinoxid

Zusätzlich wurden einige Wittig-Ylide in die Untersuchungen mit einbezogen, für die zum Teil Geschwindigkeitskonstanten ihrer Reaktionen mit Aldehyden in der Literatur verfügbar sind. Die Auswahl wurde auf kommerziell erhältliche stabilisierte Wittig-Ylide beschränkt, welche relativ unempfindlich gegen Wasser und Luftsauerstoff sind. Bei den Reaktionen der stabilisierten Ylide mit Aldehyden stellt der erste Additionsschritt den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt dar (vgl. Schema 5.3),[85] der einer durch Gleichung (1.1) beschreibbaren Elektrophil-Nucleophil-Kombination entspricht. Im Gegensatz dazu ist bei den unstabilisierten Wittig-Yliden erst die Eliminierung zum Alken, deren Geschwindigkeit nicht vorhergesagt werden kann, geschwindigkeitsbestimmend (vgl. Kapitel 5.1.1.2). Aufgrund ihrer hohen Empfindlichkeit gegenüber Feuchtigkeit und Luftsauerstoff wurde auf eine Studie der Reaktivität der semistabilisierten Ylide verzichtet.

Alle studierten Verbindungen sowie die pK_S-Werte ihrer korrespondierenden Säuren in DMSO sind in Tabelle 5.1 aufgeführt.

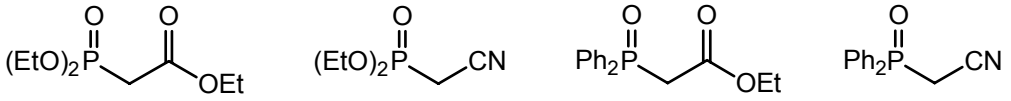
Tabelle 5.1 Wittig-Ylide (**57**) und phosphorylstabilisierte Carbanionen (**58**) mit den pK_S-Werten[64,104] ihrer korrespondierenden Säuren in DMSO.

	Nucleophil	pK_S (DMSO)
57a		8.50
57b		9.3
57c		7.06
57d		6.09
57e		7.1
57f		6.16
58a		18.6
58b		16.36
58c		unbekannt
58d		16.84

5.2.2 Synthese der Wittig-Ylide und phosphorylstabilisierten Carbanionen

Die Synthese der in dieser Arbeit verwendeten Phosphonat- und Phosphinoxid-Anionen **58a**–**d** ging von den korrespondierenden CH-Säuren (**58a**–**d)**-H aus (Schema 5.9), die im Fall der Phosphonate **58a**-H und **58b**-H kommerziell erhältlich waren.

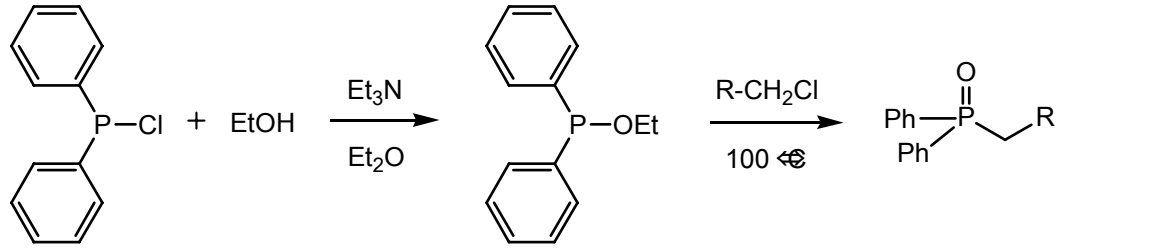
Schema 5.9



58a-H **58b**-H **58c**-H **58d**-H

Die Phosphinoxide **58c**-H und **58d**-H wurden ausgehend von kommerziell erhältlichem Chlordiphenylphosphin **59** synthetisiert (Schema 5.10), welches mit Ethanol unter Zusatz von Triethylamin nach einer Literaturvorschrift von Quin und Anderson[105] in 55 %iger Ausbeute zum Diphenylphosphinigsäureethylester (**60**) reagierte. Die anschließende Arbuzov-Reaktion mit Chloracetonitril bzw. Chloressigsäureethylester nach Regitz und Anschütz[106] führte in guten Ausbeuten zum (Diphenylphosphinoyl)essigsäureethylester (**58c**-H) bzw. (Diphenylphosphinoyl)acetonitril (**58d**-H).

Schema 5.10



59 **60** 55 %

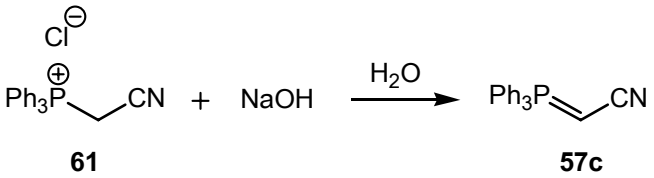
R = COOEt **58c**-H 72 %
CN **58d**-H 77 %

Die Synthese der Kaliumsalze (**58a**–**d**)-K wurde nach dem in Kapitel 4.4.1.1 beschriebenen Verfahren durch Deprotonierung mit einer frisch bereiteten Kaliumethanolatlösung versucht. Die Synthese von **58a**-K in Form eines farblosen Feststoffes gelang in 86 %iger Ausbeute. Dagegen verlief die Deprotonierung von **58c** laut ^{1}H-NMR-Spektrum nicht quantitativ, und bei den cyanosubstituierten Ausgangsverbindungen **58b**,**d** konnte nach dem Entfernen des Lösungsmittels keine Kristallisation der Kaliumsalze erreicht werden.

Für die kinetischen und präparativen Untersuchungen wurden deshalb die Kaliumsalze (**58b**–**d**)-K durch Deprotonierung mit einem geringen Unterschuss an Kalium-*tert*-butylat in situ hergestellt. Dabei wurde stets nur *frisch* sublimiertes Kalium-*tert*-butylat verwendet, da in Literatur [107] von der Bildung einer weiteren Spezies neben dem gewünschten Carbanion **58b** berichtet wurde, als älteres Kalium-*tert*-butylat bei der Deprotonierung von **58b**-H verwendet wurde.

Die Wittig-Ylide **57a**–**f** sind, mit Ausnahme von **57c**, kommerziell in Reinheiten > 95 % erhältlich und wurden z.T. vor ihrer Verwendung durch Umkristallisation aus wasserfreiem Essigsäureethylester gereinigt. **57c** wurde nach dem von Mauduit et al.[108] beschriebenen Verfahren aus kommerziell erhältlichem Cyanomethyltriphenylphosphoniumchlorid (**61**) durch Deprotonierung mit verdünnter Natronlauge in 41 %iger Ausbeute dargestellt (Schema 5.11).

Schema 5.11



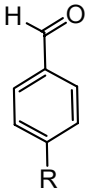
61 **57c**

41 %

5.2.3 Auswahl der Aldehyde

Für einige der Reaktionen der Wittig-Ylide **57** mit Benzaldehyd (**62a**), *para*-Cyanobenzaldehyd (**62b**) und *para*-Nitrobenzaldehyd (**62c**) aus Schema 5.12 sind absolute Geschwindigkeitskonstanten in der Literatur publiziert. Daher sollten im Rahmen dieser Arbeit die *E*-Parameter dieser drei aromatischen Aldehyde bestimmt werden.

Schema 5.12



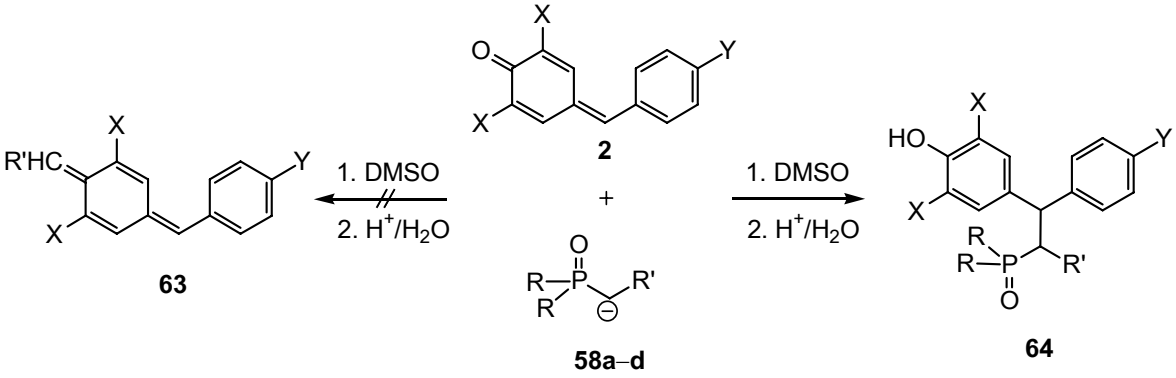
R	**Nr.**
H	**62a**
CN	**62b**
NO_2	**62c**

5.3 Präparative Untersuchungen

5.3.1 Reaktionsprodukte der phosphorylstabilisierten Carbanionen 58a–d

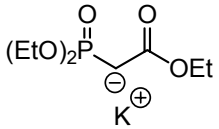
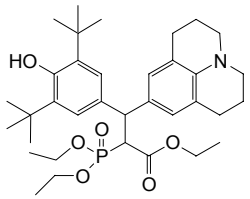
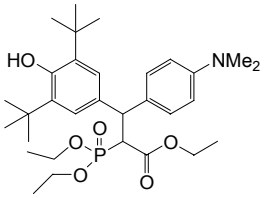
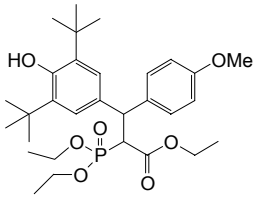
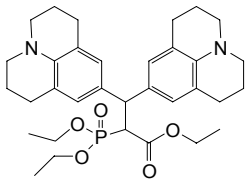
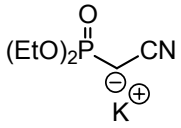
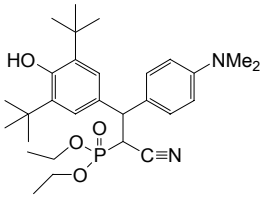
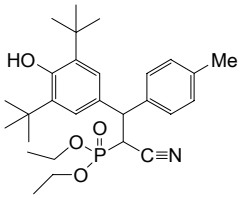
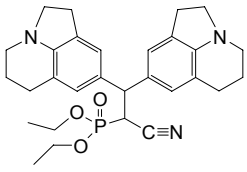
Reaktionen von akzeptorsubstituierten Carbanionen mit Chinonmethiden **2** und Benzhydrylkationen **1** führen zu einfachen Additionsprodukten mit einer neuen C-C-Bindung (vgl. Kapitel 4.3). Dies ist auch für die Reaktionen der in dieser Arbeit untersuchten phosphorylstabilisierten Carbanionen **58a**–**d** mit Benzhydrylium-Ionen zu erwarten. Bei den Reaktionen mit den Chinonmethiden **2** ist zusätzlich noch ein Angriff von **58a**–**d** an den Carbonylkohlenstoff unter Bildung von **63** mit einer exocyclischen Doppelbindung denkbar (Schema 5.13). Aufgrund der sterisch anspruchsvollen Substituenten X in den Chinonmethiden **2** (X = Br, Ph, *tert*-Butyl) sollte dieser Angriff jedoch deutlich verlangsamt sein und erscheint damit unwahrscheinlich.

Schema 5.13 Mögliche Produkte bei den Reaktionen von **58a**–**d** mit den Chinonmethiden **2**.

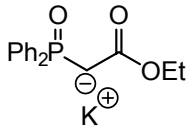
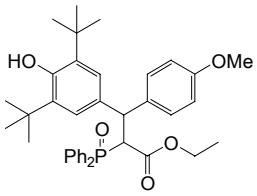
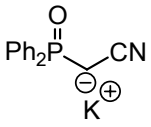
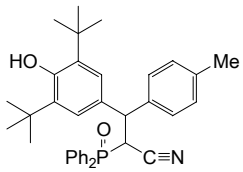
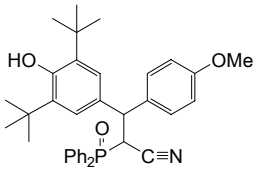
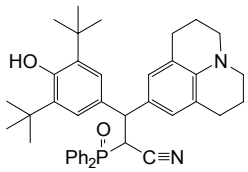
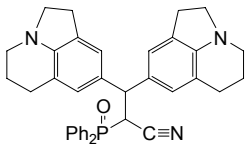


Die in dieser Arbeit untersuchten Reaktionen der Carbanionen **58a**–**d** mit den Chinonmethiden **2a**–**g** führten ausschließlich zu den Phenolen **64** (Schema 5.13), wobei in den NMR-Spektren der Rohprodukte eine ca. 1 : 1 Mischung der beiden möglichen Diastereomeren beobachtet wurde. Bei den Reaktionen mit den Tetrafluoroborat-Salzen der Benzhydrylkationen **1a**,**b** wurden ebenfalls ausschließlich die einfachen Additionsprodukte isoliert. Es wurde darauf verzichtet, die Produkte aller kinetisch untersuchten Reaktionen präparativ zu untersuchen, da für die unterschiedlichen Chinonmethide bzw. Benzhydrylkationen ein übereinstimmender Reaktionsverlauf angenommen werden kann. Die z.T. geringen Ausbeuten in Tabelle 5.2 sind eine Folge der in keinem Fall optimierten Aufarbeitung.

Tabelle 5.2 Produkte der Reaktionen der Chinonmethide **2a**–**d** und Benzhydrylkationen **1a**,**b** mit den Kaliumsalzen (**58a**–**d**)-K in DMSO nach Aufarbeitung mit verdünnter Mineralsäure.

Nucleophil	Elektrophil[a]	Produkt		Ausbeute
 **58a**-K	**2a**		**65**	43 %
	2b		**66**	63 %
	2c		**67**	63 %
	1b		**68**	15 %[b]
 **58b**-K	**2b**		**69**	25 %
	2d		**70**	66 %
	1a		**71**	27 %

Fortsetzung von Tabelle 5.2:

 **58c**-K	**2c**		**72**	31 %
 **58d**-K	**2d**		**73**	89 %
	2c		**74**	68 %
	2d		**75**	89 %
	1a		**76**	46 %

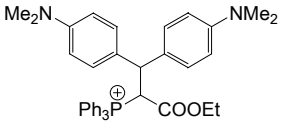
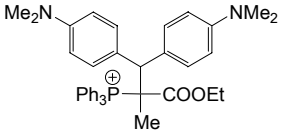
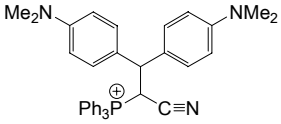
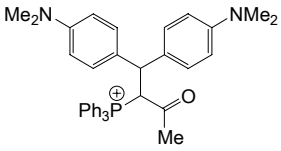
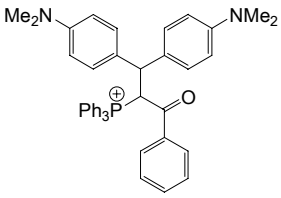
[a] Strukturen siehe Tabelle 3.4 und Tabelle 4.7. [b] Teilweise Zersetzung bei der säulenchromatografischen Reinigung.

5.3.2 Reaktionsprodukte der Wittig-Ylide 57a–f

Die Produkte der Reaktionen der Wittig-Ylide **57a–f** mit den Benzhydrylkationen **1** wurden am Beispiel des Tetrafluoroborat-Salzes **1f**-BF_4 studiert (Tabelle 5.3). Aufgrund der Ähnlichkeit der Reaktionen wurde darauf verzichtet, von allen Elektrophil-Nucleophil Kombinationen, bei denen die Geschwindigkeitskonstanten ihrer Reaktionen bestimmt wurden, das Reaktionsprodukt zu isolieren.

Wegen der z.T. geringen Stabilität der Produkte wurden äquimolare Mengen der Edukte in getrockneten NMR-Rohren unter Schutzgas und Feuchtigkeitsausschluss in $CDCl_3$ zur Reaktion gebracht und auf eine Isolation der Produkte verzichtet. Mit Ausnahme der Reaktion des Formylmethylentriphenylphosphorans (**57d**) konnte in allen Fällen das einfache Additionsprodukt nachgewiesen werden (Tabelle 5.3).

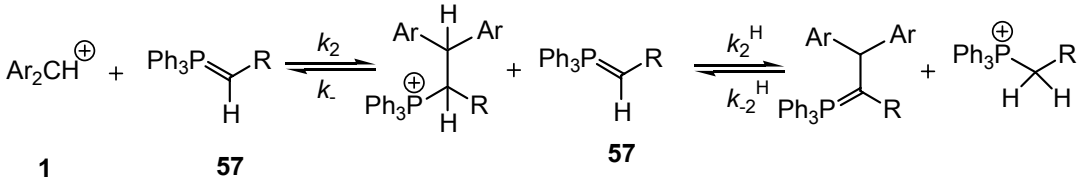
Tabelle 5.3 Produkte der Reaktionen des Benzhydrylsalzes **1f**-BF_4 mit den Wittig-Yliden **57a**–**f** im Verhältnis 1 : 1 (20 °C, $CDCl_3$).

Nucleophil	Elektrophil	Produkt	Nr.	Ausbeute laut ^{1}H-NMR
57a	**1f**-BF_4		**77**	>90 %
57b	**1f**-BF_4		**78**	>75 %[a]
57c	**1f**-BF_4		**79**	>93 %
57e	**1f**-BF_4		**80**	>84 %
57f	**1f**-BF_4		**81**	> 89 %

[a] Daneben sind im ^{1}H-NMR-Spektrum eingesetztes Nucleophil sowie das daraus durch Protonierung entstandene Phosphoniumsalz erkennbar.

Da bei den kinetischen Untersuchungen der Reaktionen der Wittig-Ylide **57** mit den Benzhydrylkationen **1** das Wittig-Ylid stets in hohem Überschuss (mind. 8 Äquivalente) eingesetzt wird, kann das im primären Reaktionsschritt gebildete Phosphonium-Salz mit einem weiteren Molekül des Wittig-Ylids unter Protonenübertragung reagieren (Schema 5.14).

Schema 5.14 Reaktionsfolge unter Protonenübertragung bei der Reaktion eines Überschusses eines Wittig-Ylids **57** mit einem Benzhydrylkation **1**.

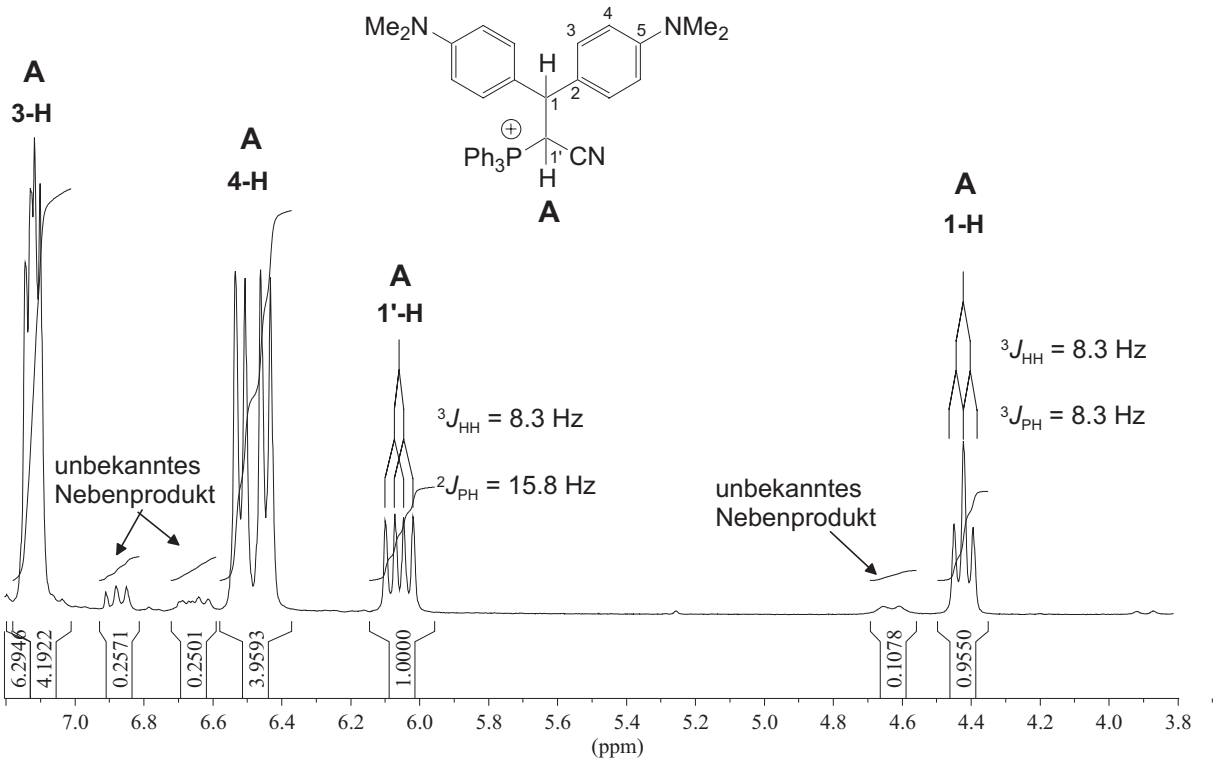


1 **57** **57**

In ^{1}H-NMR-Versuchen wurde untersucht, unter welchen Bedingungen diese Folgereaktion abläuft. Dabei wurde das Benzhydrylium-Tetrafluoroborat **1f** in einem NMR-Röhrchen in $CDCl_3$ vorgelegt und in zwei getrennten Versuchen einmal mit einem und das andere Mal mit zwei Äquivalenten des entsprechenden Wittig-Ylids **57** versetzt. Es zeigte sich, dass bei der Reaktion mit einem Äquivalent der Wittig-Ylide **57a**,**c**,**e**,**f** in allen Fällen zu über 84 % das einfache Additionsprodukt der C-Alkylierung nachweisbar war (vgl. z.B. die oberen Spektren von Abbildung 5.1 und Abbildung 5.2 für die Reaktionen von **57a**,**c** mit **1f**-BF_4).

Bei der Reaktion mit zwei Äquivalenten der Wittig-Ylide **57c** bzw. **57e** kam es zur fast quantitativen Deprotonierung der primär gebildeten Additionsprodukte (vgl. das untere Spektrum von Abbildung 5.1 für die Reaktion von **57c** mit **1f**-BF_4). Dies erkannte man in den ^{1}H-NMR-Spektren am Verlust der Diastereotopie der Arylreste des Benzhydrylteils und dem Verlust der ^3J-Kopplung des benzhydrylischen Wasserstoffatoms. Dagegen kam es bei der Reaktion von **1f** mit zwei Äquivalenten von **57a** nur zu einer teilweisen Protonenübertragung, sodass beide Produkte in den ^{1}H-NMR-Spektren nebeneinander vorlagen (vgl. das untere Spektrum von Abbildung 5.2). Nur bei der Reaktion von **1f**-BF_4 mit zwei Äquivalenten von **57f** blieb die Reaktion vollständig auf der Stufe des einfachen Additionsproduktes stehen, und es ließ sich keine Protonenübertragung erkennen.

Verhältnis Elektrophil (1f) zu Nucleophil (57c) 1 : 1:



Verhältnis Elektrophil (1f) zu Nucleophil (57c) 1 : 2:

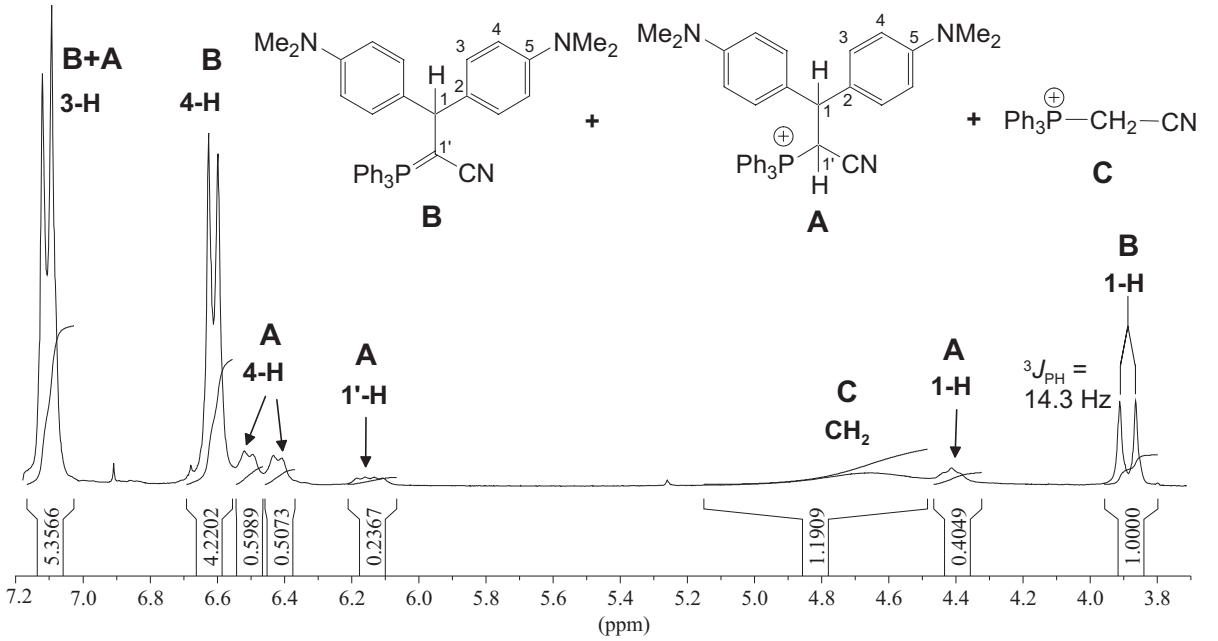
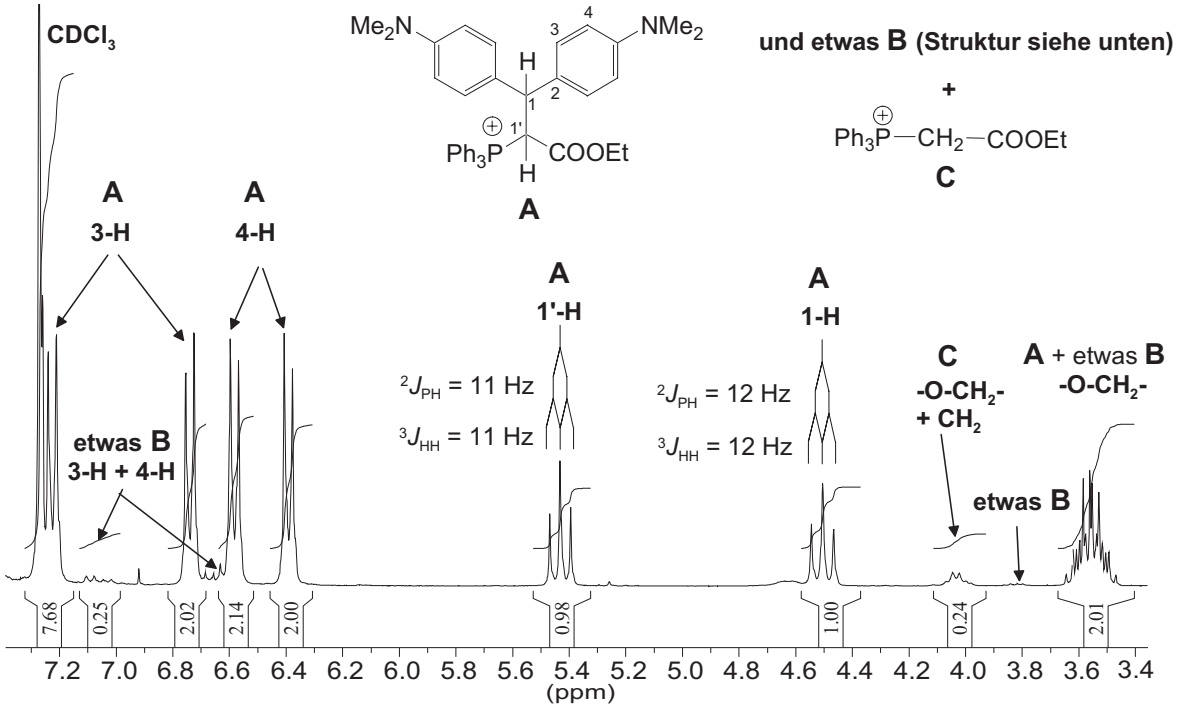


Abbildung 5.1 Ausschnitt aus den ^{1}H-NMR-Spektren (300 MHz) der Produkte bei der Reaktion von **1f**-BF_4 mit einem oder zwei Äquivalenten **57c** ($CDCl_3$, 20 °C).

Verhältnis Elektrophil (1f) zu Nucleophil (57a) 1 : 1:



Verhältnis Elektrophil (1f) zu Nucleophil (57a) 1 : 2:

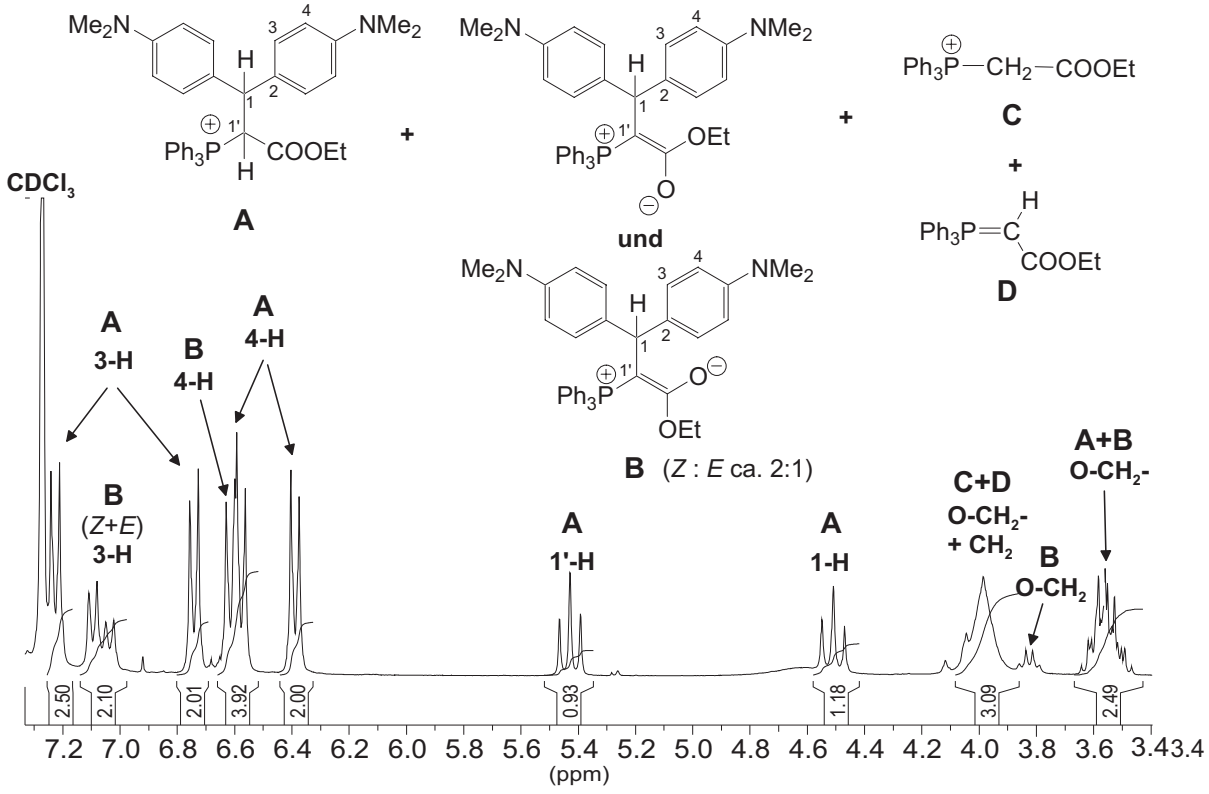


Abbildung 5.2 Ausschnitt aus den ^{1}H-NMR-Spektren (300 MHz) der Produkte bei der Reaktion von **1f**-BF_4 mit einem oder zwei Äquivalenten **57a** ($CDCl_3$, 20 °C).

Die Entstehung der Phosphoniumsalze A bei der Vereinigung äquimolarer Mengen an Benzhydrylium-Salz **1f**-BF_4 und Phosphorylid zeigt, dass die bei Verwendung eines Ylid-Überschusses beobachtbare Protonenübertragung eine nachgeschaltete Reaktion ist, welche die Geschwindigkeit des photometrisch verfolgten Verbrauchs an Benzhydrylium-Ion nicht beeinflusst.

In allen UV-Vis-spektroskopischen Messungen konnte eine exponentielle Abnahme der Kationenabsorption nach der Zugabe variabler Mengen des Wittig-Ylids beobachtet werden, und die Auftragung von $k_{1\psi}$ gegen [Nu] resultierte in einer Geraden. Daraus folgt wiederum, dass es sich um eine einfache Kinetik 2. Ordnung handelt und die Protonenübertragung nicht den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt für den Verbrauch des Benzhydrylium-Ions darstellen kann.

Bei der Reaktion von **1f**-BF_4 mit einem oder zwei Äquivalenten Formylmethylentriphenyl-phosphoran (**57d**) lässt sich das Reaktionsprodukt in den ^{1}H- oder ^{13}C-NMR-Spektren nicht identifizieren. M. M. Kayser et al.[109] beschreiben, dass die zu **57d** korrespondierende Säure instabil ist und sich nicht einmal im ^{1}H-NMR-Spektrum beobachten lässt. Dies lässt eine ebenso geringe Stabilität für das Reaktionsprodukt von **57d** mit **1f**-BF_4 vermuten. Obwohl die Produktanalyse aus den erläuterten Gründen nicht möglich war, ist anzunehmen, dass der photometrisch beobachtete Prozess die CC-Verknüpfung ist.

5.4 Kinetische Untersuchungen

5.4.1 Reaktionen der phosphorylstabilisierten Carbanionen 58a–d mit Referenzelektrophilen

5.4.1.1 Messmethode

Bei den Reaktionen der Carbanionen **58a**–**d** mit den Elektrophilen **1** und **2** zeigten die primär gebildeten Reaktionsprodukte im UV-Vis-Spektrum eine deutlich kürzerwellige Absorption als die Ausgangselektrophile, sodass die Reaktionen photometrisch verfolgt werden konnten. Für die Reaktionen der Carbanionen **58a**–**d** mit den Chinonmethiden **2a**–**g** sowie dem Benzhydrylkation **1a** wurden die zeitlichen Änderungen der UV-Absorptionen im Bereich von λ = 200 bis 620 nm verfolgt. Für die langsameren Reaktionen wurde ein Diodenarray-Spektrometer mit einer Tauchsonde mit Lichtleiteroptik, bei den schnelleren Reaktionen ein Stopped-flow-Messsystem eingesetzt, bei dem die zeitliche Änderung der UV-Absorption bei bestimmten Wellenlänge mit einem Photomultiplier erfasst wurde.

5.4.1.2 Absorptions-Zeit-Verlauf und Mechanismus der Additionsreaktion

Die Reaktionen wurden analog den in Kapitel 4.4.1 beschriebenen Reaktionen der akzeptorsubstituierten Carbanionen durchgeführt. Im Falle der Kaliumsalze wurden zum Teil zusätzlich noch 1.01 bis 1.10 Äquivalente 18-Krone-6 zugesetzt, um eine vollständige Dissoziation der Kaliumsalze in Lösung zu gewährleisten.

Für die Reaktionen der Carbanionen **58a**–**d** mit den Elektrophilen **1a** und **2a**–**g** wurde eine exponentielle Abnahme der Absorption mit einer vernachlässigbar kleinen Endabsorption beobachtet. Das Auftreten von isosbestischen Punkten beweist, dass keine langlebigen UV-aktiven Zwischenstufen auftreten (vgl. Abbildung 5.3).

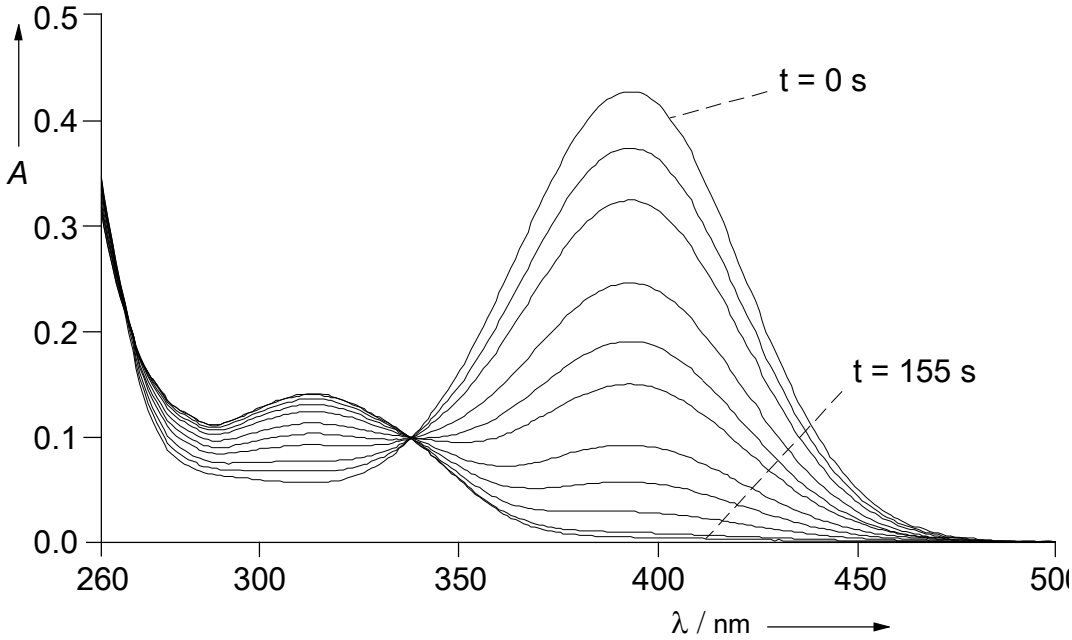
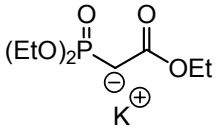
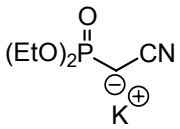
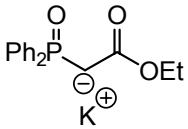
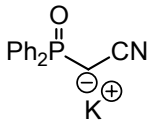


Abbildung 5.3 Isosbestischer Punkt bei der Reaktion von **2c** mit **58a**-K (DMSO, 20 °C).

Für die Additionen der Carbanionen **58a**–**d** an die Chinonmethide **2a**–**g** wird der in Schema 4.9 dargestellte Mechanismus angenommen. Die Additionsreaktionen verliefen dabei stets quantitativ unter Bildung der Additionsprodukte **41** oder **43**. Der Zusatz der zum Anion korrespondierenden CH-Säure (**58a**–**d**)-H war somit nicht notwendig. Die Auswertung erfolgte unter der Annahme eines Geschwindigkeitsgesetzes 2. Ordnung für eine Reaktion mit irreversiblem Reaktionsverlauf (vgl. Kapitel 2.2). Alle Geschwindigkeitskonstanten für die Additionsreaktionen der Carbanionen **58a**–**d** mit **1a** sowie mit **2a**–**g** sind in Tabelle 5.4 zusammengefasst.

Tabelle 5.4 Geschwindigkeitskonstanten der Reaktionen der Chinonmethide **2a**–**g** und des Benzhydrylkations **1a** mit den Carbanionen **58a**–**d** in DMSO oder CH_3CN bei 20 °C.

$^{\ominus}CHR^1R^2$	Gegenion	Elektrophil	k_2 / L mol^{-1} s^{-1}[a]
 **58a**-K (DMSO)	K^+ / 18-Krone-6	**2a**	5.91 ± 0.07
	K^+ / 18-Krone-6	**2b**	(1.38 ± 0.02) × 10^1
	K^+ / 18-Krone-6	**2c**	(1.25 ± 0.01) × 10^2
	K^+	**2d**	(1.97 ± 0.03) × 10^2
	K^+ / 18-Krone-6	**2g**	(5.96 ± 0.13) × 10^4
	K^+ / 18-Krone-6	**1a**-BF_4	(6.24 ± 0.18) × 10^5
58a-K (CH_3CN)	K^+ / 18-Krone-6	**2b**	1.13 × 10$^{1[b]}$
	K^+ / 18-Krone-6	**2c**	6.85 × 10$^{1[b]}$
 **58b**-K (DMSO)	K^+	**2a**	2.78 ± 0.01
	K^+ / 18-Krone-6	**2b**	6.36 ± 0.13
	K^+ / 18-Krone-6	**2c**	(4.21 ± 0.17) × 10^1
	K^+ / 18-Krone-6	**2d**	(6.41 ± 0.30) × 10^1
	K^+ / 18-Krone-6	**2g**	(2.10 ± 0.07) × 10^4
	K^+ / 18-Krone-6	**1a**-BF_4	(3.61 ± 0.06) × 10^5
 **58c**-K (DMSO)	K^+ / 18-Krone-6	**2a**	(1.07 ± 0.02) × 10^1
	K^+ / 18-Krone-6	**2b**	(1.46 ± 0.02) × 10^1
	K^+ / 18-Krone-6	**2c**	(1.33 ± 0.04) × 10^2
	K^+ / 18-Krone-6	**2d**	2.32 × 10$^{2[c]}$
	K^+ / 18-Krone-6	**2g**	(8.76 ± 0.15) × 10^4
	K^+ / 18-Krone-6	**1a**-BF_4	(2.02 ± 0.94) × 10^6
 **58d**-K (DMSO)	K^+ / 18-Krone-6	**2b**	(1.08 ± 0.03) × 10^1
	K^+ / 18-Krone-6	**2c**	(6.95 ± 0.16) × 10^1
	K^+ / 18-Krone-6	**2d**	(1.19 ± 0.03) × 10^2
	K^+ / 18-Krone-6	**2g**	(4.08 ± 0.06) × 10^4
	K^+ / 18-Krone-6	**1a**-BF_4	(2.08 ± 0.08) × 10^6

[a] Die angegebenen Geschwindigkeitskonstanten sind Mittelwerte aus drei bis fünf Experimenten mit unterschiedlichen Anionenkonzentrationen. [b] k_2 aus Messungen von -30 bis 20 °C bestimmt. [c] k_2 aus der Auftragung von ln $k_{1\psi}$ gegen [Nu] bestimmt, $r^2 = 0.9999$.

5.4.2 HWE-Reaktionen mit den aromatischen Aldehyden 62a–c

Im Rahmen dieser Arbeit wurde am Beispiel von **58a**-K die Kinetik der Horner-Wadsworth-Emmons-Reaktionen mit den aromatischen Aldehyden **62a–c** in DMSO untersucht, da in der Literatur keine absoluten Geschwindigkeitskonstanten für die HWE- oder HW-Reaktion mit aromatischen Aldehyden in aprotischen Lösungsmitteln publiziert sind. Dazu wurde die Zunahme der bei der Reaktion entstehenden Zimtsäureester in Abhängigkeit von der Zeit UV-Vis-spektroskopisch verfolgt. In allen Fällen wurde ein Anstieg der Absorptionen bis zu einem konstanten Endwert beobachtet, wie dies in Abbildung 5.4 am Beispiel der Reaktionen von *para*-Cyanobenzaldehyd (**62b**) mit **58a** dargestellt ist.

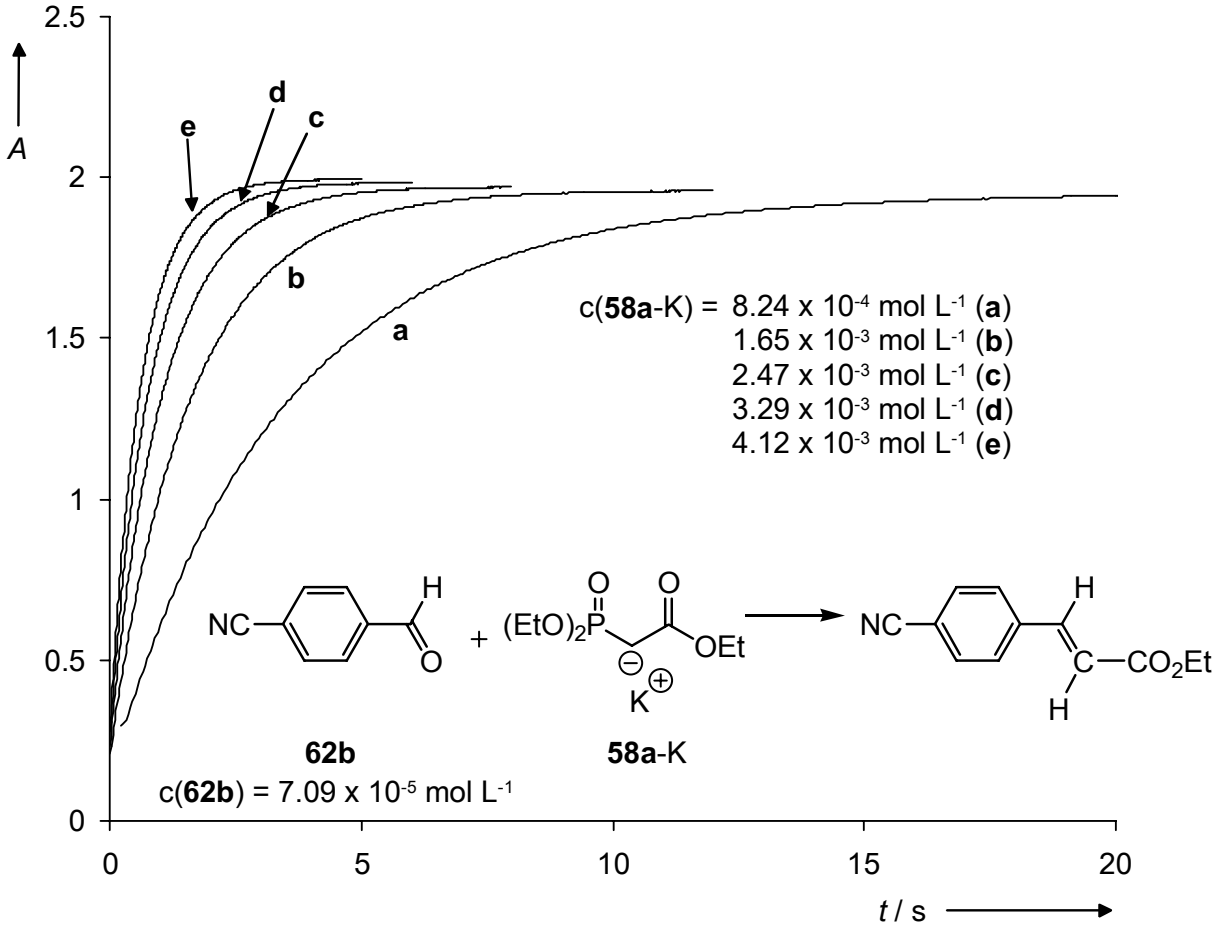


Abbildung 5.4 Absorptions-Zeit-Verläufe bei λ = 287 nm für die Reaktionen von **62b** in Gegenwart von fünf unterschiedlichen Konzentrationen an **58a**-K (DMSO, 20 °C).

Die Auftragung von $k_{1\psi}$ gegen [Nu] ergab in allen Fällen Geraden (vgl. Beispiel in Abbildung 5.5), deren Steigungen den Geschwindigkeitskonstanten 2. Ordnung entsprachen.

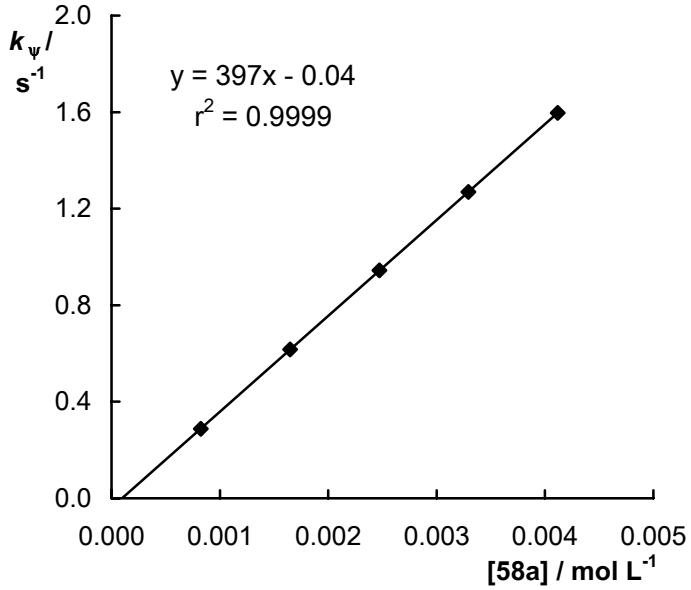
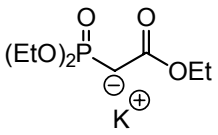


Abbildung 5.5 Auftragung der Geschwindigkeitskonstanten pseudo-erster Ordnung gegen die Nucleophilkonzentration für die Reaktionen von **58a**-K mit **62b**.

Die Auswertung aller Messungen führte zu den in Tabelle 5.5 aufgeführten Geschwindigkeitskonstanten 2. Ordnung.

Tabelle 5.5 Geschwindigkeitskonstanten für die Horner-Wadsworth-Emmons-Reaktionen von **58a** mit den aromatischen Aldehyden **62a**–**c** (DMSO, 20 °C).

Nucleophil	Elektrophil	k_2 / L mol^{-1} s^{-1}
 **58a**-K	Benzaldehyd (**62a**)	1.68
	para-Cyanobenzaldehyd (**62b**)	3.97×10^2
	para-Nitrobenzaldehyd (**62c**)	9.82×10^2

5.4.3 Reaktionen der Wittig-Ylide 57a–f mit Referenzelektrophilen

5.4.3.1 Messmethode

Bei den Reaktionen von **57a**–**f** mit den Benzhydrylkationen **1a**–**i** und den Chinonmethiden **2g**,**h** wurden die zeitlichen Änderungen der UV-Absorptionen im Bereich von λ = 200 bis 700 nm mit den in Kapitel 2 beschriebenen Messgeräten verfolgt.

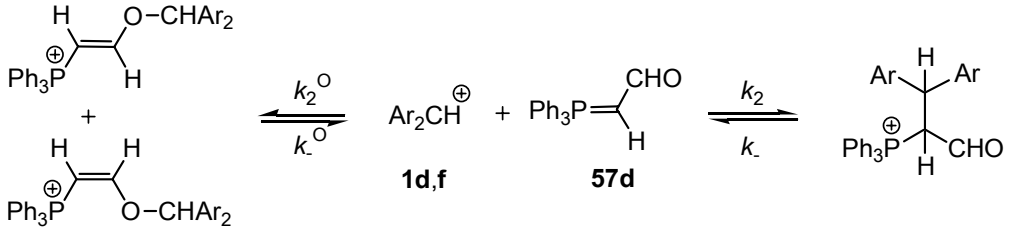
5.4.3.2 Absorptions-Zeit-Verlauf und Mechanismus der Additionsreaktion

Die Reaktionen der Wittig-Ylide **57** mit den Benzhydrylkationen **1** wurden in Dichlormethan studiert, im Fall von **57a** wurde zusätzlich noch DMSO verwendet.

Bis auf die Reaktionen des Acetylmethylentriphenylphosphorans (**57e**) beobachtete man in allen Fällen eine exponentielle Abnahme der Kationenabsorption mit der Zeit. Da auch mit frisch umkristallisiertem **57e** keine einfache Konzentrations/Zeit-Korrelation gefunden wurde, wurde auf eine Charakterisierung der Reaktivität von **57e** verzichtet.

Bei der Zugabe des Formylmethylentriphenylphosphorans (**57d**) zu einer Lösung von **1d** und **1f** entfärbt sich ein Teil der blauen Kationenlösung schlagartig. Dieser Effekt ist bei dem elektrophileren Kation **1f** stärker ausgeprägt und nimmt mit zunehmendem Überschuss an **57d** zu. Die nachfolgende langsamere Abnahme der Restabsorption des Kations verläuft exponentiell und ermöglicht eine Auswertung nach einem Geschwindigkeitsgesetz 1. Ordnung. Eine Erklärung für dieses Verhalten könnte die rasche, reversible O-Alkylierung des Nucleophils sein, die in ein Gleichgewicht mündet. Das verbleibende Benzhydrylkation wird dann nachfolgend durch die langsamere, aber irreversible Reaktion unter C-C-Verknüpfung verbraucht (Schema 5.15).

Schema 5.15



schnelle, reversible Reaktion

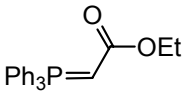
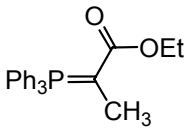
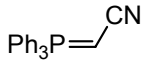
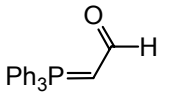
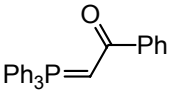
langsame, irreversible Reaktion

Die quantitative irreversible Alkylierung von Wittig-Yliden am Sauerstoffatom durch starke Elektrophile wie z.B. $Et_3O^+BF_4^-$ oder $Me_3O^+BF_4^-$ ist in der Literatur beschrieben.[109] Es erscheint daher plausibel, dass es mit den Elektrophilen **1d** und **1f** zu einer teilweisen reversiblen Bildung des O-Alkylierungsprodukts kommt. Da für die Reaktion von **57d** mit **1f**-BF_4 die Identifikation eines Reaktionsproduktes nicht möglich war (vgl. Kapitel 5.3.2), lässt sich der in Schema 5.15 postulierte Reaktionsverlauf allerdings nicht beweisen.

Die Reaktionen von Benzoylmethylentriphenylphosphoran (**57f**) mit dem reaktivsten in der Messserie verwendeten Benzhydrylkation **1i**-BF_4 zeigte die gleiche Charakteristik, einen abrupten Abfall der Kationenabsorption bei Zugabe des Nucleophils und eine anschließende exponentielle Abnahme der Restabsorption. Auch hier wird eine vorgelagerte O-Alkylierung angenommen.

Die Geschwindigkeitskonstanten der Reaktionen von **57a**,**b**,**c**,**f** wurden mit jeweils mindestens drei Benzhydrylkationen bzw. Chinonmethiden studiert (Tabelle 5.6), wobei meist eine einfache exponentielle Abnahme der Absorption mit einer vernachlässigbar kleinen Endabsorption auftrat. Lediglich mit den jeweils schwächsten Benzhydrylkationen einer Reaktionsserie verliefen die Additionsreaktionen nicht immer quantitativ und mündeten in ein stabiles Gleichgewicht. Die Auswertung erfolgte in diesem Fall durch die grafische Auftragung von ln $k_{1\psi}$ gegen [Nu] wie in Kapitel 2.3 beschrieben. Auf eine Bestimmung der intrinsischen Barrieren durch separate Experimente wurde verzichtet. Sie wäre prinzipiell nur für die Reaktionen von **57b** möglich, bei dem eine nachfolgende Protonenübertragung auf im Überschuss vorhandenes Wittig-Ylid aufgrund der zusätzlichen Methyl-Gruppe am Reaktionszentrum ausgeschlossen werden kann.

Tabelle 5.6 Geschwindigkeitskonstanten der Reaktionen von Chinonmethiden **2** und Benzhydrylkationen **1** mit den Wittig-Yliden **57** in CH_2Cl_2 oder DMSO bei 20 °C.

Wittig-Ylid (Lösungsmittel)	Elektrophil	k_2[a] / L mol^{-1} s^{-1}
 **57a** (CH_2Cl_2)	**1a**-BF_4	$(1.28 \pm 0.02) \times 10^2$
	1c-BF_4	$(1.28 \pm 0.01) \times 10^3$
	1d-BF_4	$(3.68 \pm 0.03) \times 10^3$
	1f-BF_4	$(2.82 \pm 0.09) \times 10^4$
57a (DMSO)	**2g**	1.09 ± 0.02
	1a-BF_4	$(2.37 \pm 0.10) \times 10^1$
	1c-BF_4	$(1.06 \pm 0.01) \times 10^2$
	2h	$(6.81 \pm 0.08) \times 10^2$
	1e-BF_4	$(6.81 \pm 0.05) \times 10^2$
	1f-BF_4	$(1.89 \pm 0.06) \times 10^3$
 **57b** (CH_2Cl_2)	**1b**-BF_4	4.63×10^{2}[b]
	1d-BF_4	$(3.80 \pm 0.08) \times 10^3$
	1f-BF_4	$(2.49 \pm 0.07) \times 10^4$
	1g-BF_4	$(1.94 \pm 0.04) \times 10^5$
 **57c** (CH_2Cl_2)	**1a**-BF_4	4.33×10^{1}[b]
	1d-BF_4	$(1.28 \pm 0.03) \times 10^3$
	1f-BF_4	$(1.22 \pm 0.02) \times 10^4$
	1i-BF_4	$(4.55 \pm 0.10) \times 10^5$
 **57d** (CH_2Cl_2)	**1d**-BF_4	5.04 ± 0.08[c]
	1f-BF_4	$(4.14 \pm 0.09) \times 10^{1}$[c]
 **57f** (CH_2Cl_2)	**1f**-BF_4	2.73×10^{2}[b]
	1g-BF_4	$(3.30 \pm 0.01) \times 10^3$
	1i-BF_4	1.90×10^{4}[b,c]

[a] Die angegebenen Geschwindigkeitskonstanten sind Mittelwerte aus drei bis fünf Experimenten mit unterschiedlichen Nucleophilkonzentrationen. [b] k_2 aus der Auftragung von ln $k_{1\psi}$ gegen [Nu] bestimmt. [c] Von geringer Zuverlässigkeit, siehe Text.

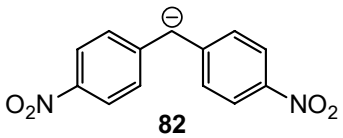
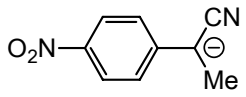
5.4.4 Bestimmung von *E* für die aromatischen Aldehyde 62a–c

Zur Bestimmung der *E*-Parameter der Aldehyde **62a**–**c** musste ihre Reaktion mit mindestens einem Carbanion mit bekanntem *N*- und *s*-Parameter kinetisch verfolgt werden. Hierbei erschienen die am ausführlichsten in der Gruppe von Mayr studieren Carbanionen **3a**–**h** am geeignetsten. Von den Aldehyden **62a**–**c** zeigte jedoch nur der *para*-Nitrobenzaldehyd (**62c**) eine intensive langwellige Absorptionsbande, die nicht mit den UV-Banden der Carbanionen **3a**–**h** überlappte. Die UV-Vis-spektroskopische Verfolgung der Reaktion mit **62c** gelang jedoch selbst bei Verwendung des hochreaktiven Diethylmalonatanions **3b** nicht, da in DMSO kein Abfall der Absorption des *para*-Nitrobenzaldehyds (**62c**) beobachtet werden konnte.

Es wurde daraufhin versucht, die Reaktionen mittels ^{1}H-NMR-Spektroskopie in D_6-DMSO bei 20 °C zu verfolgen. Nur die Reaktion des reaktivsten Aldehyds **62c** mit dem reaktiven Diethylmalonatanion **3b** verlief quantitativ unter Bildung des erwarteten Additionsproduktes, sie war jedoch zu schnell abgeschlossen, um mit der ^{1}H-NMR-Technik verfolgt werden zu können. Bei allen anderen Kombinationsreaktionen mit schwächer nucleophilen Carbanionen als **3b** war die Gleichgewichtslage zu ungünstig, um die Bildung eines Additionsproduktes mit dem Aldehyd beobachten zu können. Dass sich die Reaktion zwischen **62c** und **3b** nicht UV-Vis-spektroskopisch verfolgen ließ, ist vermutlich auf die deutlich niedrigeren Konzentrationen der Edukte in den kinetischen Experimenten ($c \approx 10^{-4}$–10^{-5} mol L^{-1}) verglichen mit den NMR-Versuchen und die damit ungünstigere Gleichgewichtslage zurückzuführen.

Einen Erfolg brachten erst die von T. Lemek synthetisierten stark nucleophilen Carbanionen **82** und **83** (Tabelle 5.7), die eine starke langwellige Absorption im sichtbaren Bereich aufweisen. Dabei gelang es, die in Tabelle 5.7 aufgeführten Reaktionen zwischen je einem Aldehyd und einem Carbanion kinetisch zu verfolgen, was zumindest die Berechnung ungefährer *E*-Parameter der Aldehyde mittels Gleichung (1.1) ermöglichte.

Tabelle 5.7 Geschwindigkeitskonstanten der Reaktionen der Carbanionen **82** und **83** mit den Aldehyden **62a**–**c** und daraus mit Gleichung (1.1) berechnete *E*-Parameter für die Aldehyde (DMSO, 20 °C).

Carbanion (*s*, *N*)	Aldehyd	k_2 / L mol^{-1} s^{-1}	E_{ber}
 **82** (0.68, 19.90)	Benzaldehyd (**62a**)	7.35×10^{1}[a]	-17.15
	para-Cyanobenzaldehyd (**62b**)	2.23×10^{2}[a]	-16.44
 **83** (0.72, 19.00)	*para*-Nitrobenzaldehyd (**62c**)	4.95×10^{1}	-16.63

[a] Messung von T. Lemek durchgeführt.

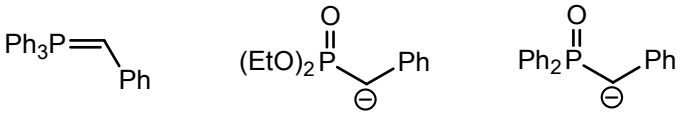
Betrachtet man die *E*-Parameter der Aldehyde **62a**–**c**, so sollte *para*-Nitrobenzaldehyd (**62c**) (E = -16.63) weniger elektrophil als *para*-Cyanobenzaldehyd (**62b**) (E = -16.44) sein. Eine Nitrogruppe weist aber einen stärker elektronenziehenden Effekt (σ_p = 0.81) im Vergleich zu einer Cyanogruppe (σ_p = 0.71) auf,[46] sodass der für den *para*-Nitrobenzaldehyd (**62c**) bestimmte *E*-Parameter (Tabelle 5.7) vermutlich zu niedrig liegt. Da die Reaktion zwischen dem zweiten zur Verfügung stehenden farbigen Carbanion **82** und *para*-Nitrobenzaldehyd (**62c**) nicht verfolgt werden konnte,[110] besteht zur Zeit leider keine Möglichkeit, einen genaueren *E*-Parameter für **62c** zu ermitteln.

5.5 Diskussion

5.5.1 Reaktivitätsunterschiede zwischen phosphorylstabilisierten Carbanionen und Wittig-Yliden

Horner et. al publizierten 1963 Konkurrenzexperimente, bei denen eine Reihe von Carbonylverbindungen mit einer 1 : 1 Mischung aus einem semistabilisierten Wittig-Ylid und dem dazu analogen Phosphinoxid- oder Phosphonat-Anion umgesetzt wurden (Schema 5.16).[111]

Schema 5.16 Von Horner[111] in Konkurrenzexperimenten verwendete Verbindungen.



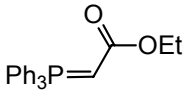
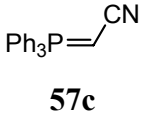
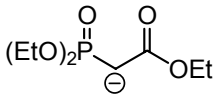
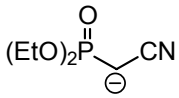
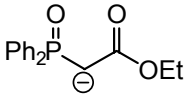
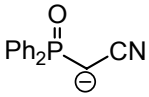
In allen Fällen ließen sich neben dem in hohen Ausbeuten entstandenen Produktalken nur geringe Mengen (maximal 7%) des aus dem Wittig-Ylid entstandenen Triphenylphosphinoxids nachweisen. Dagegen wurden stets mehr als 70 % der aus den phosphorylstabilisierten Carbanionen entstandenen Phosphate oder Phosphinsäuresalze isoliert, womit Horner die deutlich höhere Reaktivität der phosphorylstabilisierten Carbanionen qualitativ belegte.

Da es im Verlauf der Reaktionen bei einem Verhältnis der Reaktanden von 1 : 1 : 1 (Aldehyd, Ylid, P-Anion) zu einer Verarmung des reaktiveren phosphorylstabilisierten Carbanions im Reaktionsgemisch kommt, sind quantitative Rückschlüsse auf die Nucleophilie der konkurrierenden Reaktionspartner problematisch. Ferner stört die bereits mehrfach erwähnte Reversibilität des primären Additionsschrittes bei den Reaktionen von phosphorylstabilisierten Carbanionen mit Carbonylverbindungen die Interpretation der Reaktivitätsunterschiede. Sie bewirkt, dass man aus Konkurrenzexperimenten, die die relativen Geschwindigkeiten der gesamten Reaktionskaskaden erfassen, eine höhere Nucleophilie der irreversibel reagierenden Wittig-Ylide ableitet, als den relativen Reaktivitäten im ersten Additionsschritt entspricht.

Die in Kapitel 5.4 bestimmten absoluten Geschwindigkeitskonstanten ermöglichen nun einen direkten Vergleich der Nucleophilie von phosphorylstabilisierten Carbanionen und Phosphoryliden.

Die Reaktionen gegenüber dem Elektrophil $(lil)_2CH^+BF_4^-$ (**1a**) konnten mit allen phosphoryl-stabilisierten Carbanionen **58a**–**d** sowie einigen Wittig-Yliden studiert werden, sodass man Tabelle 5.8 den Reaktivitätsunterschied gegenüber **1a** zwischen identisch substituierten Wittig-Yliden, Phosphonat- und Phosphinoxidanionen entnehmen kann. Man erkennt, dass die carbanionischen Nucleophile in DMSO gegenüber **1a** 5000 bis 80000 mal nucleophiler sind als die neutralen Wittig-Ylide.

Tabelle 5.8 Vergleich der Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktionen von ester- und cyanosubstituierten Wittig-Yliden **57a**,**c** (CH_2Cl_2) und den entsprechenden phosphoryl-stabilisierten Carbanionen **58a**–**d** (DMSO) mit $(lil)_2CH^+$ **1a** bei 20 °C.

Nucleophil	k_2 / L mol^{-1} s^{-1}	k_{rel} (Ester)	Nucleophil	k_2 / L mol^{-1} s^{-1}
 **57a**	1.28×10^2 (CH_2Cl_2) 2.37×10^1 (DMSO)	1.0	 **57c**	4.33×10^1 (CH_2Cl_2)
 **58a**	6.24×10^5 (DMSO)	2.6×10^4 [a]	 **58b**	3.61×10^5 (DMSO)
 **58c**	2.02×10^6 (DMSO)	8.5×10^4 [a]	 **58d**	2.08×10^6 (DMSO)

[a] Bezogen auf die Reaktion von **57a** mit **1a** in DMSO.

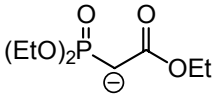
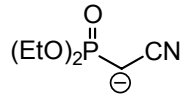
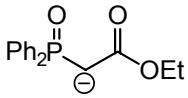
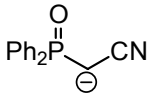
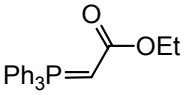
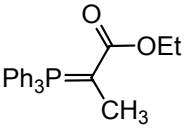
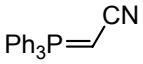
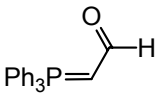
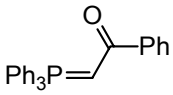
Eine Übertragung der in Tabelle 5.8 erhaltenen absoluten Reaktivitätsdifferenzen auf Horner-Wadsworth-Emmons- oder Wittig-Horner-Reaktionen ist allerdings nicht möglich, da $(lil)_2CH^+$ **1a** mit einem *E*-Parameter von -10.04 deutlich elektrophiler als typische Carbonyl-verbindungen ist. Wenn die Reaktionen der phosphorylstabilisierten Carbanionen und der Phosphorylide keiner *konstanten* Selektivitätsbeziehung folgen, erwartet man eine gegenüber **1a** (Tabelle 5.8) und gegenüber Carbonylverbindungen deutlich verschiedene Reaktivitäts-differenz. Für eine genauere Vorhersage ist somit die Bestimmung der *N*- und *s*-Parameter der phosphorylstabilisierten Carbanionen und der Phosphorylide nötig.

5.5.2 Bestimmung der *N*- und *s*-Parameter der phosphorylstabilisierten Carbanionen und Wittig-Ylide

Die Bestimmung der *N*- und *s*-Parameter erfolgte nach der in Kapitel 4.5.1 beschriebenen Methodik durch Korrelationsanalyse. Zusätzlich zu den *E*-Parametern der Benzhydrylkationen **1** wurden auch die in Kapitel 4.5.1 bestimmten *E*-Parameter der Chinonmethide **2** als unveränderlich behandelt.

Alle Geschwindigkeitskonstanten aus Kapitel 5.4 wurden genutzt, um ausgehend von Gleichung (1.1) das durch Gleichung (4.1) definierte Δ^2 zu minimieren. Die durch die Ausgleichsrechnung erhaltenen *N*- und *s*-Parameter sind in Tabelle 5.9 zusammengefasst.

Tabelle 5.9 *N*- und *s*-Parameter der Carbanionen **58a**–**d** und der Wittig-Ylide **57a**–**d**,**f**.

Nucleophil		Lösungsmittel	*s*-Parameter	*N*-Parameter
58a-K		DMSO	0.651	19.21
58b-K		DMSO	0.660	18.57
58c-K		DMSO	0.692	19.21
58d-K		DMSO	0.724	18.68
57a		CH_2Cl_2 DMSO	0.778 0.622	12.76 12.21
57b		CH_2Cl_2	0.730	13.10
57c		CH_2Cl_2	0.757	12.29
57d		CH_2Cl_2	0.758	9.15[a]
57f		CH_2Cl_2	0.802	10.13[a]

[a] *N*- und *s*-Parameter unsicher, da bei der kinetischen Verfolgung der Reaktionen mit stärkeren Elektrophilen vermutlich reversibler Angriff am Sauerstoff beobachtet wird, vgl. Kapitel 5.4.3.2.

Abbildung 5.6 kann man entnehmen, dass die Reaktionen der Wittig-Ylide **57** mit den Benzhydrylkationen **1a**–**i** und den Chinonmethiden **2g**,**h** in Dichlormethan annähernd konstanten Selektivitätsbeziehungen folgen, was an den nahezu parallelen Geraden erkennbar ist. Auf die Darstellung der Korrelationsgeraden für die Reaktionen von **57a** in CH_2Cl_2 wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit verzichtet. In DMSO besitzt **57a** einen geringeren Steigungsparameter (s = 0.62) als in Dichlormethan (s = 0.78), sodass die Übertragung der in Tabelle 5.9 aufgeführten s- und N-Parameter der Wittig-Ylide **57** auf andere Lösungsmittel als Dichlormethan nur eingeschränkt möglich erscheint.

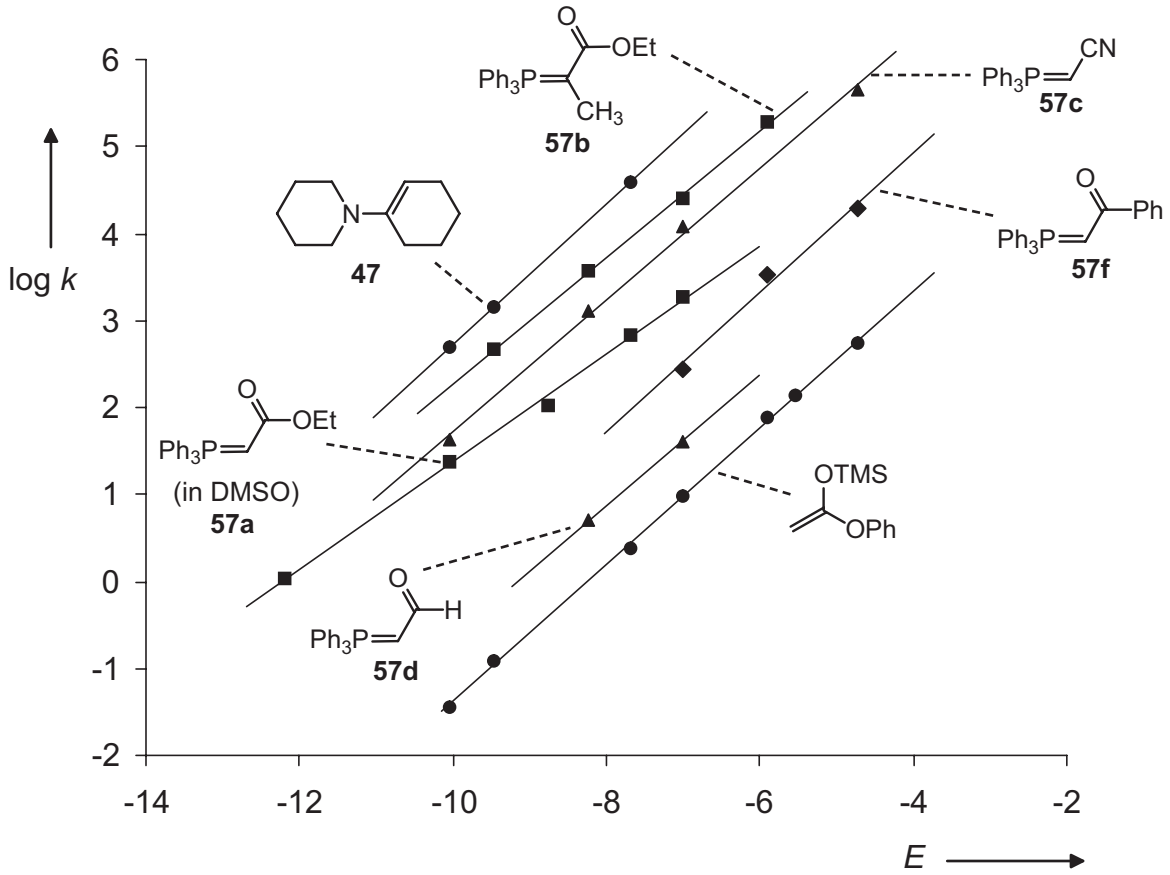


Abbildung 5.6 Auftragung der Geschwindigkeitskonstanten der Reaktionen von Wittig-Yliden mit Referenz-Benzhydrylium-Ionen und -Chinonmethiden gegenüber deren Elektrophilie-Parameter E.

Die Reaktionen der phosphorylstabilisierten Carbanionen **58a**–**d** zeigen gegenüber den Chinonmethiden **2a**–**d** ebenfalls nahezu konstante Selektivitäten (Abbildung 5.7). Die Korrelation für das Carbanion **58a** ist weniger gut (r^2 = 0.995) und wird aus Gründen der Übersichtlichkeit in Abbildung 5.7 nicht gezeigt. Die Carbanionen der Phosphinoxide zeigen dabei eine geringfügig höhere Reaktivität als die der entsprechenden Phosphonate. Die phosphorylstabilisierten Carbanionen **58a**–**d** lassen sich in die in dieser Arbeit untersuchte

Reaktivitätsabfolge der Carbanionen **3a**–**h** einreihen, was die in Abbildung 5.7 zum Vergleich eingefügten Korrelationsgeraden für **3b** und **3f** demonstrieren.

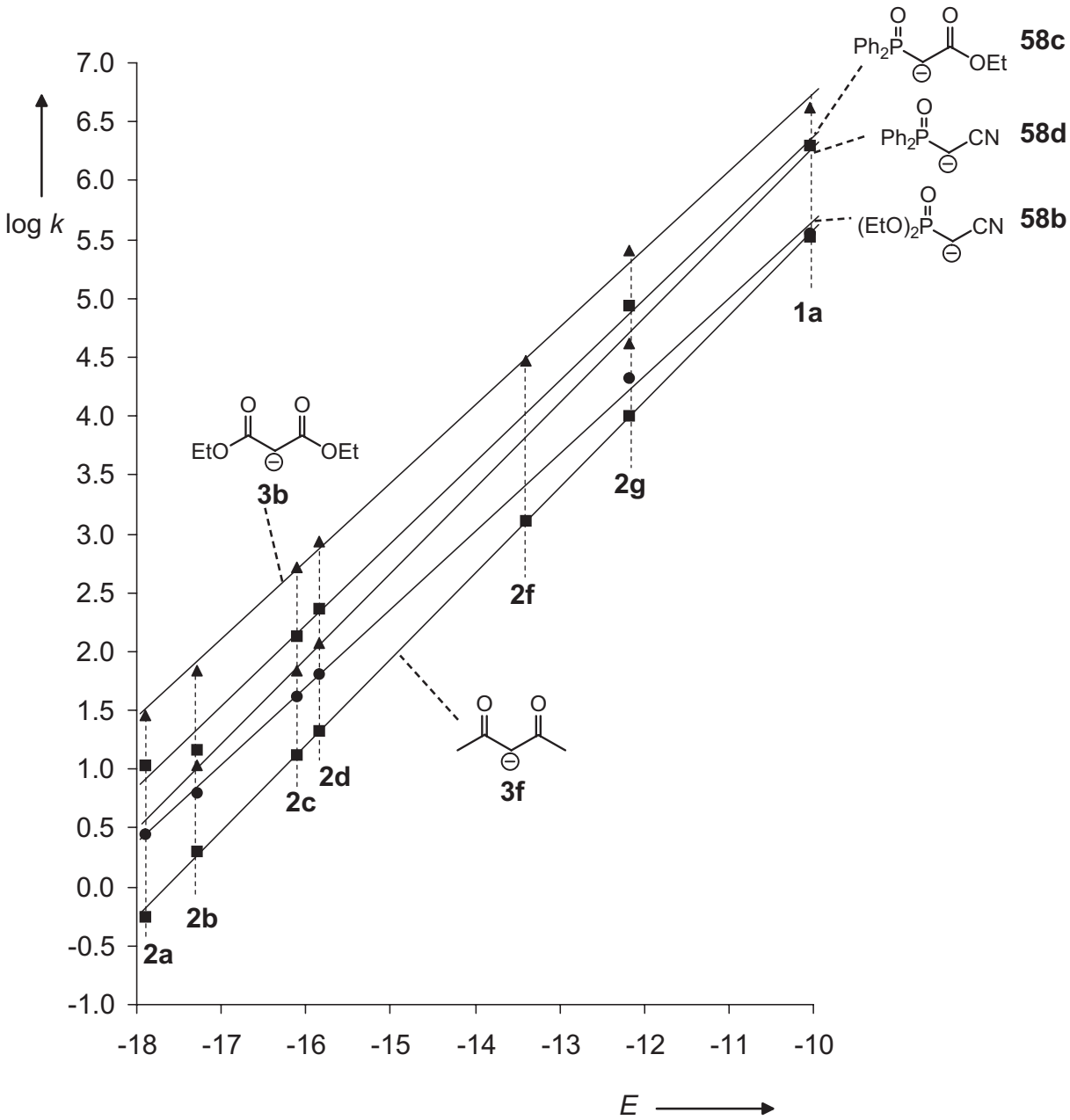


Abbildung 5.7 Auftragung der Geschwindigkeitskonstanten der Reaktionen von phosphoryl-stabilisierten Carbanionen mit Referenz-Benzhydrylium-Ionen und -Chinonmethiden gegenüber deren Elektrophilie-Parameter *E*.

Die neutralen Wittig-Ylide **57a**,**c** und carbanionischen Nucleophile **58a**–**d** werden durch Substituenten am nucleophilen Kohlenstoffatom in gleicher Weise beeinflusst. So sind die cyanosubstituierten Vertreter beider Verbindungsklassen jeweils um etwa eine halbe Größenordnung weniger reaktiv als die Vertreter mit einer Estergruppe.

Die in dieser Arbeit untersuchten stabilisierten Wittig-Ylide **57** zeigen in etwa die gleiche Reaktivität wie Silylketenacetale und reaktive Enamine (Abbildung 5.8), während die Reaktivität der phosphorylstabilisierten Carbanionen **58a**–**d** der von hochstabilisierten Carbanionen entspricht.

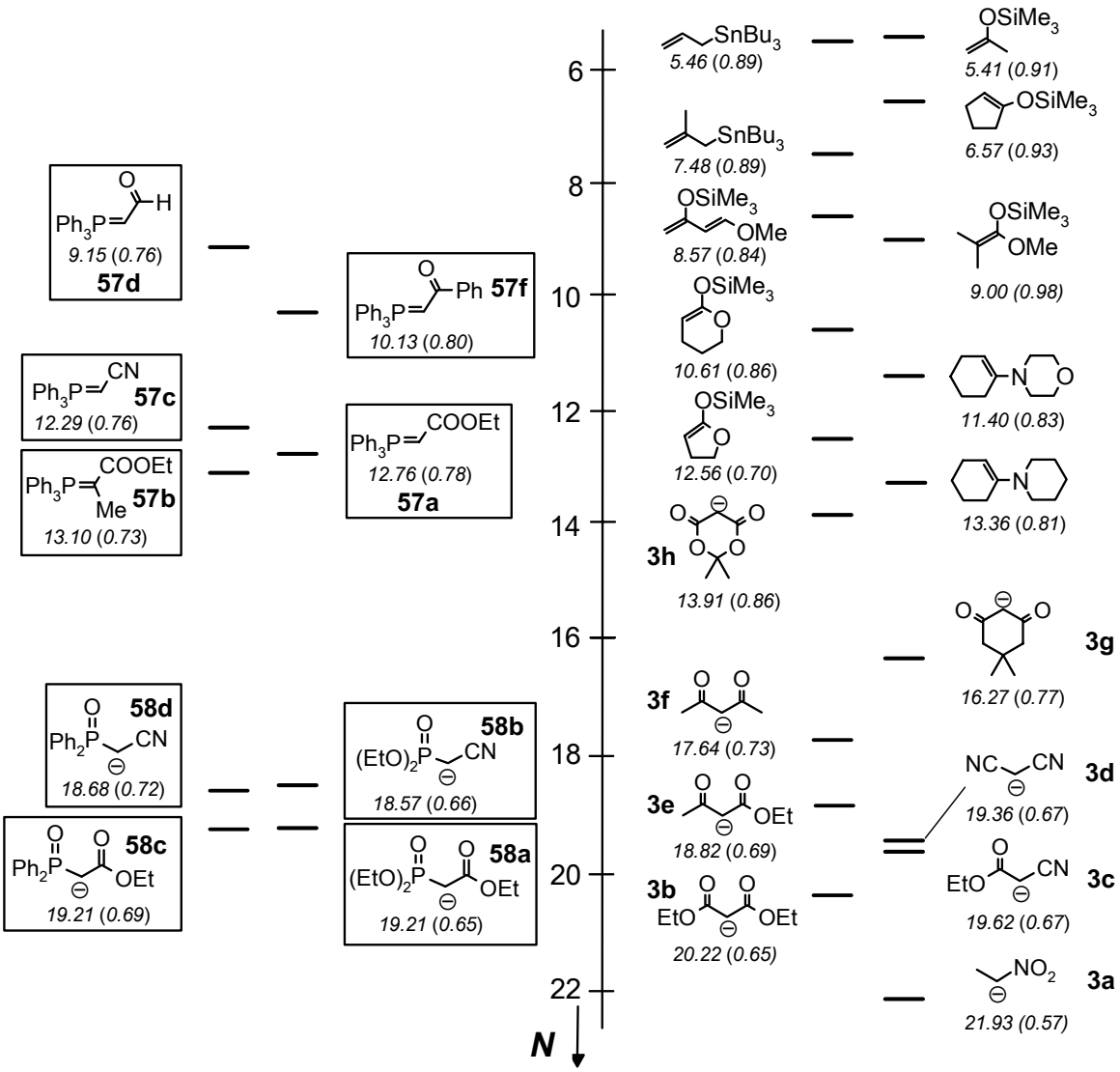


Abbildung 5.8 Einordnung der neu charakterisierten Wittig-Ylide **57** und Carbanionen **58a**–**d** (mit Rahmen) in die Reaktivitätsskala für Nucleophile (Neutralnucleophile in CH_2Cl_2, Carbanionen in DMSO).

5.5.3 Korrelation der Nucleophilieparameter mit den Basizitäten

Ein quantitativer Zusammenhang zwischen Geschwindigkeits- und Gleichgewichtskonstanten wurde 1924 erstmals von Brønsted und Pedersen gefunden.[112] Er wird allgemein zur Analyse des Zusammenhangs kinetischer und thermodynamischer Größen verwendet.[113]

Abbildung 5.9 zeigt eine nur mäßige Korrelation zwischen den *N*-Parametern der Carbanionen **3a**–**h**, **58a**,**b**,**d** und den pK_S-Werten der jeweiligen korrespondierenden Säuren. Die beiden Wadsworth-Horner-Emmons-Phosphonate **58a**,**b** sowie das Wittig-Horner-Phosphinoxid **58d** zeigen dabei eine deutlich geringere Reaktivität als andere hochstabilisierte Carbanionen mit ähnlichen pK_S-Werten. So besitzt beispielsweise das Phosphonat **58a** eine geringere Nucleophilie als das Malonodinitril-Anion **3d** bzw. das Cyanoessigester-Anion **3c**, obwohl der zugehörige pK_S-Wert um 7.5 bzw. 5.5 Einheiten größer ist. Dies ist eventuell auf den hohen sterischen Anspruch der Phosphorylreste zurückzuführen.

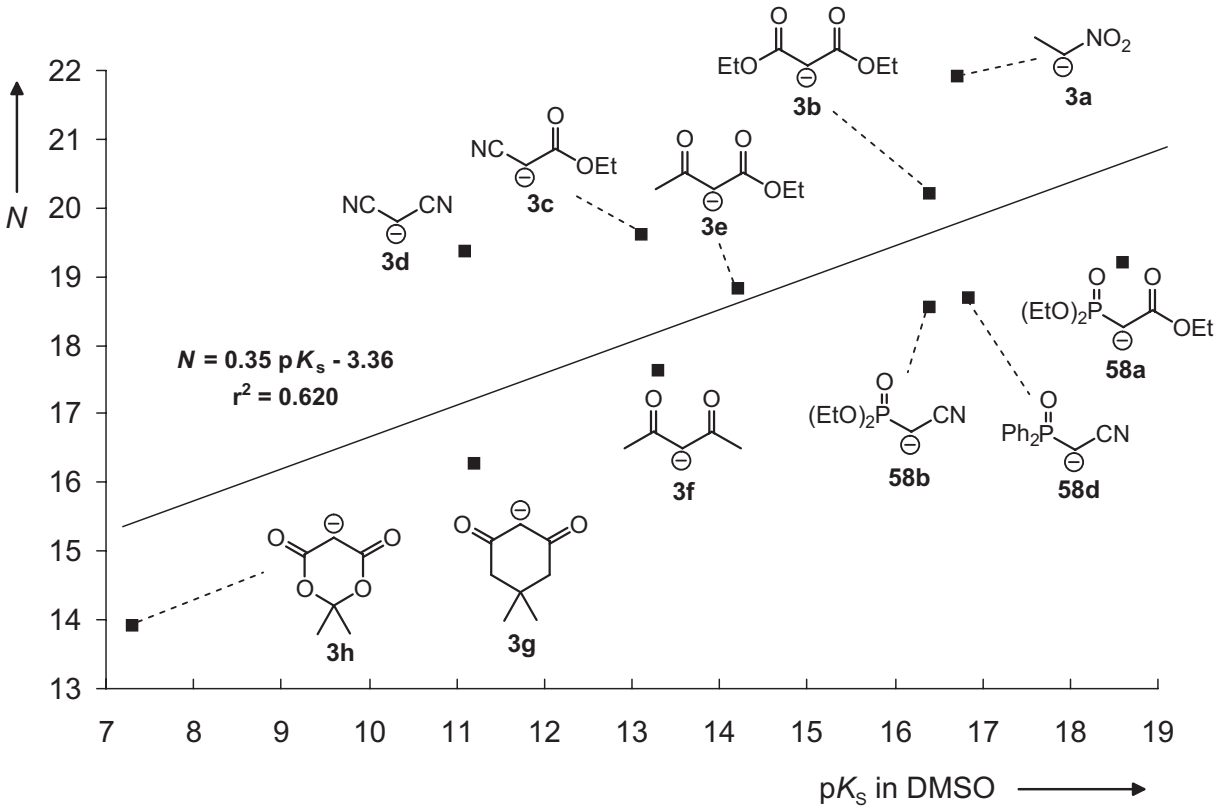
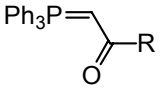


Abbildung 5.9 Korrelation der Nucleophilieparameter *N* der Carbanionen **3a**–**h** und **58a**,**b**,**d** mit den pK_S-Werten (DMSO)[114] der korrespondierenden Säuren (vgl. Seiten 48 und 78).

Eine gute Korrelation zwischen den pK_S-Werten von Wittig-Yliden in 80:20 Ethanol/Wasser (vv) und den Geschwindigkeitskonstanten ihrer Wittig-Reaktionen in Chloroform bei 40 °C wurde von Fliszár und Mitarbeitern gefunden.[115] Sie beschränkten sich allerdings auf strukturell sehr verwandte Systeme (Schema 5.17), die allesamt durch eine Carbonylgruppe stabilisiert sind, während die in dieser Arbeit verwendeten Systeme **57a**–**d** eine größere Strukturvielfalt am Reaktionszentrum aufweisen.

Schema 5.17 Von Flizár und Mitarbeitern studierte Wittig-Ylide.



R = *p*-O_2N-C_6H_4, $ClCH_2$, C_6H_5, C_6H_5-CH=CH, CH_3, *p*-CH_3O-C_6H_4, CH_3O, C_2H_5O, H_2N

Betrachtet man die in Abbildung 5.10 dargestellte Korrelation der pK_s-Werte der Wittig-Ylide **57** in DMSO mit ihren in CH_2Cl_2 bestimmten *N*-Parametern, so findet man eine nur mäßige Korrelation. Dabei fällt auf, dass das cyanosubstituierte **57c** eine zu hohe Reaktivität gegenüber Benzhydrylkationen **1** zeigt, verglichen mit den durch Carbonylgruppen stabilisierten Wittig-Yliden. Dieses Phänomen wurde auch bei cyanosubstituierten Carbanionen in DMSO (vgl. Abbildung 5.9) und Wasser gefunden und kann auf eine geringere intrinsische Barriere bei ihren Reaktionen mit Carbokationen zurückgeführt werden.[116]

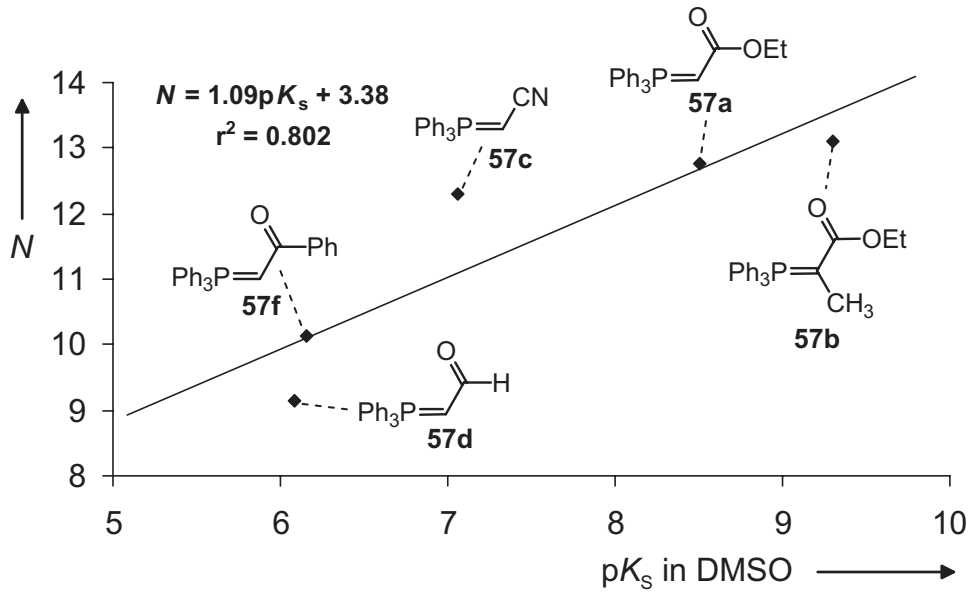


Abbildung 5.10 Korrelation der Nucleophilieparameter *N* der Wittig-Ylide **57a**–**d**,**f** (CH_2Cl_2) mit den pK_S-Werten (DMSO)[64,104] der korrespondierenden Säuren (vgl. Seite 78).

Aus der Gesamtkorrelation in Abbildung 5.11 lässt sich entnehmen, dass alle in diesem Kapitel studierten, Phosphor enthaltenden Verbindungen, eine niedrigere Reaktivität aufweisen als carbonylstabilisierte Carbanionen mit einem vergleichbarem pK_S-Wert. Die Abweichung der Phosphor-Ylide von der Ausgleichsgeraden würde noch größer, wenn statt ihrer *N*-Werte in CH_2Cl_2 die nur teilweise verfügbaren Werte in DMSO eingesetzt würden. Der Vergleich der Steigungen in den Abbildungen 5.9, 5.10 und 5.11 (= Summe von 5.9 und 5.10) illustriert, welche geringe Aussagekraft Steigungsparameter besitzen, wenn sie sich auf Korrelationen mit einem kleinen r-Wert beziehen.

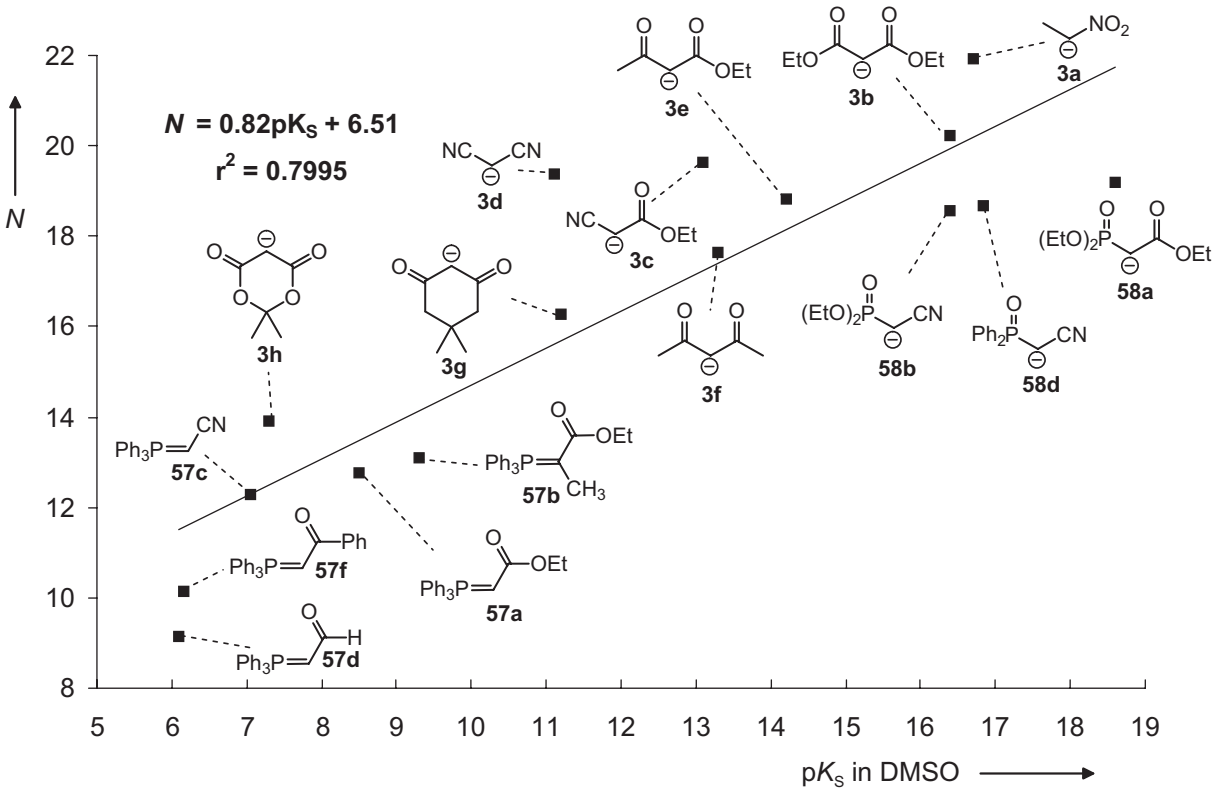


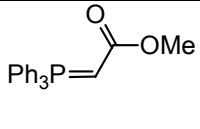
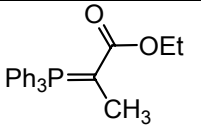
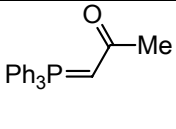
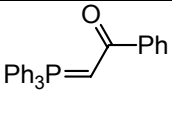
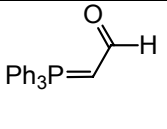
Abbildung 5.11 Gesamtkorrelation der *N*-Parameter für alle carbanionischen (DMSO) und neutralen Verbindungen (CH_2Cl_2) aus Abbildung 5.9 und Abbildung 5.10 mit den pK_S-Werten ihrer korrespondierenden Säuren (vgl. Seiten 48 und 78).

5.5.4 Vorhersagbarkeit der Geschwindigkeit von Wittig-Reaktionen

Für Wittig-Reaktionen zwischen stabilisierten Wittig-Yliden und Aldehyden ist bereits eine Vielzahl von Geschwindigkeitskonstanten und qualitativ abgeschätzten Reaktionszeiten[109] publiziert, wobei die Messungen in verschiedenen Lösungsmitteln und bei unterschiedlichen Temperaturen durchgeführt wurden.

Kayser et al. untersuchten in NMR-Experimenten die Halbwertszeit der Reaktionen von verschiedenen Wittig-Yliden mit frisch destilliertem Benzaldehyd.[109] Die von Kayser gefundene Reaktivitätsabstufung der Wittig-Ylide stimmt dabei mit der Reihenfolge der in dieser Arbeit bestimmten *N*-Parameter überein (Tabelle 5.10). Die Daten von Kayser legen zudem für das Acetylmethylentriphenylphosphoran (**57e**) einen *N*-Parameter zwischen dem von **57f** und **57b** nahe, d.h. 10.13 < *N*(**57e**) < 13.10.

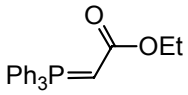
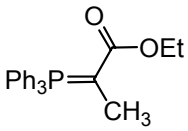
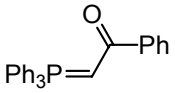
Tabelle 5.10 Vergleich der Halbwertszeiten der Reaktionen der Wittig-Ylide **57** mit Benzaldehyd in $CDCl_3$[109] mit den in dieser Arbeit bestimmten Reaktivitätsparametern.

Nucleophil	 [a]	 **57b**	 **57e**	 **57f**	 **57d**
$t_{1/2}$	5–8 min	5–8 min	100 min	240 min	keine Reaktion nach 240 min. beobachtbar
N	12.76[a]	13.10	[b]	10.13	9.15

[a] *N*- und *s*-Parameter des Ethylesters **57a** näherungsweise verwendet. [b] Kinetik der Additionsreaktion mit Benzhydrylkationen nicht auswertbar, vgl. Kapitel 5.4.3.2.

Angesichts der noch großen Unsicherheit der Elektrophilie-Parameter der Aldehyde (Kapitel 5.4.4) erscheint es fraglich, ob ein Vergleich der experimentellen Geschwindigkeitskonstanten der Wittig-Reaktion mit den nach Gleichung (1.1) berechneten Werten überhaupt sinnvoll ist. Um zumindest die Größenordnung der berechneten und experimentellen *k*-Werte vergleichen zu können, wurde dieser Versuch dennoch unternommen. Absolute Geschwindigkeitskonstanten für einige der Reaktionen der Wittig-Ylide **57a**,**b**,**f** mit den Aldehyden **62a**–**c** sind in der Literatur publiziert (Tabelle 5.11), die nun mit Gleichung (1.1) näherungsweise vorhergesagt werden können.

Tabelle 5.11 Vergleich der experimentellen Geschwindigkeitskonstanten k_{Lit} von Wittig-Reaktionen mit den nach Gleichung (1.1) für CH_2Cl_2 bei 20 °C vorhergesagten Werten k_{ber}.

Wittig-Ylid (*N*, *s*)	Aldehyd (*E*)	k_{Lit} / L mol^{-1} s^{-1}	Lösungs-mittel	T / °C	k_{ber} / L mol^{-1} s^{-1}	k_{Lit} / $k_{ber.}$	Lit.
 **57a** (12.76, 0.778)	**62a** (-17.15)	7.70×10^{-4}	DMF	20	3.84×10^{-4}	2.00	[117]
		1.44×10^{-3}	DMSO	20	3.84×10^{-4}	3.75	[117]
		1.72×10^{-3}	Benzol	25	3.84×10^{-4}	4.49[a]	[118]
		2.43×10^{-3}	Benzol	20	3.84×10^{-4}	6.32	[117]
		2.45×10^{-3}	CH_3CN	20	3.84×10^{-4}	6.38	[117]
		3.47×10^{-3}	$CHCl_3$	20	3.84×10^{-4}	9.03	[117]
		1.55×10^{-2}	$CHCl_3$	40	3.84×10^{-4}	40.34[b]	[115]
		1.76×10^{-2}	[c]	20	3.84×10^{-4}	45.81	[117]
		1.06×10^{-1}[d]	Methanol	20	3.84×10^{-4}	275.88	[117]
	62b (-16.44)	1.08×10^{-1}	CH_3CN	20	1.37×10^{-3}	78.79	[117]
	62c (-16.64)	8.30×10^{-1}	CH_3CN	20	9.58×10^{-4}	866.40	[117]
 **57b** (13.10, 0.730)	**62a** (-17.15)	1.06×10^{-2}	Benzol	25	1.11×10^{-3}	9.60[a]	[118]
 **57f** (10.13, 0.802)	**62a** (-17.15)	1.21×10^{-4}	$CHCl_3$	40	2.34×10^{-6}	51.62[b]	[115]
	62c (-16.64)	9.80×10^{-4}	CH_2Cl_2	25	6.01×10^{-6}	163.02[a]	[119]
		7.93×10^{-3}	$CHCl_3$	25	6.01×10^{-6}	1320[a]	[119]

[a] Literaturwert bei 25 °C bestimmt. [b] Literaturwert k_{Lit} bei 40 °C bestimmt, sodass k_{Lit} / k_{ber} bei 20 °C tatsächlich kleiner ist. [c] *tert*-Butanol/Cyclohexan 10:1 (v:v) [d] Geschwindigkeitskonstante laut den Autoren ungenau, da die Messung nur bis zu geringem Umsatz auswertbar war.

Wie man Tabelle 5.11 entnehmen kann, liegen viele der in der Literatur berichteten und nach Gleichung (1.1) berechneten Geschwindigkeitskonstanten meist deutlich weniger als Faktor 100 auseinander. Lediglich bei den Reaktionen des *para*-Nitrobenzaldehyds (**62c**) werden durch Gleichung (1.1) viel zu geringe Geschwindigkeitskonstanten vorhergesagt. Dies könnte auf die in Kapitel 5.4.4 bereits erwähnte Fehlerhaftigkeit im *E*-Parameter von **62c** zurückzuführen sein.

Die Übereinstimmung zwischen berechneten und experimentellen Geschwindigkeitskonstanten für die Wittig-Reaktionen von **57a**,**b**,**f** ist dennoch erstaunlich gut, da die berechneten Geschwindigkeitskonstanten über einen weiten Bereich extrapoliert werden müssen und die Geschwindigkeiten von Wittig-Reaktionen auch je nach Lösungsmittel um ca. Faktor 100 variieren (vgl. Tabelle 5.11). Dies verdeutlicht Abbildung 5.12 am Beispiel der Wittig-Reaktion von Benzaldehyd (**62a**). Von den mit den Benzhydrylkationen gemessenen bis zu den für die Wittig-Reaktionen mit Gleichung (1.1) vorhergesagten Geschwindigkeitskonstanten muss über 5–7 Einheiten im *E*-Parameter extrapoliert werden. Bereits kleine Fehler im Steigungsparameter *s* der Wittig-Ylide führen deshalb zu großen Abweichungen bei den nach Gleichung (1.1) berechneten Geschwindigkeitskonstanten für die Wittig-Reaktionen. Angesichts der unterschiedlichen Struktur der zur Abschätzung der Elektrophilie von Aldehyden verwendeten Carbanionen (vgl. S. 97 f.) und der Wittig-Ylide ist die Übereinstimmung experimenteller und berechneter Werte jedoch überraschend gut.

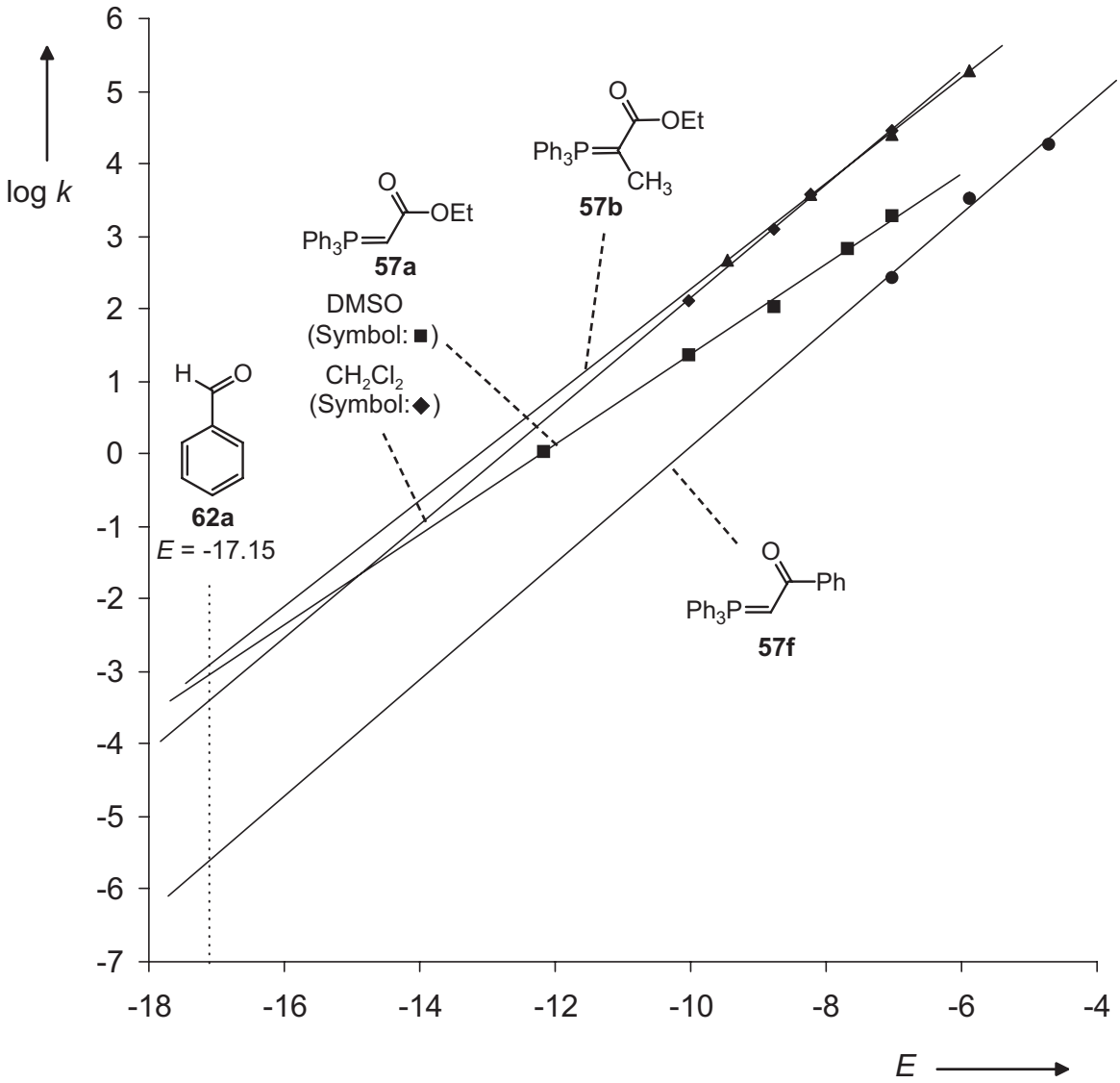


Abbildung 5.12 Extrapolation von den gemessenen zu den vorhergesagten Geschwindigkeitskonstanten am Beispiel der Reaktionen der Wittig-Ylide **57** mit Benzaldehyd (**62a**)

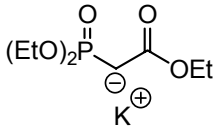
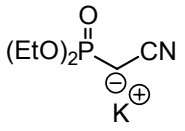
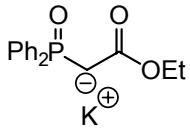
5.5.5 Vorhersagbarkeit der Geschwindigkeit von Wadsworth-Horner-Emmons- und Wittig-Horner-Reaktionen

Die in Tabelle 5.9 aufgeführten *N*- und *s*-Parameter der phosphorylstabilisierten Carbanionen **58a**–**d** können nun herangezogen werden, um mit Gleichung (1.1) die Geschwindigkeitskonstanten für die Additionsreaktion an Carbonylverbindungen abzuschätzen.

In der Literatur wurden keine Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktion der Carbanionen **58a**–**d** mit Aldehyden in aprotischen Lösungsmitteln wie z.B. DMSO oder CH_3CN beschrieben. Larsen und Aksnes führten allerdings in Ethanol umfangreiche Studien mit den Carbanionen **58a**–**c** durch.[120] Die Carbanionen wurden dabei jeweils in situ durch Deprotonierung der korrespondierenden CH-Säuren mit Natriumethanolat dargestellt. Da EtO^- in Ethanol weniger basisch als die Carbanionen **58a**–**c** ist, erfolgt nur eine partielle Deprotonierung der entsprechenden CH-aziden Verbindungen, und für die resultierende Gesamtreaktion wurde eine Kinetik 3. Ordnung beobachtet, jeweils 1. Ordnung bezüglich Phosphonat/Phosphinoxid, Ethoxid und Aldehyd. Aus den bekannten Dissoziationskonstanten K_S der CH-aziden Verbindungen in Ethanol konnte die Konzentration der Carbanionen **58a**–**c** berechnet werden und es resultierten Geschwindigkeitskonstanten 2. Ordnung (Tabelle 5.12).

Larsen und Aksnes fanden in Ethanol gegenüber Benzaldehyd eine um Faktor 5 höhere Reaktivität des cyanosubstituierten Phosphonatanions **58b** verglichen mit dem durch eine Estergruppe substituierten Phosphonatanion **58a** (Tabelle 5.12). Ferner war das Phosphinoxidanion **58c** um ca. Faktor 20 reaktiver als das entsprechende Phosphonatanion **58a**.

Tabelle 5.12 Vergleich der Geschwindigkeitskonstanten 2. Ordnung aus Lit. [120] für die Reaktionen von **58a**–**c** mit Benzaldehyd (**62a**, E = -17.15) in Ethanol mit den in dieser Arbeit bestimmten *N*-Parametern in DMSO.

	 **58a**	 **58b**	 **58c**
k_{Lit}[a]	1.18×10^{-2}	5.80×10^{-2}	2.51×10^{-1}
N	19.21	18.57	19.21

[a] Geschwindigkeitskonstanten 2. Ordnung in Ethanol aus Lit. [120].

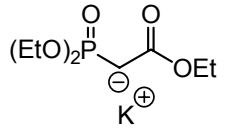
Die gegenüber Chinonmethiden **2** und Benzhydrylkationen **1** in DMSO bestimmten Nucleophilieparameter *N* dagegen lassen eine höhere Reaktivität der estersubstituierten gegenüber den cyanosubstituierten Verbindungen erwarten. Zudem wird eine nahezu identische Reaktivität von Wittig-Horner-Phosphinoxiden und Wadsworth-Horner-Emmons-Phosphonaten gefunden.

Die unterschiedliche Reaktivitätsabstufung von **58a** und **58b** kann durch die unterschiedlichen Lösungsmittel Ethanol bzw. DMSO zustande kommen, die einen starken Einfluss auf die Reaktivität von Carbanionen ausüben. Die Reaktivität von **58a**, bei dem die negative Ladung über die Carbonylgruppe stark delokalisiert ist, wird in einem protischen Lösungsmittel durch Wasserstoffbrückenbindungen zum Sauerstoff gegenüber DMSO stark vermindert. Im Falle einer Cyanogruppe wie in **58b** erfolgt dagegen kaum Ladungsdelokalisation in die Cyanogruppe und damit eine weniger ausgeprägte Reaktivitätsverminderung beim Übergang von DMSO in ein protisches Lösungsmittel. Dies wurde in unserer Arbeitsgruppe bereits bei anderen Carbanionen beobachtet.[116]

Ferner könnten die Additionsreaktionen der Carbanionen **58a**–**d** an aromatische Aldehyde verschieden stark reversibel verlaufen (vgl. Einleitung zu diesem Kapitel), während es mit Chinonmethiden und Benzhydrylkationen zu einer irreversiblen Reaktion kommt. So untersuchten J. Seyden-Penne et al. und T. Bottin-Strzalko für die Reaktionen von **58a** und **58b** die Reversibilität der Addition an Benzaldehyd (**62a**) in THF.[121,122] Sie fanden im Fall des estersubstituierten Phosphonatanions **58a** eine stärker ausgeprägte Reversibilität verglichen mit dem cyanosubstituierten Phosphonatanion **58b**.

Betrachtet man die in dieser Arbeit exemplarisch studierten Olefinierungsreaktionen zwischen **58a** und den aromatischen Aldehyden **62a**–**c** in dem aprotischen Lösungsmittel DMSO, so kann man Tabelle 5.13 entnehmen, dass sich die Geschwindigkeitskonstanten mit Gleichung (1.1) mit einer Genauigkeit von etwa Faktor 20 vorhersagen lassen. Berücksichtigt man den vermutlich zu niedrigen *E*-Parameter von *para*-Nitrobenzaldehyd (**62c**) (vgl. S. 97), so würde sich sogar eine noch bessere Übereinstimmung zwischen experimentellen und vorausgesagten Geschwindigkeitskonstanten ergeben.

Tabelle 5.13 Experimentelle (k_{exp}) und nach Gleichung (1.1) vorhergesagte (k_{ber}) Geschwindigkeitskonstanten für die Addition von **58a** an die aromatischen Aldehyde **62a–c** in DMSO.

Nucleophil (*N*, *s*)	Elektrophil (*E*)	k_{exp} / L mol^{-1} s^{-1}	T / °C	k_{ber} / L mol^{-1} s^{-1}	$k_{exp}/k_{ber.}$
 (19.21, 0.651) **58a**	Benzaldehyd (**62a**) (-17.15)	1.65	20	2.19×10^1	0.08
	p-Cyanobenzaldehyd (**62b**) (-16.44)	3.97×10^2	20	6.36×10^1	6.3
	p-Nitrobenzaldehyd (**62c**) (-16.64)	9.82×10^2	20	4.71×10^1	20.9

5.6 Schlussfolgerung und Ausblick

In diesem Kapitel konnte gezeigt werden, dass sich die stabilisierten Wittig-Ylide **57** und die phosphorylstabilisierten Carbanionen **58a–d** in die auf der Basis von Gleichung (1.1) aufgestellte Reaktivitätsskala integrieren lassen.

Die Abweichung der durch Gleichung (1.1) vorhergesagten von den in der Literatur publizierten Geschwindigkeitskonstanten für die Wittig-Reaktionen stabilisierter Ylide mit aromatischen Aldehyden ist meist kleiner als Faktor 100 und zeigt, dass sich Gleichung (1.1) grundsätzlich auch auf die Wittig-Reaktion anwenden lässt. Die korrekte Wiedergabe der Geschwindigkeitskonstanten von Wittig-Reaktionen stabilisierter Ylide deutet darauf hin, dass die heute allgemein als Primärschritt angenommene [2+2]-Cycloaddition über einen Übergangszustand erfolgen muss, der einen stark zwitterionischen Charakter aufweist, da zur Berechnung der *E*-Parameter von Aldehyden die Geschwindigkeitskonstanten der Additionen von Benzylanionen verwendet wurden. Würde der Übergangszustand der [2+2]-Cycloaddition stark von der gleichzeitigen Ausbildung zweier Bindungen profitieren, müsste die experimentell bestimmte Geschwindigkeitskonstante viel größer sein als nach Gleichung (1.1) vorhergesagt.

In naher Zukunft erscheint es von großer Bedeutung, zuverlässige Elektrophilie-Parameter für Carbonylverbindungen zu ermitteln, um die Genauigkeit der Vorhersage der Wittig-Reaktion weiter steigern und auf weitere Carbonylverbindungen erweitern zu können. Dies scheint durch die Synthese weiterer hochreaktiver farbiger Carbanionen oder Neutralnucleophile möglich.

Eine Bestimmung der *N*- und *s*-Parameter der stärker reaktiven, aber auch wesentlich empfindlicheren, semi- und unstabilisierten Wittig-Ylide wäre vermutlich möglich. Sie erscheint besonders für einige semistabilisierte Ylide lohnenswert, bei denen der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Wittig-Reaktionen die Bildung des Oxaphosphetanringes darstellt, sodass Gleichung (1.1) zur Vorhersage der entsprechenden Wittig-Reaktionen geeignet ist. Da der primäre Angriff der unstabilisierten Wittig-Ylide an Carbonylverbindungen unter Bildung des Oxaphosphetanringes nicht den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt darstellt, sollte die Vorhersage der Gesamtgeschwindigkeit dieser Wittig-Reaktionen nach Gleichung (1.1) nicht gelingen.

Aufgrund der Reversibilität des Additionsschrittes der Carbanionen **58a**–**d** an Aldehyde und des Mangels an publizierten Geschwindigkeitskonstanten lassen sich keine endgültigen Schlussfolgerungen über die Anwendbarkeit von Gleichung (1.1) zur Vorhersage der Geschwindigkeit von Wadsworth-Horner-Emmons- sowie Wittig-Horner-Reaktionen treffen. Die am Beispiel von **58a** durchgeführten Reaktionen mit drei verschiedenen aromatischen Aldehyden legen jedoch den Schluss nahe, dass die durch Gleichung (1.1) vorhergesagten und experimentell bestimmten Geschwindigkeitskonstanten nicht mehr als Faktor 20 auseinander liegen, solange man sich auf aprotische Lösungsmittel beschränkt. Der Mangel an publizierten Geschwindigkeitskonstanten für Wadsworth-Horner-Emmons- sowie Wittig-Horner-Reaktionen, v.a. in aprotischen Lösungsmitteln, erstaunt angesichts der Vielzahl der kinetischen Daten für die Wittig-Reaktion und der großen präparativen Bedeutung der phosphorylstabilisierten Carbanionen. Eine systematische Studie der Geschwindigkeit ihrer Additionsreaktionen an Aldehyde in verschiedenen Lösungsmitteln erscheint daher nötig.

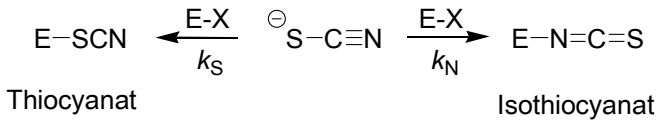
6 Reaktivitätsuntersuchungen anorganischer Anionen

6.1 Untersuchungen zur ambidenten Reaktivität des Thiocyanat-Ions

6.1.1 Einleitung

Das Thiocyanat-Ion ist ein ambidentes Nucleophil,[123] welches mit Elektrophilen entweder am Schwefel zu Thiocyanaten oder am Stickstoff zu Isothiocyanaten reagiert (Schema 6.1). Bereits 1875 berichteten Gerlich[124] und Billeter[125] unabhängig voneinander, dass sich Allylthiocyanat während der Destillation in Allylisothiocyanat umlagert. Diese Beobachtung legte die Grundlage für die spätere Schlussfolgerung, dass Isothiocyanate im allgemeinen thermodynamisch stabiler als die isomeren Thiocyanate sind.[126,127,128] Unter kinetischer Kontrolle erhält man andererseits bei der Alkylierung von SCN^- in der Regel als Hauptprodukte Thiocyanate, was auf einen schnelleren Angriff am Schwefel als am Stickstoff hindeutet.[128]

Schema 6.1



Die Beobachtung, dass das Verhältnis k_S/k_N von 10^2–10^3 bei S_N2-Reaktionen[129,130] und von 2–10 bei S_N1-Reaktionen[131,132,133,134,135] reicht, wurde in der Literatur mit Pearsons Hart-und-Weich-Prinzip[82] erklärt: "*As the electrophilic character of the reaction increases, the reactivity of the more basic nitrogen atom, which forms the stronger bond to carbon, increases with respect to that of the more polarizable sulfur atom.*"[131b,136]

Bis heute wurden jedoch keine absoluten Geschwindigkeitskonstanten für diese Carbokation-Nucleophil-Kombinationsreaktionen publiziert. Es ist deshalb nicht bekannt, ob die relativen Geschwindigkeiten der S- und N-Alkylierung auf diffusionskontrollierten Reaktionen dieses ambidenten Nucleophils beruhen oder auf der Bildung der neuen Bindung im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Reaktion mit einer Geschwindigkeitskonstante unterhalb der Diffusionsgrenze.[137]

Die Entwicklung der neuen Referenzelektrophile im Bereich von E = -3 bis -10 (Kapitel 3 und 4) ermöglicht nun erstmals die Bestimmung absoluter Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktionen von Carbokationen mit beiden Termini des Thiocyanat-Ions und einen Vergleich mit in der Literatur aus Produktverhältnissen abgeleiteten Reaktivitätsverhältnissen k_S/k_N.

6.1.2 Messmethode und Auswertung

Die Reaktionen der Benzhydrylkationen **1f–k** mit nBu$_4$N$^+$SCN$^-$ (**84a**, Tabelle 6.7 auf S. 136) wurden in Acetonitril bei 20 °C studiert. Die Absorptionsmaxima der Kationen liegen in Acetonitril um 7–9 nm niedriger als in Dichlormethan (Tabelle 6.1). Eine Ausnahme davon ist **1i**, welches in Acetonitril eine hypsochrome Verschiebung um 27 nm zeigt.

Tabelle 6.1 Absorptionsmaxima der Benzhydrylkationen **1f–o** in Acetonitril und Dichlormethan.

Ar_2CH^+	E	$\lambda_{max}(CH_3CN)$ / nm	$\lambda_{max}(CH_2Cl_2)$[a] / nm
1o	5.90	435[b]	
1n	3.63	464[b]	
1m	0.00	500[b]	
1k	-3.14	592	601
1j	-3.85	586	593
1i	-4.72	645	672
1h	-5.53	612	620
1g	-5.89	613	622
1f	-7.02	605	613

[a] aus Literatur [23]. [b] aus Literatur [138].

6.1.2.1 Laser-Flash-Experimente

Für die Laser-Flash-Experimente wurden unmittelbar vor den Untersuchungen Stammlösungen der Salze (**1f–k**)-BF_4 sowie von nBu$_4$N$^+$SCN$^-$ in Acetonitril hergestellt. Mittels Mikroliterspritzen wurden definierte Mengen der Stammlösungen (1.7–300 Äquivalente nBu$_4$N$^+$SCN$^-$) in 5 mL Messkolben überführt und mit Acetonitril verdünnt. Man erhielt (1–7) × 10^{-5} M Lösungen von (**1f–k**)-NCS, die eine Absorption von ungefähr 1 bei 266 nm aufweisen sollten, um eine optimale Ionisation durch den Laserpuls zu gewährleisten. Während die Kombination von **1i–k** mit nBu$_4$N$^+$SCN$^-$ farblose Lösungen der Isothiocyanate ergab, blieben die Lösungen **1g**-NCS und **1h**-NCS blau gefärbt, was auf eine Mischung aus ionischem und kovalentem Material hinweist.

Die Lösungen wurden unmittelbar nach ihrer Darstellung in einer rechteckigen Quarz-Zelle mit einem 3–6 ns Laser-Puls bei 266 nm bestrahlt. Durch die Photolyse von (**1f–k**)-NCS bildeten sich die kurzlebigen Benzhydrylkationen **1f–k**, die anhand ihrer charakteristischen UV-Vis-Absorptionsbanden bei λ_{max} = 586–645 nm identifiziert wurden. Bei den vor allem bei niedrigen nBu$_4$N$^+$SCN$^-$-Konzentrationen teilweise ionisch vorliegenden Isothiocyanaten **1g**-NCS und **1h**-NCS kam es durch den Laser-Puls zu einer Erhöhung der Konzentration der Benzhydrylkationen. Die Abnahme der kurzlebigen Zwischenstufen wurde am λ_{max} der Benzhydrylkationen verfolgt, und man beobachtet in allen Fällen einen exponentiellen Abfall. Die Auswertung erfolgte nach der in Kapitel 2.5.4 beschriebenen Methode.

Wie in Abbildung 6.1 für die Reaktion von **1k** mit SCN^- gezeigt ist, nimmt $k_{1\psi}$ im Bereich von [SCN^-] = 0.1–2.5 mM linear mit der Konzentration an SCN^- zu. Bei höheren SCN^- -Konzentrationen zeigt $k_{1\psi}$ jedoch nur noch eine geringere Zunahme mit steigender SCN^- Konzentration, was wahrscheinlich auf Ionenpaarungseffekte zurückzuführen ist. Dieses Verhalten wurde auch für die Reaktionen der anderen Benzhydrylkationen mit SCN^- beobachtet. Für die Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten 2. Ordnung in den Reaktionen von **1g–k** mit SCN^- wurde deshalb nur der lineare Teil der Auftragung von $k_{1\psi}$ gegen [SCN^-] berücksichtigt.[19]

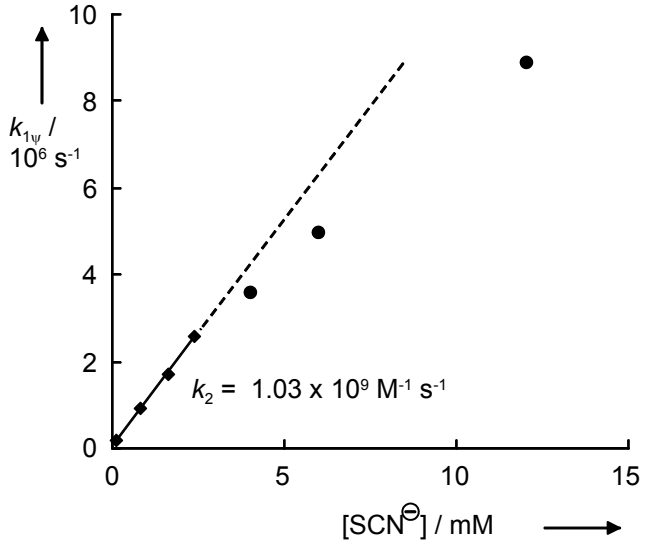


Abbildung 6.1 Bestimmung der Geschwindigkeitskonstante 2. Ordnung für die Reaktion von **1k** mit SCN^- (Acetonitril, 20 °C).

6.1.2.2 Stopped-Flow-Experimente

Bei den Stopped-Flow-Experimenten wurden gleiche Volumina von Lösungen der Benzhydrylsalze und nBu$_4$N$^+$SCN$^-$ in Acetonitril bei 20 °C kombiniert. Die Thiocyanat-Konzentrationen betrugen mindestens das achtfache der Benzhydrylkationen-Konzentrationen, sodass stets unter den Bedingungen einer Kinetik pseudo-erster Ordnung gearbeitet wurde. Die Geschwindigkeitskonstanten 2. Ordnung wurden, wie in Kapitel 2.2 beschrieben, bestimmt.

6.1.2.3 Gleichgewichtsmessungen

Die Gleichgewichtskonstanten K_S und K_N für den Schwefel- und Stickstoffangriff von SCN^- wurden aus den UV-Vis-Absorptionen der Benzhydrylkationen in Gegenwart unterschiedlicher nBu$_4$N$^+$SCN$^-$ -Konzentrationen in Acetonitril bei 20 °C bestimmt. Die Details zur Berechnung der Gleichgewichtskonstanten aus Laser-Flash-, Stopped-Flow- oder UV-Vis-Experimenten sind im Experimentellen Teil ab Seite 243 nachzulesen.

6.1.2.4 Präparative Studien

Auf ausführliche präparative Studien wurde verzichtet, da eine Isolierung der Benzhydrylthiocyanate aufgrund der schnellen Umlagerung zu den isomeren Isothiocyanaten nicht möglich ist. Dies wurde am Beispiel der Umsetzung von **1i**-BF_4 mit nBu$_4$N$^+$SCN$^-$ in Dichlormethan demonstriert. Das Reaktionsprodukt ließ sich aufgrund der charakteristischen IR-Banden als das erwartete Isothiocyanat **1i**-NCS identifizieren.

6.1.3 Ergebnisse

Die Photolyse von **1h**-NCS in Acetonitril (in Gegenwart eines großen nBu$_4$N$^+$SCN$^-$-Überschusses, um das Ionisationsgleichgewicht auf die Seite des kovalenten **1h**-NCS zu verschieben) durch einen Laserpuls bei 266 nm mit einer Dauer von 3–6 ns führte zu der Bildung des Benzhydrylkations **1h** mit λ_{max} = 612 nm.[139] Wurden diese Photolyse-Experimente in einer 6.14 mM Lösung von nBu$_4$N$^+$SCN$^-$ in Acetonitril durchgeführt, ließ sich eine exponentielle Abnahme von fast 40 % des Kations innerhalb von 30 μs beobachten (Abbildung 6.2), während der Rest der Benzhydrylkationabsorption erst innerhalb von 0.2 s verschwand.

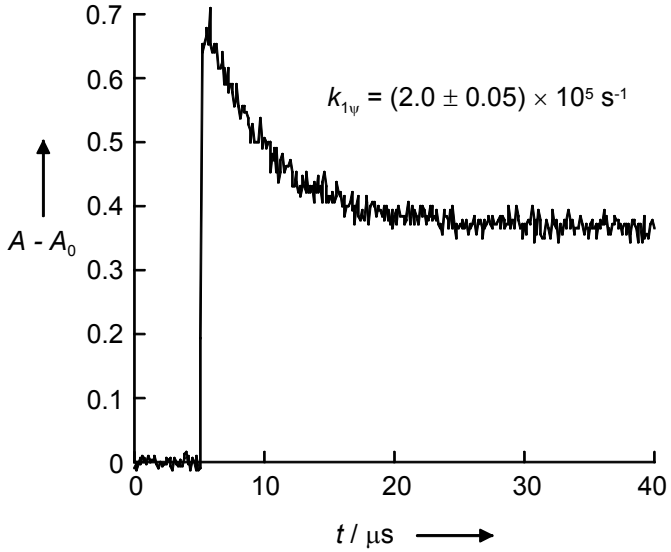


Abbildung 6.2 Schnelle Abnahme der Absorption von **1h** (0.05 mM) in Gegenwart von 6.14 mM nBu$_4$N$^+$SCN$^-$ (Acetonitril, 20 °C).

Bei einer 15fach niedrigeren nBu$_4$N$^+$SCN$^-$-Konzentration (0.409 mM) war die Abnahme der Absorption des Kations aufgrund der schnellen Reaktion fast vernachlässigbar, und die exponentielle Abnahme der sich anschließenden langsamen Reaktion ist in Abbildung 6.3 dargestellt.

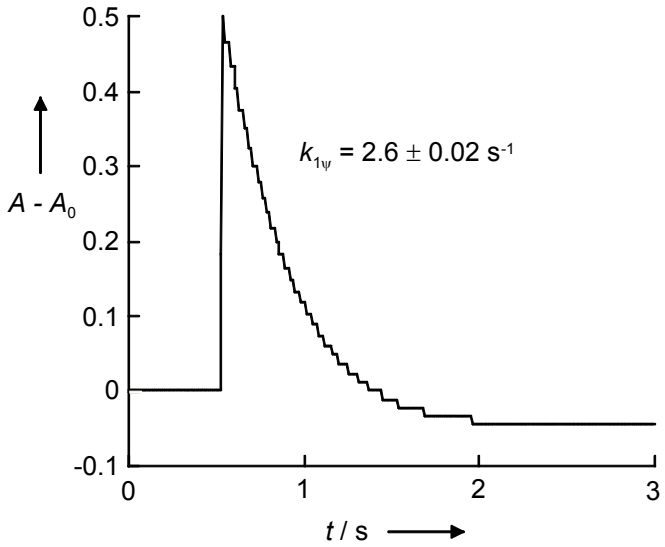
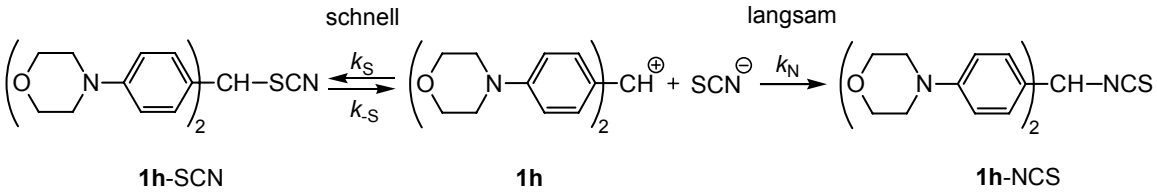


Abbildung 6.3 Langsame Abnahme der Absorption von **1h** in der Gegenwart von 0.409 mM nBu$_4$N$^+$SCN$^-$ (Acetonitril, 20 °C).[140]

Dieses Verhalten lässt sich durch Schema 6.2 erklären. Der schnelle Angriff von **1h** am Schwefel-Terminus von N≡C-S$^-$ (k_S = 1.3 x 10^7 L mol^{-1} s^{-1}) führt zur Bildung des Thiocyanats **1h**-SCN. Wegen der geringen thermodynamischen Stabilität dieses Adduktes wird nach 40 %igem Umsatz ein Gleichgewichtszustand erreicht. Die langsamere Reaktion mit k_N = 6.2 × 10^3 L mol^{-1} s^{-1} führt dann zur Bildung des thermodynamisch stabileren Isothiocyanats **1h**-NCS.

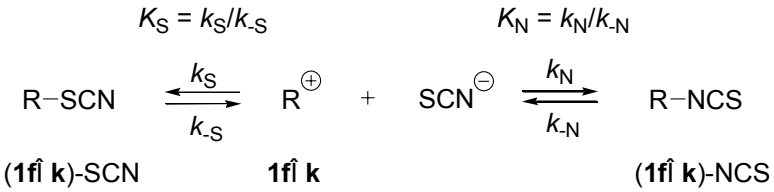
Schema 6.2



Diese Interpretation wird durch Stopped-Flow-Experimente belegt. Kombiniert man 0.1–0.7 mM nBu$_4$N$^+$SCN$^-$-Lösungen mit 0.015 mM **1h**-BF$_4$-Lösungen in Acetonitril, so kommt es während des 3 ms dauernden Mischvorgangs bereits zu einer Abnahme der Kationenabsorption um 6–14 % (reversible Bildung von **1h**-SCN). Die nachfolgende exponentielle Abnahme der verbleibenden Kationenabsorption erfolgt mit nahezu derselben Geschwindigkeitskonstante (k_N = 5.3 × 10^3 L mol^{-1} s^{-1}) wie bei der langsamen Reaktion in dem Laser-Flash-Experiment. Bei geringen nBu$_4$N$^+$SCN$^-$-Konzentrationen verläuft auch diese langsame Reaktion unter Bildung von **1h**-NCS nicht quantitativ und mündet in ein Gleichgewicht.

Analoge Beobachtungen wurden auch für die Reaktionen von SCN^- mit anderen Benzhydrylkationen gemacht (Schema 6.3). Für **1g** wurde k_S mit Laser-Flash photolytisch erzeugten Carbokationen und k_N mit dem stabilen Salz **1g**-BF_4 in Stopped-Flow-Experimenten bestimmt. Obwohl **1g** einen etwas kleineren *E*-Parameter aufweist als **1h**, reagierte es etwas schneller mit nBu$_4$N$^+$SCN$^-$ (k_S und k_N) als **1h**.[141]

Schema 6.3



Nach dieser Interpretation wird der schnelle Abfall ($2 \times 10^8 - 3 \times 10^{10}$ L mol^{-1}s^{-1}) der durch Laser-Pulse erzeugten Benzhydrylkationen **1i–o** in nBu$_4$N$^+$SCN$^-$-Lösungen der Bildung der Thiocyanate (**1i–o**)-SCN zugeschrieben (k_S, Tabelle 6.2). Da das Gleichgewicht der Bildung von (**1i–o**)-SCN weit auf der Seite der Produkte liegt, ist die direkte Beobachtung der Geschwindigkeit des N-Angriffs im Allgemeinen nicht möglich. Nur bei **1j** ließ sich die Geschwindigkeit der langsamen Bildung von **1j**-NCS beobachten, wenn geringe SCN^--Konzentrationen verwendet wurden, sodass die vollständige Bildung des Thiocyanates **1j**-SCN durch die vorgelagerte schnelle Reaktion vermieden wird.

Die Geschwindigkeitskonstanten für Reaktionen von nBu$_4$N$^+$SCN$^-$ mit weniger elektrophilen Benzhydrylium-Ionen als **1g** ließen sich nicht bestimmen, da selbst mit dem nur um eine Größenordnung weniger elektrophilen **1f** die Gleichgewichtskonstante für die Bildung von **1f**-NCS zu klein war.

Alle Geschwindigkeits- und Gleichgewichtskonstanten, die für die Reaktionen an den beiden Enden des Thiocyanat-Ions ermittelt werden konnten, sind in Tabelle 6.2 aufgeführt. Wie man der Tabelle entnehmen kann, wurden einige Daten durch zwei verschiedene Methoden ermittelt. Die Werte einer sowohl durch Laser-Flash- als auch Stopped-Flow-Experimente bestimmten Geschwindigkeitskonstante k_N (**1h** + SCN^-) unterscheiden sich dabei nur um 15 %. Dagegen ist die aus Laser-Flash-Experimenten ermittelte Gleichgewichtskonstante K_S (**1j** + SCN^-) um etwa den Faktor 2 kleiner als K_S aus Stopped-Flow-Experimenten. Da sich unter den Bedingungen der Laser-Flash-Experimente keine genauen absoluten Konzentrationen an Benzhydrylkation bestimmen lassen,[140] wird für die aus Laser-Flash-

Experimenten erhaltenen Gleichgewichtskonstanten allgemein eine geringere Genauigkeit angenommen.

Tabelle 6.2 Geschwindigkeits- (k_S, k_N) und Gleichgewichtskonstanten (K_S, K_N) für die Reaktionen der Benzhydrylkationen mit dem S- und N-Terminus des Thiocyanat-Ions (Acetonitril, 20°C).[a]

Ar_2CH^+	E	k_S / L mol^{-1} s^{-1}	K_S[b] / L mol^{-1}	k_N / L mol^{-1} s^{-1}	K_N[b] / L mol^{-1}
1o	5.90	2.7×10^{10} (LF)[c]			
1m	0.00	1.4×10^{10} (LF)[c]			
1k	-3.14	1.0×10^{9} (LF)			
1j	-3.85	1.7×10^{8} (LF)	2.4×10^{3} (LF)	1.5×10^{5} (SF)	
			5.1×10^{3} (SF)		
1i	-4.72	2.5×10^{8} (LF)	2.8×10^{4} (LF)		
1h	-5.53	1.3×10^{7} (LF)	2.0×10^{2} (LF)	6.2×10^{3} (LF)	5.5×10^{3} (SF)[d]
				5.3×10^{3} (SF)	9.6×10^{3} (UV)
1g	-5.89	2.7×10^{7} (LF)[e]		5.9×10^{3} (SF)	3.2×10^{3} (SF)[d]
					3.7×10^{3} (UV)

[a] (LF) aus **L**aser-**F**lash-Experiment; (SF) aus **S**topped–**F**low-Experiment; (UV) aus Standard J&M **UV**–Vis Experiment. [b] Da die durch verschiedenen Methoden bestimmten K_S und K_N Werte um den Faktor 2 voneinander abweichen, wird dieser Fehler für alle *K*-Werte angenommen. [c] aus Lit. [37]. [d] Ungefähre Gleichgewichtskonstanten K_N durch Division der Geschwindigkeitskonstante der Vorwärtsreaktion k_N durch die Geschwindigkeitskonstante für die Rückreaktion k_{-N}; k_{-N} wurde aus der Auftragung von $k_{1\psi}$ gegen $[SCN^-]_0$ erhalten, siehe Exp. Teil. [e] von geringer Genauigkeit, siehe Exp. Teil.

Unter der Annahme, dass die Reaktionen der Benzhydrylkationen mit SCN^- Gleichung (1.1) befolgen, erhält man Abbildung 6.4, in der die experimentellen und extrapolierten Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktionen von Benzhydrylkationen mit dem Thiocyanat-Ion abgebildet sind.

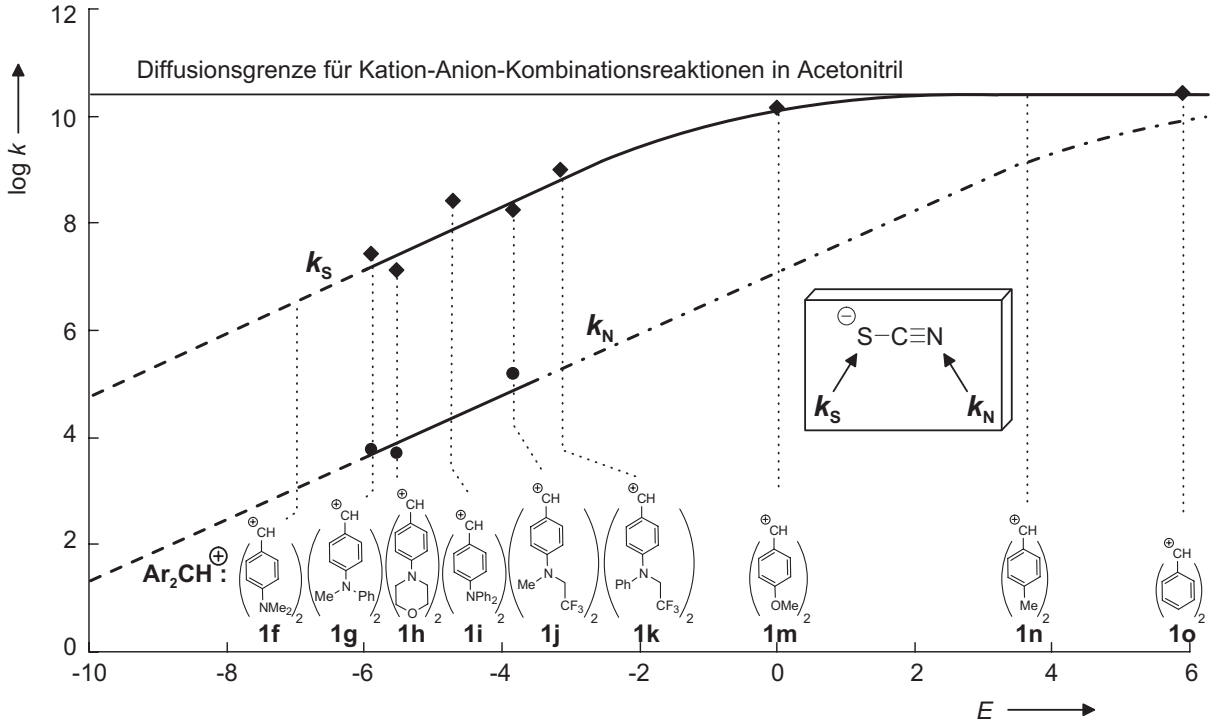


Abbildung 6.4 Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktionen der Benzhydrylkationen **1f–o** mit dem S- und N-Terminus des Thiocyanat-Ions. Gestrichelt (---): Keine Reaktion aufgrund ungünstiger Gleichgewichtskonstante. Punktiert-gestrichelt (·–·–·): Nicht beobachtbar aufgrund der schnelleren quantitativen Reaktion am Schwefel-Terminus.

Obwohl viele Reaktionen von SCN^- mit Carbokationen mit $-10 < E < -6$ (gestrichelte Linien) laut Abbildung 6.4 rasch ablaufen sollten, lassen sie sich aufgrund der ungünstigen thermodynamischen Stabilität der Produkte nicht beobachten. Andererseits reagieren Carbokationen mit $E > -3$ sehr schnell mit dem Schwefel-Terminus von SCN^- unter fast quantitativer Bildung von Ar_2CH-SCN. Die verbleibende Gleichgewichtskonzentration an Benzhydrylkation Ar_2CH^+ ist so klein, dass die Geschwindigkeit der Reaktion mit dem Stickstoff-Terminus von SCN^- (k_N, punktiert-gestrichelte Linie) nicht direkt beobachtet werden kann.

Aufgrund des Mangels an Geschwindigkeitskonstanten im nicht-diffusionskontrollierten Bereich ist die Bestimmung der Reaktivitätsparameter N und s nach Gleichung (1.1) problematisch. Aus der Auftragung von log k_S gegen die Elektrophilieparameter E für die Benzhydrylkationen **1g–k** (linke Hälfte von Abbildung 6.4) erhält man für den Schwefel-Terminus des Thiocyanat-Ions N(**S**CN^-) = 17.94 und s(**S**CN^-) = 0.60. Trotz des geringen Korrelationskoeffizienten (r^2 = 0.82) erscheint diese Regressionsgerade als zuverlässig, da der Steigungsparameter s dem anderer anionischer Nucleophile entspricht (vgl. Kapitel 4.5.1 und Lit. [58]). Unter der Annahme, dass derselbe Steigungsparameter (s = 0.60) auch für den

Stickstoff-Angriff gilt (k_N), erhält man aus einer Ausgleichsrechnung den entsprechenden Nucleophilieparameter von $N(SC\mathbf{N}^-) = 12.13$. (Tabelle 6.3) zeigt, dass die experimentell und mit Gleichung (1.1) berechneten Geschwindigkeitskonstanten innerhalb eines Faktors 2–3 miteinander übereinstimmen. Es ist deshalb anzunehmen, dass mit diesen Reaktivitäts-parametern N und s nun die Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktionen beider Termini des Thiocyanat-Ions mit weiteren Carbokationen mit bekanntem E-Parameter abgeschätzt werden können.

Tabelle 6.3 Experimentelle und berechnete Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktionen des Schwefel- und Stickstoff-Terminus des Thiocyanat-Ions mit den Benzhydrylkationen **1g–k** (Acetonitril, 20 °C).

Ar_2CH^+	E	k_S (ber.)[a]	k_S (exp)	k_N (ber.)[b]	k_N (exp)
1k	-3.14	7.6×10^8	1.0×10^9		
1j	-3.85	2.8×10^8	1.7×10^8	9.3×10^4	1.5×10^5
1i	-4.72	8.6×10^7	2.5×10^8		
1h	-5.53	2.8×10^7	1.3×10^7	9.1×10^3	5.3×10^3
1g	-5.89	1.7×10^7	2.7×10^7	5.5×10^3	5.9×10^3

[a] Aus Gl. (1.1) mit $N = 17.94$, $s = 0.60$. [b] Aus Gl. (1.1) mit $N = 12.13$, $s = 0.60$.

Die kinetisch kontrollierte Bildung der Thiocyanate und ihre anschließende Umlagerung zu Isothiocyanaten impliziert, dass der Angriff am Schwefel eine geringere intrinsische Barriere aufweist als der Angriff am Stickstoff. Da sowohl Geschwindigkeits- als auch Gleichgewichtskonstanten für einige Reaktionen vorliegen, kann mit Hilfe der Marcus-Gleichung (6.1) die Größe der intrinsischen Barrieren für den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt berechnet werden.[142,143,144,145,146]

$$\Delta G^{\neq} = w_R + \Delta G_0^{\neq} + 0.5\Delta_r G^o + ((\Delta_r G^o)^2/16\Delta G_0^{\neq}) \qquad (6.1)$$

Unter Vernachlässigung des Arbeitsterms w_R lassen sich mit den aus den Geschwindigkeits- und Gleichgewichtskonstanten von Tabelle 6.2 berechneten Werten für $\Delta G^{\neq}$ und $\Delta_r G^o$ die intrinsischen Barrieren ($\Delta G_0^{\neq}$) für die Reaktionen der Benzhydrylkationen mit beiden Termini des Thiocyanat-Ions berechnen (Tabelle 6.4).

Tabelle 6.4 Aktivierungs- ($\Delta G^{\neq}$) und freie Reaktionsenthalpien ($\Delta_r G^o$) bei 20 °C sowie intrinsische Barrieren ($\Delta G_0^{\neq}$) für die Reaktionen der Benzhydrylkationen mit dem S- und N-Terminus des Thiocyanat-Ions (in kJ mol^{-1} bei 20 °C).

Ar_2CH^+	$\Delta G^{\neq}$ / kJ mol^{-1}	$\Delta_r G^{o}$ [a] / kJ mol^{-1}	$\Delta G_0^{\neq}$ / kJ mol^{-1}
Schwefel-Angriff von SCN^-			
1j	25.6 ± 1.7[b]	-20.8 ± 1.7	35.2 ± 2.5
1i	24.6 ± 1.7[b]	-24.9 ± 1.7	36.0 ± 2.5
1h	31.8 ± 1.8[b]	-12.9 ± 1.7	37.9 ± 2.6
Stickstoff-Angriff von SCN^-			
1h	50.9 ± 0.3[c]	-22.3 ± 1.7	61.6 ± 1.0
1g	50.6 ± 0.3[c]	-20.0 ± 1.7	60.2 ± 1.0

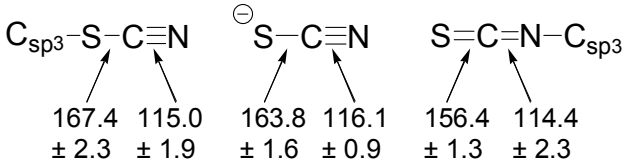
[a] Ein Fehler von Faktor 2 wurde für die Werte der Gleichgewichtkonstanten K_S (Wert für **1j** aus der Stopped-Flow-Messung) und K_N (Werte aus den J&M und UV-Vis-Messungen) angenommen. [b] Ein Fehler von Faktor 1.5 für k_S wurde angenommen. [c] Ein Fehler von Faktor 1.1 für k_N wurde angenommen.

Während die intrinsischen Barrieren für den N-Angriff etwa 61 kJ mol^{-1} betragen, sind diese beim S-Angriff um ungefähr 25 kJ mol^{-1} kleiner (35–38 kJ mol^{-1}, Tabelle 6.4).

Dieses Verhalten spiegelt sich auch in der unterschiedlichen Nucleophilie von Thiolaten und Aminen wider. Bernasconi hat gezeigt, dass die außergewöhnlich hohe Nucleophilie von Thiolaten verglichen mit der von Aminen oder Alkoholaten nur zum Teil auf die hohe Kohlenstoffbasizität der Thiolate zurückzuführen ist.[147] Einen zusätzlichen Faktor stellt die ungewöhnlich niedrige intrinsische Barriere bei den Thiolaten dar, deren Ursache ungeklärt ist.

Die geringeren intrinsischen Barrieren für den Schwefel- verglichen mit dem Stickstoff-Angriff des Thiocyanat-Ions sind auch auf unterschiedliche strukturelle Änderungen des SCN-Gerüsts bei den zwei verschiedenen Reaktionswegen zurückzuführen. Wie man Schema 6.4 entnehmen kann, ist die Bildung der Alkylisothiocyanate mit einer deutlich größeren Änderung der C–S Bindungslänge verbunden (ca. –7.5 pm) als die Bildung der Alkylthiocyanate (ca. +3.5 pm). Die geringen Änderungen der Länge der C–N Bindung bewegen sich dagegen in beiden Fällen innerhalb der Grenzen der Standardabweichung.

Schema 6.4



Die geringeren intrinsischen Barrieren für den Schwefel-Angriff, die zu der bevorzugten Bildung der Thiocyanate Ar_2CH–SCN bei der Reaktion mit Benzhydrylkationen führen, lassen sich somit durch das „Principle of Least Nuclear Motion" erklären.[148]

6.1.4 Diskussion

Die Beobachtung, dass die Carbokationen **1g**,**h**,**j** 10^3–10^4 mal schneller mit dem S-Terminus von SCN^- als mit dem N-Terminus reagieren, unterscheidet sich dramatisch von den in der Literatur berichteten Verhältnissen von k_S/k_N = 2–10 bei typischen S_N1-Reaktionen (Tabelle 6.5).[131,132,133,134,135] Aus diesem Grund werden die Literaturbefunde über die Selektivität des Thiocyanat-Ions auf der Basis der in dieser Arbeit gewonnenen neuen experimentellen Daten diskutiert.

Tabelle 6.5 k_S/k_N-Verhältnisse für S_N1-Reaktionen von Carbokationen mit SCN^-.

Elektrophil	*E*	Lösungsmittel	k_S/k_N	Lit.
Bis(4-methylphenyl)-methylium-Ion (**1n**)	3.63	Acetonitril	5	[131b]
Bis(4-methylphenyl)-methylium-Ion (**1n**)	3.63	Aceton / Wasser (95 : 5 vv)	8.3	[131c]
4-Chlorbenzhydrylium-Ion	≈ 6[a]	wässrige Essigsäure (0.1–100 % vv)	3.3–4.2	[135]
Benzhydrylium-Ion (**1o**)	5.90	Aceton / Wasser (35 : 65 vv)	9	[132]
Phenylkation[b]	unbekannt	0.035 M Schwefelsäure	2.2–2.4	[134]
tert-Butylkation[c]	8.5–9[d]	Wässrige Salpetrige Säure	1.9–2.5	[132]
Benzylkation[e]	>> 9[f]	pD 2 Sulfatpuffer	4.4	[133]
Isobutylkation[g]	>> 10	Wässrige Salpetrige Säure	5.3	[132]

[a] Aus Lit. [149]. [b] Aus der Zersetzung von $Ph\text{-}N_2^+BF_4^-$. [c] Durch Solvolyse von *tert*-BuCl oder Diazotierung von *tert*-Butylamin oder aus umgelagertem Isobutylkation, welches durch Dediazotierung von Isobutylamin erzeugt wurde. [d] Aus Lit. [81]. [e] Durch säurekatalysierte Zersetzung von *N*-Benzyl-*N*-nitrososulfamat. [f] Abgeschätzt mit $E \approx 9$ für das 1-Phenylethylium-Ion (aus Lit. [150]). [g] Der nicht umgelagerte Teil aus der Diazotierung von Isobutylamin.

Meine Resultate stehen nicht im Widerspruch zu der bevorzugten Bildung von Tritylisothiocyanaten aus Tritylhalogeniden und Alkalithiocyanat in Aceton[151] und der Bildung von Ferrocenyl(phenyl)methylisothiocyanat aus Ferrocenyl(phenyl)methyl-Tetrafluoroborat und Kaliumthiocyanat in Dichlormethan.[152] Obwohl nach Abbildung 6.4 sowohl das Ph_3C^+ (E = 0.51)[58] als auch das $Fc(Ph)CH^+$ (E = -2.64)[23] schneller am Schwefel als am Stickstoff von SCN^- reagieren sollten, ist die Bildung der Thiocyanate in beiden Fällen reversibel. Die schnelle Isomerisierung von Tritylthiocyanat in das Isothiocyanat durch einen Ionisations-Rekombinationsprozess wurde von Fava et al. bereits gezeigt.[136,151]

Kessler und Mitarbeiter[153,154,155] berichteten von der schnellen, über Kontaktionenpaare verlaufenden Topomerisierung von Tropylisothiocyanat ($E(C_7H_7^+)$ = -3.72).[23] Dies stimmt mit meinen Beobachtungen überein, dass bei Carbokationen mit -6 < E < -3 ionisches und kovalentes Isothiocyanat nebeneinander vorliegen.

Wieso wurde beim Austausch von SCN^- im Bis(4-methylphenyl)methylhiocyanat (**1n**-SCN) gegen $S^{35}CN^-$ in Acetonitril nur ein k_S/k_N-Verhältnis von 5 beobachtet,[131b] viel kleiner als mit den Benzhydrylkationen **1g**,**h**,**j** in dieser Arbeit? Abbildung 6.4 zeigt, dass k_S für das Kation **1n** bereits diffusionskontrolliert ist und aus der Abbildung lässt sich direkt ein k_S/k_N-Verhältnis von ca. 10 ablesen. Das beobachtete k_S/k_N-Verhältnis von 8.3 für die Isomerisierung von **1n**-SCN,[131c] die der Solvolyse in 95 %igem wässrigem Aceton vorangeht, wird in dieser Größenordnung durch Abbildung 6.4 vorhergesagt.

Für Reaktionen in Lösungsmitteln mit einem höheren Wasseranteil lässt sich Abbildung 6.4 nicht mehr direkt zur Analyse heranziehen, da Anionen in Wasser deutlich weniger reaktiv als in aprotischen Lösungsmitteln sind.[156] Leider war **1m** (E = 0.0) das einzige Benzhydrylium-Ion dessen Reaktionsgeschwindigkeit mit SCN^- in einer 2 : 1 (vv) Wasser/Acetonitril-Mischung durch Laser-Flash-Messungen studiert werden konnte.[157] Die Geschwindigkeitskonstante 2. Ordnung (2.0×10^9 L mol^{-1} s^{-1}) erreicht fast die Diffusionsgrenze in Wasser von ungefähr 5×10^9 L mol^{-1} s^{-1},[158] sodass für alle reaktiveren Kationen (E > 0) der Schwefel-Angriff auch in Wasser bereits diffusionskontrolliert sein sollte. Für den Angriff des Thiocyanat-Ions an hochreaktive Kationen (Laser-Flash generierte protonierte *p*- und *o*-Chinonmethide) in Wasser wurde dies bereits früher von Kresge et al. gefolgert.[159]

Bei der über das Diazoniumion laufenden Deaminierung von 4-Chlorbenzhydrylamin in wässriger Essigsäure in Gegenwart von Thiocyanat-Ionen wurden hauptsächlich 4-Chlorbenzhydrylthiocyanat und –isothiocyanat isoliert.[135] Aus dem Produktverhältnis errechnete sich ein k_S/k_N-Verhältnis von nur 3.8. Da das 4-Chlorbenzhydrylium-Ion ($E \approx 6$)[149] deutlich elektrophiler als **1m** ist, muss k_S diffusionskontrolliert sein, wodurch das kleine k_S/k_N-Verhältnis erklärt wird. Das k_S/k_N-Verhältnis von 9 für das solvolytisch in 35 %igem wässrigem Aceton generierte Benzhydrylkation **1o** (E = 5.9) bei der Reaktion mit SCN^- lässt sich ebenfalls auf den diffusionskontrollierten Angriff des Schwefels von SCN^- zurückführen.[132]

Diffusionskontrolle des Schwefelangriffs liegt auch bei den anderen in Tabelle 6.5 aufgeführten Literaturwerten vor: Sowohl das Phenylkation, das *tert*-Butylkation (E = 8.5–9), das Benzylkation ($E >> 9$) und das Isobutylkation ($E >> 10$) sind deutlich elektrophiler als das Benzhydrylkation **1o** (E = 5.9), wodurch die geringen k_S/k_N-Verhältnisse von 1.9–4.4 erklärbar sind. Das etwas höhere k_S/k_N-Verhältnis von 5.3 bei der Dediazotierung des Isobutyldiazonium-Ions in wässrigen Lösungen von SCN^- wurde von den Autoren einem Übergangszustand zugeschrieben, bei dem das Thiocyanat-Ion an dem Bindungsbruch der C-N-Bindung beteiligt ist.[132] Dies wird durch die Beobachtung gestützt, dass sich aus dem sterisch weniger gehinderten Methyldiazonium-Ion unter den selben Bedingungen ausschließlich das Methylthiocyanat bildet.[132]

Alle in der Literatur aufgeführten k_S/k_N-Verhältnisse wurden somit unter Bedingungen erhalten, wo zumindest die Reaktionen der Carbokationen mit dem Schwefel des SCN^--Ions diffusionskontrolliert ablaufen. Die in dieser Arbeit beschriebenen Carbokationen, die bei der Reaktion mit SCN^- zu k_S/k_N-Verhältnissen von 10^3–10^4 führen, sind somit die ersten Systeme, bei denen die Reaktionen mit beiden Termini des Thiocyanat-Ions unter Aktivierungskontrolle ablaufen. Dass die k_S/k_N-Verhältnisse für die Reaktionen von SCN^- mit Carbokationen sogar größer sind als bei S_N2-Reaktionen beobachtet wurde, steht in Einklang mit einem früheren Berichten von Bunting[160] und Richard,[161] wonach die Korrelation zwischen Ritchie (N_+) und Swain-Scott (n) Nucleophilieparametern eine Steigung von 2 aufweist. Wie man Abbildung 6.4 entnehmen kann, lässt sich dieses Phänomen nur an einer kleinen Zahl von Carbokationen mit $-6 < E < -3$ studieren. Schwächer elektrophile Kationen mit $E < -6$ reagieren nicht mehr mit SCN^-, wohingegen bei stärker elektrophilen Kationen mit $E > -3$ nur noch die quantitative Reaktion am Schwefelatom beobachtet werden kann. Die gleichen

Phänomene, die die Selektivität von intermolekularen Reaktionen bestimmen und für den Übergang von konstanten Selektivitätsbeziehungen in den Gültigkeitsbereich des Reaktiviäts-Selektiviäts-Prinzips verantwortlich sind,[137,162,163,164,165,166] kontrollieren somit auch die ambidente Reaktivität des Thiocyanat-Ions.

6.1.5 Nucleofugie-Parameter für das Thiocyanat-Ion

Aus den Arbeiten von Schade und Mayr[167] ist bekannt, dass die Solvolysegeschwindigkeiten der Benzhydrylchloride $k_{\text{-Cl}}$ in Ethanol bei 25 °C gut mit dem *E*-Parameter der Benzhydrylkationen korrelieren [Gleichung (6.2), $r^2 = 0.9953$].

$$\log k_{\text{-Cl}} = -1.041\ E + 1.8648 \qquad (6.2)$$

Man konnte somit erwarten, dass sich die Benzhydrylkationen auch als ausgezeichnete Referenzsysteme zum Studium von Abgangsgruppen, sog. Nucleofugen, eignen. In der Arbeitsgruppe von O. Kronja in Zagreb wurden deshalb in den letzten Jahren systematisch Solvolysestudien mit einer Vielzahl von Benzhydrylkationen mit $0 < E < 7$ durchgeführt. Dazu wurden 4 verschiedene Nucleofuge (Chlorid, Bromid, Trifluoracetat, 3,5-Dinitrobenzoat) in jeweils 4 verschiedenen Lösungsmittelgemischen (Ethanol, 80/20 Ethanol/H_2O, 80/20 Aceton/H_2O, 90/10 Aceton/H_2O) untersucht. Alle in der Literatur bereits verfügbaren und die in der Gruppe von O. Kronja neu bestimmten Solvolysegeschwindigkeitskonstanten wurden dann einer Korrelationsanalyse nach Gleichung (6.3) unterworfen, welche das heterolytische Pendant von Gleichung (1.1) darstellt.

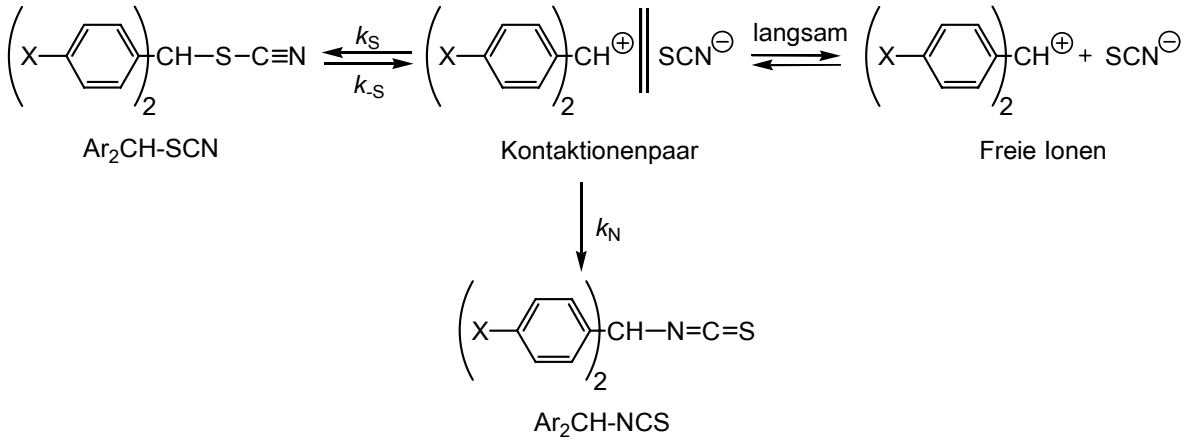
$$\log k = s_f(N_f + E_f) \qquad (6.3)$$

mit: N_f = Nucleofugie-Parameter
s_f = nucleofugspezifischer Steigungsparameter
E_f = Elektrofugie-Parameter

Da das verwendete Lösungsmittel einen großen Einfluss auf die Geschwindigkeit von Solvolysereaktionen hat,[168] wurden die Nucleofugspezifischen Parameter s_f und N_f jeweils in Bezug auf die jeweilige Kombination aus Abgangsgruppe und Lösungsmittel definiert, wobei $E_f = 0$ für das Bis(*para*-methoxyphenyl)methylium-Ion (**1m**) und $s_f = 1$ für das Chlorid als Abgangsgruppe in 100 % Ethanol gesetzt wurde. Da eine einfache Beziehung zwischen Elektrophilie und Elektrofugie gefunden wurde ($E_f = -1.03\ E$) ergibt sich nun die Möglichkeit, die Nucleofugie (N_f/s_f) des Thiocyanats in Acetonitril zu bestimmen.

In dieser Arbeit konnten für die Benzhydrylthiocyanate **1h**–**j** die Geschwindigkeitskonstanten für den Schwefelangriff k_S und die Gleichgewichtskonstante K_S in Acetonitril bestimmt werden (vgl. Tabelle 6.2). Dies erlaubt die Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten für die Rückreaktion k_{-S}, was der Geschwindigkeitskonstante der Ionisation in Acetonitril entspricht. Von Iliceto und Mitarbeitern wurde der Mechanismus der Isomerisierung von Benzhydrylthiocyanaten zu den korrespondierenden Isothiocyanaten intensiv untersucht (Schema 6.5).[131b]

Schema 6.5 Mechanismus der Isomerisierung von Benzhydrylthiocyanaten zu den korrespondierenden Isothiocyanaten.



Am Beispiel des Bis(4-methylphenyl)methyl-thiocyanats (**1n**-SCN) konnten die Autoren zeigen, dass die Geschwindigkeit der Isomerisierung zum entsprechenden Benzhydrylisothiocyanat etwa 1/5 des Werts von k_{-S} beträgt. Aufgrund der Ähnlichkeit der beiden Geschwindigkeitskonstanten scheint es vertretbar, anstelle von k_{-S} näherungsweise die von Iliceto publizierten Geschwindigkeitskonstanten für die Isomerisierung von Benzhydrylthiocyanaten zu verwenden (Tabelle 6.6).[131a]

Tabelle 6.6 Geschwindigkeitskonstanten k_{-S} für die Solvolyse von Benzhydrylthiocyanaten **1**-SCN (Acetonitril, 20 °C).

Elektrophil	E	k_{-S} (20 °C) / s^{-1}
1o	5.90	5.17×10^{-8} [a,b]
(4-Methylphenyl-phenyl)methylium-Ion	4.59	1.65×10^{-6} [a,c]
1n	3.63	4.97×10^{-5} [a]
1j	-3.85	3.3×10^{4} [d]
1i	-4.72	9.0×10^{3} [d]
1h	-5.53	7.0×10^{4} [d]

[a] Geschwindigkeitskonstante für die Isomerisierung von Ar_2CH-SCN aus Lit. [131a] verwendet, siehe Text. [b] Aus den Eyring-Parametern bei höheren Temperaturen berechnet. [c] Aus einem Messpunkt bei 50 °C und der vom **1o**-SCN übernommenen Aktivierungsenthalpie von 100.9 kJ mol^{-1} berechnet. [d] Aus k_S und K_S aus dieser Arbeit berechnet.

Trägt man log k_{-S} und zum Vergleich log k_{-Cl} gegen E der verwendeten Benzhydrylkationen auf (Abbildung 6.5), so folgen alle Benzhydrylthiocyanate außer **1j** einer guten Korrelation zwischen k_{-S} und E.

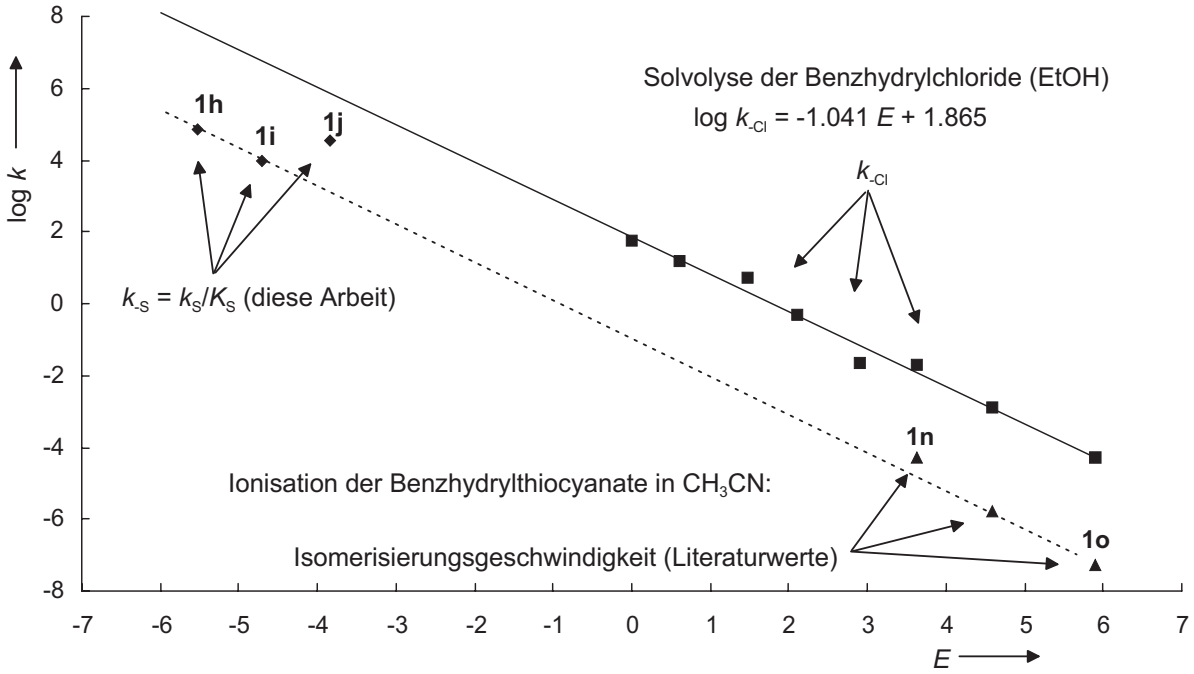


Abbildung 6.5 Auftragung von log k gegen E für die Solvolyse der Benzhydrylthiocyanate (Acetonitril, 20 °C) und Benzhydrylchloride (Ethanol, 25 °C).

Nimmt man näherungsweise für die Größe des Elektrofugieparameters $E_f = -E$ an, so erlaubt die Auftragung von log k gegen E in Abbildung 6.5 die Bestimmung vorläufiger Nucleofugieparameter N_f und s_f für SCN^- in Acetonitril. Aufgrund der erwähnten Abweichungen wurde die Solvolysegeschwindigkeit von **1j**-SCN nicht berücksichtigt. Aus den verbleibenden fünf Geschwindigkeitskonstanten für k_{-S} erhält man aus der Korrelationsgeraden $N_f = -0.87$ und $s_f = 1.04$ für den Schwefelterminus des Thiocyanat-Ions in Acetonitril bei 20 °C. Der für SCN^- in Acetonitril gefundene Steigungsparameter s_f liegt im selben Bereich wie bei den bisher untersuchten Nucleofug/Lösungsmittelkombinationen ($s_f \approx 1.0$).

6.1.6 Schlussfolgerung und Ausblick

In Übereinstimmung mit früheren Untersuchungen wurde gefunden, dass Isothiocyanate R-NCS thermodynamisch stabiler sind als die korrespondierenden Thiocyanate R-SCN. Somit erhält man bei Reaktionen mit Benzhydrylkationen, die unter den Reaktionsbedingungen reversibel verlaufen, ausschließlich die Isothiocyanate. Da für die Umlagerung von **1n**-SCN zu **1n**-NCS (E(**1n**) = 3.63) in Acetonitril bei 20 °C eine Halbwertszeit von 4 Stunden berichtet wurde,[131a] erwartet man für alle Reaktionen von SCN^- mit Carbokationen mit $E < 3$ innerhalb weniger Minuten bei 20 °C in Acetonitril thermodynamische Reaktionskontrolle (Bildung des Isothiocyanates).

Die Interpretation der thermodynamisch kontrollierten Reaktionen stimmt somit mit früheren Analysen überein. Im Gegensatz dazu ist bei den kinetisch kontrollierten Reaktionen eine Neuinterpretation nötig. Die hohe Präferenz für den Schwefel- gegenüber dem Stickstoff-Angriff, der bisher in den S_N2-Reaktionen von SCN^- beobachtet wurde (k_S/k_N = 10^2–10^3)[129,130], findet sich auch bei aktivierungskontrollierten Reaktionen von SCN^- mit Carbokationen. Dies wurde für die Reaktionen von **1g**,**h**,**j** mit SCN^- gezeigt ($k_S/k_N = 10^3$–10^4, Tabelle 6.2). Somit impliziert der Wechsel von Alkylhalogeniden (weich) zu Carbokationen (hart) nicht notwendigerweise eine Abnahme des k_S/k_N-Verhältnisses, wie es das Hart-Weich-Prinzip vorhersagt. Bei allen früher berichteten Reaktionen von SCN^- mit Carbokationen mit einem k_S/k_N-Verhältniss von nur 2–10 kommt es zu einem diffusionskontrollierten und damit mit nivellierten Geschwindigkeitskonstanten verlaufenden Angriff des Schwefels unter Bildung von R-SCN (vgl. Abbildung 6.4). Aufgrund des ebenfalls schnellen Stickstoff-Angriffs mit $k_N > 10^8$ L mol^{-1} s^{-1} resultieren kleine k_S/k_N-Verhältnisse. Da der Angriff unter Aktivierungskontrolle an beiden Seiten des Thiocyanat-Ions nur bei einer kleinen Gruppe von

Carbokationen mit $-6 < E < -3$ beobachtet werden kann (Abbildung 6.4), die reversibel mit SCN^- reagieren, ist es verständlich, dass dieses Phänomen nicht früher beobachtet wurde.

Man kann jedoch annehmen, dass analoge Phänomene auch die Reaktionen von Carbokationen mit anderen ambidenten Nucleophilen, wie z.B. CN^-, OCN^-, NO_2^- oder Enolate, bestimmen. Entsprechende Befunde mit Phosphor-Yliden wurden in Kapitel 5.4.3.2 bereits beschrieben. Aus diesem Grund erscheint es nötig und lohnenswert, die in der Literatur berichteten Selektivitäten ambidenter Nucleophile auf der Basis absoluter Geschwindigkeitskonstanten neu zu studieren.

6.2 Die Reaktivität von Halogeniden und verwandter Anionen

6.2.1 Einleitung und Aufgabenstellung

Eine große Zahl einfacher Anionen wie z.B. Chlorid, Bromid oder Tosylat sind beliebte Abgangsgruppen in der organischen Chemie und werden bei einer Vielzahl von Synthesen eingesetzt. Seit Ingolds[169] Unterscheidung zwischen dem S_N2- und S_N1-Mechanismus bei nucleophilen Substitutionen in den späten 20er Jahren des letzten Jahrhunderts wurden zahllose Studien zur Geschwindigkeit von Solvolysereaktionen publiziert. Sie dienten der Aufklärung der bei den S_N1-Reaktionen auftretenden Solvenseffekte sowie des Zusammenhangs zwischen der Struktur und Stabilität von Carbokationen.[169]

In der Literatur sind bereits zahlreiche Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktionen von einfachen Anionen gegenüber Carbokationen, meist in protischen Lösungsmitteln, publiziert.[37,170,171,172,173,174] Wegen der niedrigen intrinsischen Barriere der Kombinationen von Halogenid-Ionen mit Carbokationen sind selbst unvollständig ablaufende Reaktionen im allgemeinen sehr rasch, sodass diese Reaktionen nur unter Verwendung der Laser-Flash-Technik studiert werden können. Auch in unserer Arbeitsgruppe wurden bereits früher von J. Bartl die Reaktionen von Halogenid-, Acetat-, Dihydrogenphosphat-, Thiocyanat-, Nitrit- und Nitrat-Anionen mit hochreaktiven Benzhydrylkationen in Acetonitril mit der Laser-Flash-Technik verfolgt.[37] Mit Ausnahme des Nitrat-Anions reagierten alle Anionen selbst mit dem schwächsten damals verfügbaren Benzhydrylkation **1m** (E = 0.0) bereits unter Diffusionskontrolle, sodass keine Differenzierung ihrer Nucleophilie möglich war.

Mit Hilfe der in Kapitel 3 dieser Arbeit vorgestellten Erweiterungen der Reaktivitätsskala im Bereich der weniger elektrophilen Benzhydrylkationen mit $E < 0$ sollte es nun möglich sein, in den Bereich der aktivierungskontrollierten Kombinationsreaktionen zwischen Benzhydrylkationen und ausgewählten einfachen Anionen vorzustoßen und ihre Reaktivitätsdifferenzen zu bestimmen.

6.2.2 Messmethode und Auswertung

Die Geschwindigkeitsmessungen mit einfachen Anionen erforderten den Einsatz der Laser-Flash-Technik. Die Messungen erfolgten analog den in Kapitel 6.1.2 beschriebenen Reaktionen mit dem Thiocyanat-Ion unter Verwendung der kommerziell erhältlichen Tetrabutylammoniumsalze **84b**–**i** (Tabelle 6.7), die ohne weitere Reinigung eingesetzt wurden.

Tabelle 6.7 In dieser Arbeit verwendete kommerziell erhältliche Tetrabutylammoniumsalze.

Nr.	Nucleophil	Anion
84a	nBu$_4$N$^+$SCN$^-$	Thiocyanat
84b	nBu$_4$N$^+$Cl$^-$	Chlorid
84c	nBu$_4$N$^+$Br$^-$	Bromid
84d	nBu$_4$N$^+$F$^-$ × 3 H$_2$O	Fluorid
84e	nBu$_4$N$^+$I$^-$	Iodid
84f	nBu$_4$N$^+$H$_2$PO$_4^-$	Dihydrogenphosphat
84g	nBu$_4$N$^+$Ac$^-$	Acetat
84h	nBu$_4$N$^+$OTf$^-$	Triflat
84i	nBu$_4$N$^+$Tos$^-$	Tosylat

In Abbildung 6.6 ist am Beispiel der Reaktion von **1k** (0.07 mM) mit nBu$_4$N$^+$Cl$^-$ (**84b**, 0.36 mM) ein typischer exponentieller Abfall der Absorption des Benzhydrylium-Ions **1k** nach dem Laserpuls abgebildet.

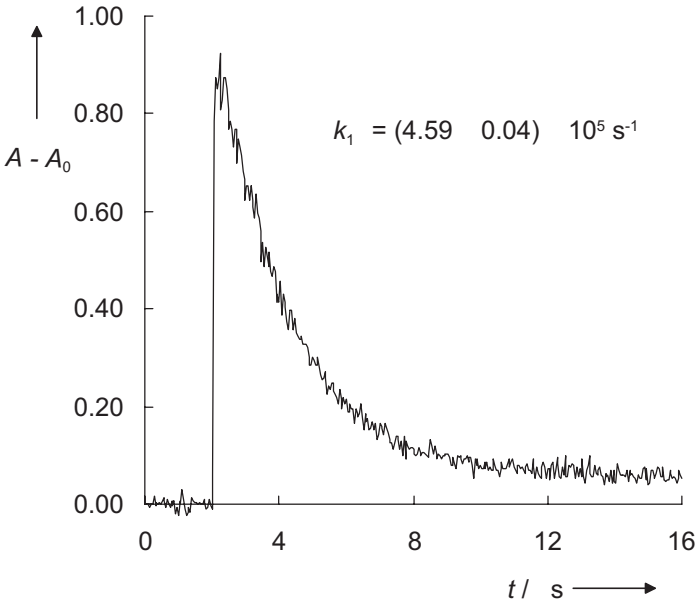


Abbildung 6.6 Abnahme der Absorption von **1k** (0.07 mM) in Gegenwart von 0.36 mM nBu$_4$N$^+$Cl$^-$ (**84b**) (Acetonitril, 20 °C).

Da die Ionisationsgleichgewichte bei Verwendung der schwächer elektrophilen Benzhydrylkationen oft weit auf der Seite der freien Ionen lagen, mussten v.a. bei den Halogeniden hohe Überschüsse der Anionen eingesetzt werden, um überhaupt einen Abfall der Kationenabsorption beobachten zu können. Die in Kapitel 6.1.2 beim Thiocyanat-Ion beschriebene Problematik bei der Auswertung (Krümmung der $k_{1\Psi}$ gegen [Nu] Plots bei höheren Nucleophilüberschüssen) ist auch hier zum Teil zu beobachten. Die Genauigkeit der ermittelten Geschwindigkeitskonstanten ist somit innerhalb einer Serie bei den jeweils am besten stabilisierten Benzhydrylkationen am geringsten. In den meisten Fällen ergaben sich jedoch über einen weiten Konzentrationsbereich des Nucleophils lineare Korrelationen zwischen $k_{1\Psi}$ und [Nu], wie in Abbildung 6.7 und Abbildung 6.8 für die Reaktionen von **1k** mit dem Chlorid-Ion und **1n** mit dem Tosylat-Ion dargestellt.

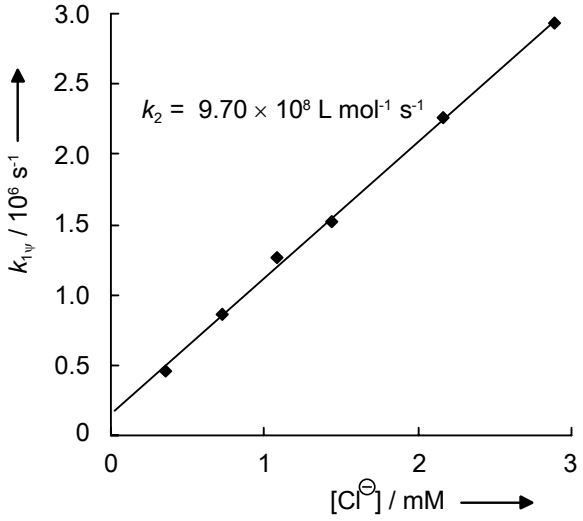


Abbildung 6.7 Bestimmung der Geschwindigkeitskonstante 2. Ordnung k_2 für die Reaktion von **1k** mit $nBu_4N^+Cl^-$ (**84b**) in Acetonitril bei 20 °C.

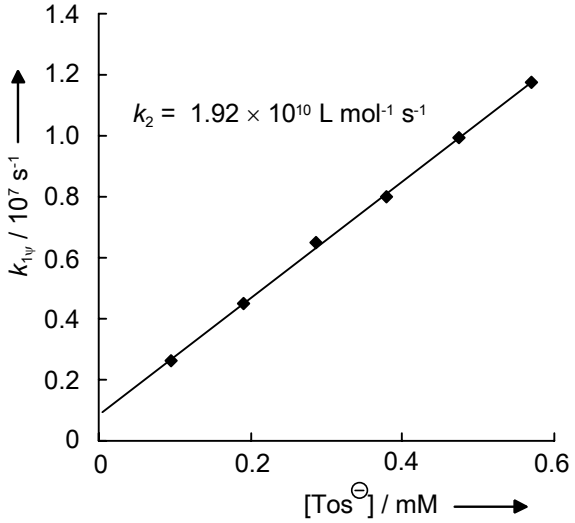
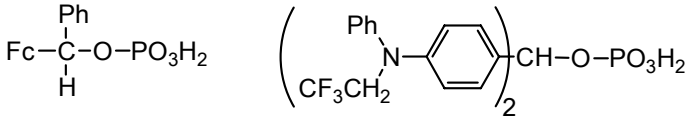


Abbildung 6.8 Bestimmung der Geschwindigkeitskonstante 2. Ordnung k_2 für die Reaktion von **1n** mit $nBu_4N^+Tos^-$ (**84i**) in Acetonitril bei 20 °C.

Die Verfolgung der Reaktionen des Dihydrogenphosphat-Anions mit **1l**-Cl oder **1k**-BF_4 mit der Laser-Flash-Technik bereitete unerwartete Probleme. Im Laserpuls konnte keine Bildung des Benzhydrylkations beobachtet werden, wenn wie normalerweise üblich der Elektrophilvorläufer und das Nucleophil vor der Messung vermischt wurden (vgl. Beschreibung für das SCN^-, Kaptitel 6.1.2.1). Dies konnte darauf zurückgeführt werden, dass das als Edukt für die Laser-Flash-Experimente zur Verfügung stehende **1l**-Cl in Acetonitril sehr schnell ionisiert. Das dabei entstehende **1l** wurde durch das Dihydrogenphosphat abgefangen und das entstandene Additionsprodukt **1l**-OPO_3H_2 ließ sich durch den Laserpuls nicht mehr

heterolytisch spalten. Das gilt ebenso für das aus **1k**-BF_4 und dem Dihydrogenphosphat entstandene Addukt **1k**-OPO_3H_2, welches sich ebenfalls durch den Laserpuls nicht mehr ionisieren ließ (Schema 6.6).

Schema 6.6



1l-OPO_3H_2 **1k**-OPO_3H_2

Durch den Zusatz von einem Äquivalent an Kalium-*para*-cyanophenolat zu der Stammlösung von **1k**-BF_4 konnte das Problem gelöst werden. Der damit in situ generierte *para*-Cyanophenylether von **1k** konnte nicht mehr durch das Dihydrogenphosphat-Anion abgefangen werden, da er während der Messdauer in Acetonitril nicht ionisierte. Er ließ sich durch den Laserpuls aber gut zu dem Kation **1k** spalten.

Mit dem Chlorid-Ion wurden zusätzlich Gleichgewichtsmessungen an einem J&M-UV-Vis-Diodenarray Spektrometer durchgeführt. Die Auswertung erfolgte in gleicher Weise wie im Experimentellen Teil für das Thiocyanat-Ion beschrieben. Das $n$$Bu_4N^+Cl^-$ wurde zuvor durch Umkristallisation aus wasserfreiem Dichlormethan/Diethylether von Wasserspuren befreit.

6.2.3 Ergebnisse der kinetischen Messungen

In Tabelle 6.8 und Tabelle 6.10 sind alle für die Reaktionen der Anionen **84b–i** mit Benzhydrylkationen in Acetonitril ermittelten Geschwindigkeits- und Gleichgewichtskonstanten aufgeführt, die von J. Bartl[37] und in dieser Arbeit bestimmt wurden. In allen Fällen gelang es, den Bereich der einheitlichen diffusionskontrollierten Geschwindigkeitskonstanten zu verlassen und in dem aprotischen Lösungsmittel Acetonitril die Kombinationsreaktionen unter Aktivierungskontrolle zu beobachten.

Tabelle 6.8 Geschwindigkeits- und Gleichgewichtskonstanten[a] für die Reaktionen der Benzhydrylkationen mit den Halogenid-Anionen **84b–e** (Acetonitril, 20 °C).

Ar_2CH^+	k_F / L mol^{-1} s^{-1}	k_{Cl} / L mol^{-1} s^{-1}	K_{Cl}[b] / L mol^{-1}	k_{Br} / L mol^{-1} s^{-1}	k_I / L mol^{-1} s^{-1}
1o	2.0×10^{10}[c]	2.0×10^{10}[c]		2.1×10^{10}[c]	1.9×10^{10}[c]
1m	1.4×10^{10}[c]	1.5×10^{10}[c]		1.6×10^{10}[c]	1.6×10^{10}[c]
1l		9.4×10^{9}		1.1×10^{10}	1.2×10^{10}
1k	4.3×10^{8}[d]	9.7×10^{8}	6.5×10^{5}	1.4×10^{9}[d]	keine Reaktion
				1.4×10^{9}[e]	
1j	4.5×10^{7}[d]	1.6×10^{8}	5.9×10^{3}	keine Reaktion	
1i		1.8×10^{7}	7.5×10^{4}		

[a] *k* aus Laser-Flash-Experimenten; *K* aus J&M UV–Vis-Experimenten. [b] Ein Fehler von Faktor 2 wird für alle *K*-Werte angenommen. [c] aus Lit. [37]. [d] Kation aus dem *para*-Cyanophenylether als Abgangsgruppe erzeugt. [e] Kation aus dem Bromid erzeugt, Lösungen noch blau vor der Messung.

Trägt man in Abbildung 6.9 log *k* der Reaktionen der Halogenid-Anionen **84b–e** mit Benzhydrylkationen gegen deren *E*-Parameter auf, so erkennt man, dass Bromid nur geringfügig reaktiver ist als Chlorid. Die Reaktionen von Bromid sind allerdings thermodynamisch ungünstiger, sodass im Gegensatz zur Reaktion von **1j** mit Chlorid die Kombination von Bromid mit **1j** nicht mehr verfolgt werden konnte. Noch ungünstiger ist die Lage beim Iodid, wo bereits das Gleichgewicht der Addition an **1k** zu weit auf der Seite der Edukte lag. Für die Reaktion von Iodid mit Carbokationen ist es demnach unmöglich, aktivierungskontrollierte Geschwindigkeitskonstanten in Acetonitril zu bestimmen. Die deutlich geringere Reaktivität des Fluorids verglichen mit dem Chlorid ist vermutlich auf die drei Äquivalente Kristallwasser in dem kommerziell erhältlichem Tetrabutylammoniumfluorid-trihydrat (**84d**) zurückzuführen, die durch Wasserstoffbrücken die Reaktivität des Fluorids vermindern. Die gegenüber Benzhydrylkationen in Acetonitril gefundene Reaktivitätsabstufung Bromid > Chlorid > Fluorid stimmt mit der von McClelland[170b] gegenüber dem Trityl-Kation ermittelten Reaktivitätsabstufung in einem 1:2 Acetonitril/Wasser Gemisch überein. In S_N2-Reaktionen in aprotischen Lösungsmitteln wie z.B. DMSO oder Aceton wurde dagegen meist eine geringfügig höhere Reaktivität des Chlorids gegenüber dem Bromid gefunden.[175]

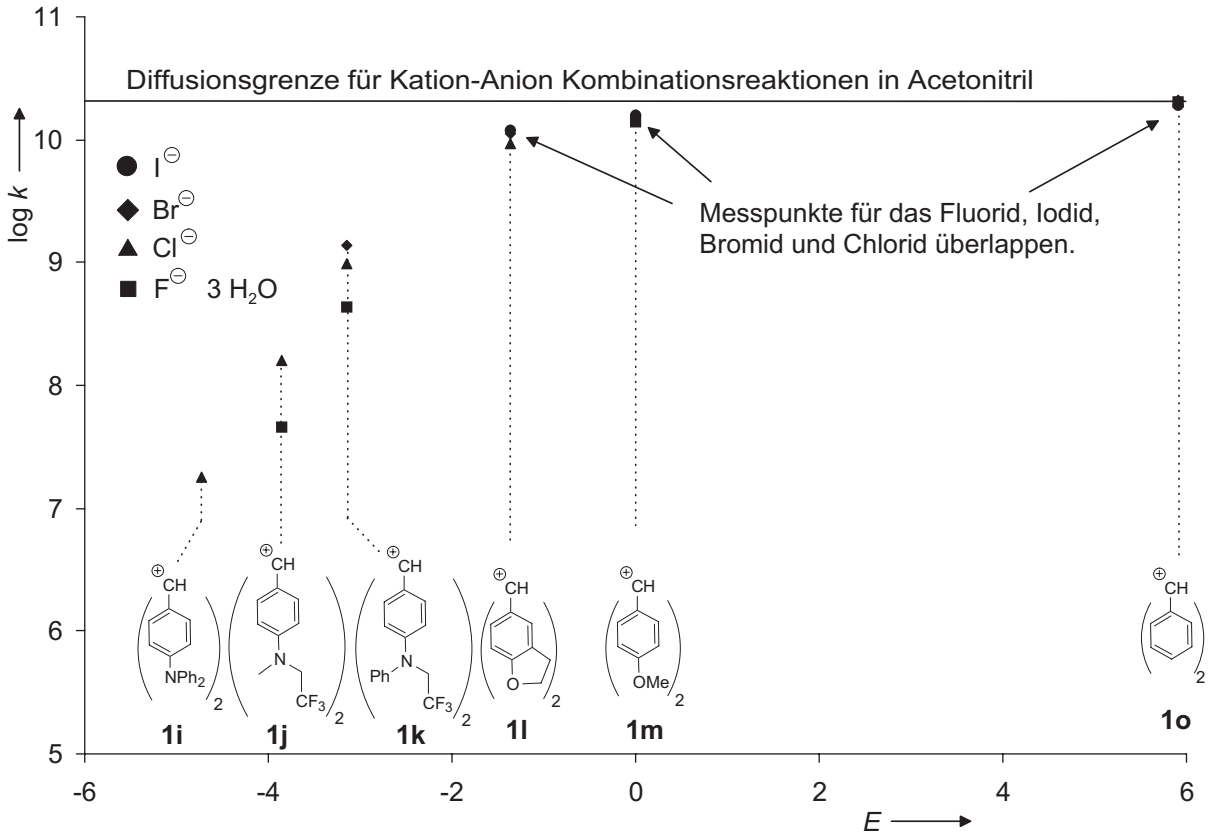


Abbildung 6.9 Auftragung von log *k* gegen *E* für die Reaktionen der Halogenid-Ionen **84b**–**e** mit Benzhydrylkationen.

Im Fall der Benzhydrylchloride gelang es, auch für Systeme, bei denen die Kombinationsgeschwindigkeit der Carbenium-Ionen mit Cl^- in Acetonitril aktivierungskontrolliert war, Gleichgewichtskonstanten K_{Cl} zu bestimmen (Tabelle 6.8). Wie bereits bei den Reaktionen des Thiocyanat-Anions aus Kapitel 6.1.4 erlaubt dies die Berechnung der intrinsischen Barrieren für diese Reaktionen (Tabelle 6.9). Die berechnete intrinsische Barriere bei der Addition von Chlorid an **1i** ist um ca. 8 kJ größer als bei der Addition an **1k** oder **1j**. Eine Erklärung für diese Abweichung kann zur Zeit nicht gegeben werden.

Tabelle 6.9 Aktivierungs- und freie Reaktionsenthalphie (20 °C) sowie intrinsische Barrieren für die Reaktionen der Benzhydrylkationen **1k**–**i** mit nBu$_4$N$^+$Cl$^-$ (**84b**) in Acetonitril.

Ar_2CH^+	$\Delta G^{\neq}$ [a] / kJ mol^{-1}	$\Delta_r G^{o}$ [b] / kJ mol^{-1}	$\Delta G_o^{\neq}$ / kJ mol^{-1}
1k	21.3 ± 1.7	-32.6 ± 1.7	35.8 ± 2.5
1j	25.7 ± 1.7	-21.1 ± 1.7	35.5 ± 2.5
1i	31.0 ± 1.7	-27.4 ± 1.7	43.7 ± 2.5

[a] Ein Fehler von Faktor 1.5 für k_2 wurde angenommen. [b] Für die Werte der Gleichgewichtkonstanten *K* wurde ein Fehler von Faktor 2 angenommen.

Die höhere Geschwindigkeit der thermodynamisch ungünstigeren Reaktionen der Benzhydrylkationen mit Bromid und Iodid implizieren noch geringere intrinsische Barrieren. Im Fall des Iodids wurde überhaupt kein Carbokation gefunden, welches mit einer Geschwindigkeit unterhalb des Diffusionslimits zum korrespondierenden Benzhydryliodid reagiert. So ergibt sich bei dem Iodid das Phänomen, dass z.B. bei **1m**-I ein aktivierungsloses Kombinieren und Zerbrechen des Adduktes in Acetonitril bei 20 °C erfolgt.

Auch für die anderen untersuchten einfachen Anionen Acetat, Dihydrogenphosphat, Triflat und Tosylat konnte jeweils eine Geschwindigkeitskonstante unterhalb der Diffusionsgrenze für ihre Reaktionen mit Carbokationen in Acetonitril ermittelt werden (vgl. Tabelle 6.10).

Tabelle 6.10 Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktionen der Benzhydrylkationen **1** mit den Anionen **84f–i** (Laser-Flash, Acetonitril, 20 °C).

Ar_2CH^+	k_{Ac} / L mol^{-1} s^{-1}	$k_{H_2PO_4}$ / L mol^{-1} s^{-1}	k_{OTf} / L mol^{-1} s^{-1}	k_{Tos} / L mol^{-1} s^{-1}
1o		2.1×10^{10}[a]	1.1×10^{9}	
1n			keine Reaktion	1.9×10^{10}
1m		1.3×10^{10}[a]		3.6×10^{8}
1l	[b]	[b]		
1k	3.5×10^{9}	5.6×10^{8}[c]		
1j	1.3×10^{9}			

[a] aus Lit. [37]. [b] Kein Kation durch den Laserpuls in einer Mischung von **1l**-Cl und nBu$_4$N$^+$Ac$^-$ (**84g**) oder nBu$_4$N$^+$H$_2$PO$_4^-$ (**84f**) erzeugbar. [c] Kation mit dem Laserpuls aus dem in situ aus **1k**-BF_4 und Kalium-*para*-cyanophenolat gebildeten *para*-Cyanophenylether von **1k** erzeugt.

Das Acetat ist gegenüber **1k** geringfügig reaktiver als das Bromid (k_2 = 3.4×10^9 bzw. 1.4×10^9 L mol^{-1} s^{-1}), was gut mit der von Lodder beobachteten Reaktivitätsabstufung gegenüber dem 1-Anisyl-2,2-diphenylvinyl-Kation in Acetonitril übereinstimmt (k_2 = 3×10^9 bzw. 2×10^9 L mol^{-1} s^{-1}).[172] Das Triflat erweist sich erwartungsgemäß als schwaches Nucleophil, das nur mit stärkeren Elektrophilen ($E > 4$) reagiert.

6.2.4 Schlussfolgerung

Die Synthese und Charakterisierung der neuen Referenzelektrophile mit $E < 0$ ermöglichte es, erstmals aktivierungskontrollierte Additionsreaktionen von Halogeniden und anderen einfachen Anionen an Carbokationen mit bekanntem Elektrophilieparameter in Acetonitril zu studieren. Die geringe thermodynamische Stabilität der kovalenten Addukte bei gleichzeitig hoher Reaktivität dieser Anionen erlaubt diese Studien nur für Carbokationen in einem eng begrenzten Reaktivitätsbereich, der im Fall der Halogenide bei $-5 < E < -2$ liegt.

Für das Chlorid konnte demonstriert werden, dass die ungewöhnlich niedrigen intrinsischen Barrieren von 35–44 kJ mol^{-1} für die hohe Reaktivität bei gleichzeitig geringer thermodynamischer Stabilität der Addukte verantwortlich sind. Die Situation ist damit den Reaktionen mit dem Schwefelterminus des SCN^- vergleichbar, deren intrinsische Barrieren mit 35–38 kJ mol^{-1} ebenso niedrig liegen (vgl. Kapitel 6.1.4, S. 127).

Das Acetat und Dihydrogenphosphat weisen in Acetonitril eine ähnliche Reaktivität auf wie die Halogenide, während das Tosylat und besonders das Triflat wie erwartet deutlich weniger nucleophil sind.

7 Experimenteller Teil

7.1 Allgemeines

Instrumentelle Analytik

Die ^{1}H-NMR Spektren wurden mit den Geräten Varian Mercury 200 (200 MHz), Bruker ARX 300 (300 MHz) oder Varian VXR 400 (400 MHz) aufgenommen. Die Standardisierung erfolgte gegen internes Tetramethylsilan (δ = 0.00) oder D_6-Dimethylsulfoxid (δ = 2.49). Die ^{13}C-NMR-Spektroskopie wurde mit dem Spektrometer Bruker ARX 300 (75.5 MHz) oder Varian VXR 400 (100.5 MHz) durchgeführt, wobei als interner Standard Deuterochloroform (δ = 77.00) oder D_6-Dimethylsulfoxid (δ = 39.70) verwendet wurde. Die Ermittlung der Multiplizitäten erfolgte nach dem DEPT135-Verfahren. Die Massenspektren wurden mit den Geräten Finnigan MAT 311-A/100MS, Finnigan MAT 90 oder Finnigan MAT 95 Q angefertigt. Als Ionisationsmethode wurde die Elektronenstoßionisation (EI) eingesetzt. IR-Spektren wurden mit einem Spektrometer Perkin-Elmer Spektrum 1000 aufgenommen. Die Elementaranalysen wurden im Mikroanalytischen Laboratorium des Departments Chemie der Ludwig-Maximilians-Universität München mit einem ELEMENTAR vario EL angefertigt.

Weitere Geräte

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

Kinetische Apparaturen

Bei langsamen Reaktionen wurde die zeitliche Änderung der Absorption mit einem Diodenarray-Spektrometer TIDAS DAD 2062 der Fa. J&M mit einer Deuteriumlampe oder Halogenlampe als Lichtquelle und einer Tauchsonde 661.502-UV der Fa. Hellma mit Lichtleiteroptik aufgezeichnet. Der Absorptions-Zeitverlauf für schnellere Reaktionen wurde mit einem Stopped-flow-Messsystem SF-61DX2 der Firma HI-TECH Scientific mit einer Quarz-Wolfram-Halogenlampe als Lichtquelle verfolgt. Bei den Laser-Flash-Experimenten erfolgte die Ionisation durch einen Nd-YAG-Laser bei 266 nm, die Energie pro Puls betrug ca. 30–40 mJ.

Chromatografie

Dünnschichtchromatogramme wurden auf DC-Alufolien Kieselgel 60 F_{254} oder Aluminiumoxid 60 F_{254} neutral (Typ E) der Fa. Merck angefertigt. Für die Säulenchromatografie wurde Kieselgel 60 (63-200 μm) der Fa. Merck oder Aluminiumoxid neutral der Fa. Fluka eingesetzt, das durch Zugabe von 6 Gewichtsprozent Wasser auf die Aktivitätsstufe III herabgesetzt wurde.

Chemikalien und Lösungsmittel

Das für die kinetischen Messungen eingesetzte Dichlormethan (Merck, p. a.) wurde zur Entfernung des Stabilisators drei Tage über konz. Schwefelsäure gerührt, dann mit Wasser und wässriger $NaHCO_3$-Lsg. gewaschen, über $CaCl_2$ vorgetrocknet und vor Gebrauch frisch von CaH_2 abdestilliert.

Für die kinetischen Untersuchungen der Anionen wurde kommerziell erhältliches wasserfreies Dimethylsulfoxid (Fluka, 99.5 %, H_2O <0.01 %) ohne weitere Reinigung eingesetzt. Das in Fukuoka (Japan) für die Laser-Flash-Messungen eingesetzte Acetonitril hatte einen Wassergehalt von < 50 ppm. Für die Gleichgewichtsmessungen am J&M-Gerät wurde Acetonitril (HPLC-Qualität) zunächst von CaH_2 abdestilliert und dann mehr als 3 Tage über Diphenylketen in einer Umlaufapparatur destilliert.

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

Deuterochloroform (Cambridge Isotope Laboratories, Inc. 99.8 %) wurde zur Entfernung von Säurespuren über Nacht mit frisch im Hochvakuum ausgeheiztem basischem Aluminiumoxid

(Fluka, Waschflasche mit PEG zum Schutz der Hochvakuumpumpe dazwischenschalten!) gerührt und dann mit Molsieb 4Å versetzt.

Dichlormethan für präparative Zwecke wurde zunächst über P_2O_5 und vor Gebrauch von CaH_2 abdestilliert. Ethanol wurde durch Erhitzen unter Rückfluss und Destillation über Natriumethanolat und Phthalsäurediethylester getrocknet. Toluol wurde durch Erhitzen unter Rückfluss und Destillation über Natrium/Benzophenon getrocknet. Meldrums-Säure (Acros, 98 %) und Dimedon (Acros, 99%) wurden aus Ethanol umkristallisiert. 18-Krone-6 (Merck, >98 %) wurde über die Bildung des Adduktes mit Acetonitril gereinigt.[176] Acetylaceton (Merck, >99.5 %), Cyanessigsäureethylester (Fluka, 99 %), Malonsäuredinitril (Acros, 99 %), Malonsäurediethylester (Fluka, >99 %), Chlordiphenylphosphin (Acros, 95 %), Phosphonoessigsäuretriethylester (Fluka, >97 %), Diethyl(cyanomethyl)phosphonat (Merck, >97 %), Tributylphosphit (Fluka, >95 %) und Benzaldehyd (zur Synthese) wurden vor der Verwendung frisch destilliert. Kalium-*tert*-butylat (Acros, >98 %) für kinetische Zwecke wurde vor der Verwendung im Hochvakuum sublimiert und innerhalb von 2 Wochen aufgebraucht.

<u>Folgende Chemikalien wurden käuflich erworben und ohne weitere Reinigung eingesetzt:</u>

Tetrabutylammoniumfluorid-trihydrat (Lancaster, 98 %), Tetrabutylammoniumchlorid (TCI-Japan, fuer Ionenpaarchromatografie, >98 % und Fluka, ≥99.0 %, für elektrochem. Zwecke), Tetrabutylammoniumbromid (TCI-Japan, fuer Ionenpaarchromatografie, >99 % und Fluka, ≥99.0 %, für elektrochem. Zwecke), Tetrabutylammoniumjodid (TCI-Japan, >98 %), Tetrabutylammoniumthiocyanat (Fluka, ≥99 %), Tetrabutylammonium-(*para*-toluolsulfonat) (Fluka, ≥99.0 %, für elektrochem. Zwecke), Tetrabutylammonium-trifluormethansulfonat (Fluka, ≥99 %, für elektrochem. Zwecke), Tetrabutylammoniumacetat (Fluka, ≥99 %, für elektrochem. Zwecke), Tetrabutylammonium-dihydrogenphosphat (Fluka, ≥99 %), Chinolin (zur Synthese), 2,3-Dihydro-1*H*-indol (Lancaster, 98 %), 4-Bromanisol (Acros, 98%), 4-Benzylphenol (Acros, 96%), 4-Hydroxybenzaldehyd (Merck, 98 %), Chloracetonitril (Acros, >98 %), Chloressigsäure (Acros, 99 %), 2,6-Diphenylphenol (Acros, 97 %), *n*-Propylamin (Merck, >99 %), Dimedon (Merck, >99.5 %), 4-Dimethylaminobenzaldehyd (Merck, >99 %), Dimethylformamid (Fluka, >99.5, H_2O <0.01 %), Kalium (Aldrich, 99.5 %), 4-Dimethylaminobenzaldehyd (Merck, >99 %), Phosphorylchlorid, Lithiumaluminiumhydrid (Merck, 97 %), Titantetrachlorid (Acros, 99.9 %), Cyanomethyltriphenylphosphoniumchlorid (Acros, 97 %), Acetylmethylentriphenylphosphoran (Acros, 99 %), Carbethoxyethyliden-

triphenylphospholyden (Acros, 94 %ig + Rest $Ph_3P=O$), Formylmethylentriphenylphosphoran (Acros, 97 %), Ethoxycarbonylmethylentriphenylphosphoran (Acros, >98 %), Benzoylmethylentriphenylphosphoran (Lancaster, 96 %).

Folgende Chemikalien wurden aus Arbeitskreisbeständen entnommen oder nach Literaturvorschrift synthetisiert:

2,6-Di-*tert*-butyl-4-(4-methylbenzyliden)cyclohexa-2,5-dienon,[50] 2,6-Di-*tert*-butyl-4-(4-methoxybenzyliden)cyclohexa-2,5-dienon,[50] 2,6-Di-*tert*-butyl-4-(4-dimethylaminobenzyliden)cyclohexa-2,5-dienon,[50] 2,6-Di-*tert*-butyl-4-(2,3,6,7-tetrahydro-1*H*,5*H*-pyrido[3,2,1-ij]chinolin-9-ylmethylen)cyclohexa-2,5-dienon,[50] Bis{4-[phenyl-(2,2,2-trifluoroethyl)-amino]phenyl}methylium-Tetrafluoroborat, Bis{4-[methyl-(2,2,2-trifluoro-ethyl)-amino]phenyl}methylium-Tetrafluoroborat, Bis[4-(diphenylamino)phenyl]methylium-Tetrafluoroborat, Bis{4-[(methylphenyl)amino]phenyl}methylium-Tetrafluoroborat, Bis[4-(morpholino)phenyl]methylium-Tetrafluoroborat, Bis(4-dimethylaminophenyl)methylium-Tetrafluoroborat, Bis-(4-pyrrolidin-1-yl-phenyl)methylium-Tetrafluoroborat, Bis(2,3,6,7-tetrahydro-1*H*,5*H*-pyrido[3,2,1-ij]chinolin-9-yl)methylium-Tetrafluoroborat, Bis(1,2,5,6-tetrahydro-4*H*-pyrrolo[3,2,1-ij]chinolin-8-yl)methylium-Tetrafluoroborat, Bis(2,3-dihydrobenzo-[*b*]furan-5-yl)methyl]chlorid,[177] [Bis(4-methoxyphenyl)methyl]chlorid,[178] [Bis(4-methylphenyl)methyl]chlorid,[178] [Bis(phenyl)methyl]chlorid.[178]

Die Kaliumsalze der Carbanionen **3b**–**h** wurden nach den Vorschriften der Literatur [50] dargestellt.

7.2 Darstellung der neuen Referenzelektrophile

Bis(1-methyl-1,2,3,4-tetrahydroquinolin-6-yl)methylium-Tetrafluoroborat (1d-BF_4)

N-Formyl-1,2,3,4-tetrahydrochinolin (**5**) (Darstellung nach Literatur[26])

(rlo-i-77f2)

In einem 500 mL Rundkolben mit aufgesetztem Rückflusskühler und Magnetrührer wurde eine Mischung aus Chinolin (**4**) (54.5 mL, 50 g, 387 mmol), Ameisensäure (107 mL, 89.2 g, 1.94 mol) und Natriumformiat (131.6 g, 1.94 mol) 2 Tage zum Sieden erhitzt (Ölbadtemp. 160–170 °C), wobei sich am Kolbenrand abgesetztes Natriumformiat von Zeit zu Zeit mit einem Spatel wieder abgelöst wurde. Nach dem Abkühlen wurden 150 mL Wasser zugegeben und unter Rühren mit festem NaOH stark alkalisch gestellt. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase 3 mal mit je 100 mL Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über $MgSO_4$ getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Nach einmaliger Destillation erhielt man 48.9 g (78 %) des noch leicht verunreinigten Produktes **5** als farblose Flüssigkeit (94–100 °C, $< 1 \times 10^{-3}$ mbar), dessen Reinheit für die nachfolgende Umsetzung ausreichte.

Das ^{1}H-NMR entsprach dem der Literatur.[179]

N-Methyl-1,2,3,4-tetrahydrochinolin (**6**) (Darstellung analog zu Literatur [27])

(rlo-i-79f1)

Zu einer Suspension aus $LiAlH_4$ (24.4 g, 642 mmol) in wasserfreiem Diethylether wurde bei 0 °C langsam eine Lösung von *N*-Formyl-1,2,3,4-tetrahydrochinolin (**5**) (48.9 g, 303 mmol) in 200 mL Diethylether getropft. Nach beendeter Zugabe wurde das Eisbad entfernt und über Nacht zum Sieden erhitzt. Unter Eiskühlung wurden erst 200 mL Ethylacetat und nachfolgend vorsichtig H_2O zur Vernichtung von überschüssigem $LiAlH_4$ zugetropft. Die Reaktionslösung wurde vorsichtig auf 1.5 L auf 0 °C gekühlte 2N H_2SO_4 gegeben, mit 30 %iger NaOH unter Kühlung alkalisch gestellt und 3 × mit je 200 mL Et_2O extrahiert. Nach Trocknen der vereinigten organischen Phasen über $MgSO_4$ wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Die anschließende Destillation ergab 41.0g (91.7 %) einer farblosen Flüssigkeit (86–87 °C, 0.8–1 mbar) von **6**.

Das ^{1}H-NMR entsprach dem der Literatur.[180]

N-Methyl-1,2,3,4-tetrahydrochinolin-6-carbaldehyd (**7**)

(nhr 29u)

In einem ausgeheizten Kolben wurde zu einer auf 0 °C abgekühlten Lösung von *N*-Methyl-1,2,3,4-tetrahydrochinolin (**6**) (15.0 g, 102 mmol) in DMF (23.5 mL, 22.3 g, 306 mmol) langsam Phosphoroxychlorid (9.35 mL, 15.6 g, 102 mmol) zugetropft. Nach beendeter Zugabe wurde auf Raumtemp. und anschließend 1.5 Stunden auf 70–80 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde die Reaktionslösung in kleinen Portionen unter kräftigem Rühren auf 300 mL Eis/Wasser geschüttet und mit 2N NaOH neutralisiert. Es wurde 3 mal mit je 200 mL Diethylether extrahiert und die vereinigten organischen Phasen mit gesättigter $NaHCO_3$-Lösung gewaschen. Nach Trocknen über $MgSO_4$ wurden die Lösungsmittel im Vakuum entfernt und das Produkt bei –30 °C zur Kristallisation gebracht. Nach Umkristallisation aus Hexan/EtOH erhielt man einen gelben Feststoff von **7** (14.77 g, 83 %), der noch 3 % des in *ortho*- und *para*-Stellung zweifach formylierten *N*-Methyl-1,2,3,4-tetrahydrochinolins (**8**) als Verunreinigung enthielt.

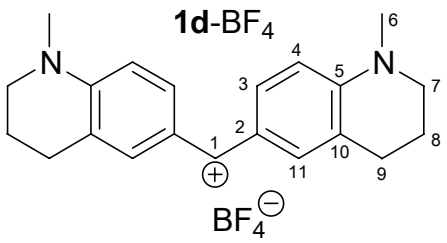
^{1}H-NMR (200 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.93–2.02 (m, 2 H, C*H*$_2$), 2.77 (t, ^3J = 6.3 Hz, 2 H, C*H*$_2$), 3.00 (s, 3 H, N*Me*), 3.37 (t, ^3J = 5.7 Hz, 2 H, C*H*$_2$). 6.55 (d, ^3J = 8.6 Hz, 1 H, C*H*), 7.45 (s, br., 1 H, C*H*), 7.55 (dd, ^3J = 8.6 Hz, ^4J = 2.0 Hz, 1 H, C*H*), 9.66 (s, 1 H, C*H*O).
Das ^{1}H-NMR entsprach dem der Literatur.[28]

Bis(1-methyl-1,2,3,4-tetrahydroquinolin-6-yl)methylium-Tetrafluoroborat (**1d**-BF_4)

(rlo-i-47r)

In einem ausgeheizten und mit Stickstoff gespülten 100 mL Dreihalskolben wurden 1.93 g (11 mmol) 6-Formyl-1-methyl-1,2,3,4-tetrahydrochinolin (**7**) und 1.91 g (13 mmol) *N*-Methyl-1,2,3,4-tetrahydrochinolin (**6**) in 20 mL trockenem Diethylether vorgelegt. Unter Eiskühlung wurden langsam 1.29 mL (14 mmol) Phosphoroxychlorid zugetropft, wobei die Reaktionslösung tiefblau wurde. Nach beendeter Zugabe wurde noch weitere 15 min bei 0 °C gerührt, das Eisbad entfernt und 45 Minuten bei Raumtemp. nachgerührt. Nach Zugabe von 80 mL trockenem *n*-Hexan fiel ein feiner blauer Niederschlag aus, der abgesaugt und mit *n*-Hexan und Diethylether gewaschen wurde. Nach Auflösen des Niederschlags in möglichst wenig Ethanol wurde eine Lösung von 2.45 g (22.4 mmol) $NaBF_4$ in 100 mL Wasser zugegeben und nach Verdünnen mit Wasser auf ca. 500 mL der ausgefallene feine Niederschlag abgesaugt, mit Wasser und 3 mal mit Diethylether gewaschen und getrocknet. Es verblieben 1.80 g (42 %) **1d**-BF_4 in Form eines blauen Feststoffes.

^{1}H-NMR (300 MHz, D_6-DMSO): δ = 1.90–1.94 (m, 4 H, 8-H), 2.79 (t, ^3J = 5.9 Hz, 4 H, 9-H), 3.24 (s, 6 H, 6-H), 3.61 (t, ^3J = 5.3 Hz, 4 H, 7-H), 6.92 (d, ^3J = 9.2 Hz, 2 H, 4-H), 7.67 (s, br., 2 H, 11-H), 7.74–7.77 (m, 3 H, 3-H, 1-H).



^{13}C{^{1}H}-NMR (75.5 MHz, D_6-DMSO): δ = 20.57 (t, C-8), 26.65 (t, C-9), 38.86 (q, C-6), 51.97 (t, C-7), 113.32 (d, C-4), 124.17, 125.31 (2s, C-2, C-10), 135.23 (d, C-11), 139.52 (d, C-3), 153.97 (s, C-5), 158.19 (d, C-1).

MS (70 eV), m/z (%): 307 (22), 306 (100) [M^+], 305 (57), 160 (19), 147 (12), 146 (16), 139 (14).

$C_{21}H_{25}BF_4N_2$:	C	H	N
Berechnet:	64.31	6.42	7.14
Gefunden:	64.18	6.51	7.11

UV-Spektrum: $\lambda_{max}(CH_2Cl_2)$ = 627.5 nm
$\varepsilon = 1.78 \times 10^5$

Bis(1-methyl-2,3-dihydro-1*H*-indol-5-yl)methylium-Tetrafluoroborat (1c-BF_4)

1-Formyl-2,3-dihydro-1*H*-indol (**10**) (Darstellung nach Literatur [30])

(nhr 31)

Aus 2,3-Dihydro-1*H*-Indol und Ameisensäure nach Literaturvorschrift in 83 %iger Ausbeute in Form brauner Nadeln.

Das ^{1}H-NMR entsprach dem der Literatur.[30]

1-Methyl-2,3-dihydro-1*H*-indol (**11**) (Darstellung analog zu Literatur [27])

(nhr 32)

Durch Reduktion des 1-Formyl-2,3-dihydro-1*H*-indols (**10**) mit $LiAlH_4$ wie für das *N*-Methyl-1,2,3,4-tetrahydrochinolin (**6**) beschrieben (vgl. rlo-i-79f1) nach einmaliger Destillation in 86 %iger Ausbeute als farblose Flüssigkeit.

Das ^{1}H-NMR entsprach dem der Literatur.[29,181]

1-Methyl-2,3-dihydro-1*H*-indol-5-carbaldehyd (**12**)

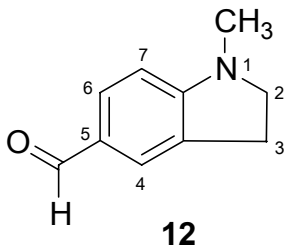
(nhr 33)

In einem ausgeheizten Kolben wurde zu einer auf 0 °C abgekühlten Lösung von 1-Methyl-2,3-dihydro-1*H*-indol (**11**) (16.66 g, 125 mmol) in DMF (28.9 mL, 27.4 g, 375 mmol) langsam Phosphoroxychlorid (11.5 mL, 19.2 g, 125 mmol) zugetropft. Nach beendeter Zugabe wurde auf Raumtemp. und anschließend 3 Stunden auf 85 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde die Reaktionslösung in kleinen Portionen unter kräftigem Rühren auf 200 mL Eis/Wasser geschüttet und mit 2N NaOH neutralisiert (pH 7–8). Es wurde 5 mal mit je 100 mL Dichlormethan extrahiert und die vereinigten organischen Phasen mit halbgesättigter $NaHCO_3$-Lösung gewaschen. Nach Trocknen über $MgSO_4$ wurden die Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Großteil des diformylierten Produktes 1-Methyl-2,3-dihydro-1*H*-indol-5,7-dicarbaldehyd (**13**) sowie etwas **12** durch Versetzen mit wenig Diethylether und anschließend *n*-Pentan zur Kristallisation gebracht (gelber Feststoff, 2.72 g, davon 8 % **12**). Aus der Mutterlauge erhielt man nach Entfernen des Lösungsmittels durch Umkristallisation aus Hexan/wenig EtOH **12** in Form gelber Kristalle. Die Ausbeute an **12** betrug 13.96 g (69 %, Lit. [31] 52 %), davon entfallen ca. 4 % auf eine Verunreinigung mit dem diformylierten Nebenprodukt **13**.

1-Methyl-2,3-dihydro-1H-indol-5-carbaldehyd (**12**):

(nhr 33u3)

^{1}H-NMR (200 MHz, $CDCl_3$): δ = 2.88 (s, 3 H, NCH_3), 3.02 (t, ^3J = 8.2 Hz, 2 H, 3-H), 3.55 (t, ^3J = 8.5 Hz, 2 H, 2-H), 6.37 (d, ^3J = 8.6 Hz, 1 H, 7-H), 7.54–7.59 (m, 2 H, 4-H, 6-H), 9.66 (s, 1 H, C*H*O).

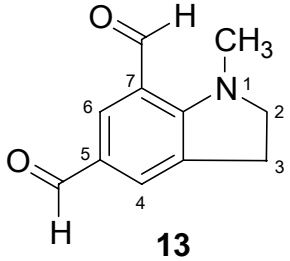


12

1-Methyl-2,3-dihydro-1H-indol-5,7-dicarbaldehyd (**13**):

(nhr33u1; 92 : 8 Mischung aus **13** und **12**)

^{1}H-NMR (200 MHz, $CDCl_3$): δ = 3.07–3.16 (m, 2 H, 3-H), 3.27 (s, 3 H, NCH_3), 3.77–3.86 (m, 2 H, 2-H), 7.59 (d, ^4J = 1.7 Hz, 1 H, C*H*), 7.96 (d, ^4J = 1.7 Hz, 1 H, C*H*), 9.82, 10.03 (2s, 2 H, 2 × C*H*O).



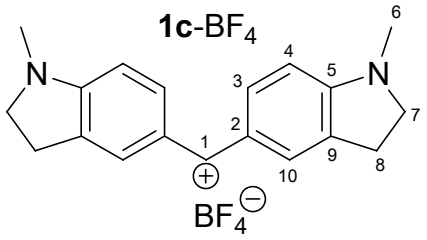
13

Bis(1-methyl-2,3-dihydro-1*H*-indol-5-yl)methylium-Tetrafluoroborat (**1c**-BF_4) (Darstellung analog zu Literatur [25])

(rlo-i-51r)

In einem ausgeheizten und mit Stickstoff gespülten 250 mL Dreihalskolben wurden 5.00 g (30.8 mmol) 1-Methyl-2,3-dihydro-1*H*-indol-5-carbaldehyd (**12**) und 4.31 g (32.35 mmol) *N*-Methyl-2,3-dihydro-1*H*-indol (**11**) in 200 mL trockenem Diethylether vorgelegt. Unter Eiskühlung wurden langsam 3.4 mL (37.0 mmol) Phosphoroxychlorid zugetropft, wobei die Reaktionslösung tiefblau wurde. Nach beendeter Zugabe wurde noch weitere 10 min bei 0 °C gerührt, das Eisbad entfernt und 1 h bei Raumtemp. nachgerührt. Nach Zugabe von 200 mL trockenem *n*-Hexan fiel ein feiner blauer Niederschlag aus, der abgesaugt und mit 50 mL Hexan und 30 mL Diethylether gewaschen wurde. Nach Auflösen des Niederschlags in möglichst wenig Ethanol wurde eine Lösung von 7.0 g (60.8 mmol) $NaBF_4$ in Wasser zugegeben, der ausgefallene feine Niederschlag abgesaugt, mit Wasser und Diethylether gewaschen und getrocknet. Es verblieben 4.14 g (37 %) **1c**-BF_4 in Form eines gold-grünen Feststoffes.

^{1}H-NMR (400 MHz, D_6-DMSO): δ = 3.11 (t, ^3J = 7.7 Hz, 4 H, 8-H), 3.13 (s, 6 H, 6-H), 3.87 (t, ^3J = 7.8 Hz, 4 H, 7-H), 6.76 (d, ^3J = 8.9 Hz, 2 H, 4-H), 7.67–7.70 (m, 3 H, 3-H, 1-H), 7.76 (s, 2 H, 10-H).



^{13}C{^{1}H}-NMR (100.5 MHz, D_6-DMSO): δ = 26.04 (t, C-8), 33.49 (q, C-6), 54.87 (t, C-7), 107.78 (d, C-4), 125.10, 134.51 (2s, C-2, C-9), 128.85 (d, C-10), 143.57 (d, C-3), 156.52 (d, C-1), 159.36 (s, C-5).

MS (FAB), m/z (%): 307 (21), 306 (28), 305 (100) [M^+], 304 (12), 303 (8).

$C_{19}H_{21}N_2BF_4$:	C	H	N
Berechnet:	62.66	5.81	7.69
Gefunden:	62.45	5.98	7.65

UV-Spektrum: $\lambda_{max}(CH_2Cl_2)$ = 624.79 nm

$\varepsilon = 1.32 \times 10^5$

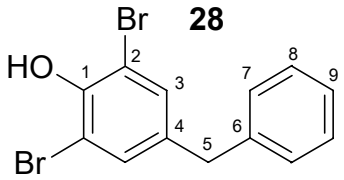
2,6-Dibrom-4-benzyliden-cyclohexa-2,5-dienon (2i)

2,6-Dibrom-4-benzylphenol (**28**)

(rlo-i-54r2)

Zu einer auf -40 °C gekühlten Lösung von 15.9g (23.0 mmol) *tert*-Butylamin in 300 mL trockenem Toluol wurde unter Rühren 17.4g (109 mmol) Brom zugetropft. Es wurde auf -70 °C gekühlt und schnell eine Lösung von 10g (54.3 mmol) *para*-Benzylphenol (**29**) in 50 mL CH_2Cl_2 zugegeben. Nach einstündigem Rühren bei -70 °C wurde die Temperatur langsam während ca. 3 Stunden auf 0 °C erhöht. Es wurden 200 mL Wasser zugegeben, worauf ein weißer Niederschlag ausfiel. Der Niederschlag wurde isoliert, in 100 mL 2N NaOH aufgelöst und 3 × mit je 75 mL Diethylether extrahiert. Die vereinigten Etherphasen wurden 2 × mit 2N Salzsäure und 1 × mit Wasser gewaschen, über $MgSO_4$ getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Es verblieb ein gelbes Öls, welches bei -22 °C zu 13.2g (71 %) **28** in Form eines schwach gelben Feststoff kristallisierte.

28



^{1}H-NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ = 3.84 (s, 2 H, 5-H), 5.73 (s, 1 H, OH), 7.12–7.31 (m, 7 H, Aryl-CH).

^{13}C{^{1}H}-NMR (75.5 MHz, $CDCl_3$): δ = 40.36 (t, C-5), 109.72 (s, C-2), 126.50 (d, C-9), 128.65, 128.75, 132.20 (3d, C-3, C-7, C-8), 135.79, 139.79, 147.65 (3s, C-1, C-4, C-6).

MS (70 eV), m/z (%): 344 (52), 343 (19), 342 (100, M^+), 341 (15), 340 (52), 264 (18), 263 (58), 262 (17), 261 (59), 183 (18), 182 (50), 181 (44), 153 (15), 152 (31), 91 (37), 82 (10), 80 (11), 76 (17), 64 (17).

4-Hydroxy-3,5-dibrombenzaldehyd (**31**)

(rlo-i-56u)

100.0 g (0.82 mol) 4-Hydroxybenzaldehyd (**30**) wurde in einem 2L-Dreihalskolben mit KPG-Rührer und Tropftrichter in 1.5 L 80 %iger Essigsäure gelöst. Zu dieser Lösung wurde bei 0 °C 261.7 g (1.64 mol, 84 mL) Brom gelöst in 100 mL Eisessig unter Rühren getropft. Nach der Hälfte der Bromzugabe begann ein beiger Niederschlag auszufallen. Nach beendeter Zugabe wurde noch 1 Stunde nachgerührt, die Reaktionsmischung in einen 4 L Erlenmeyerkolben überführt, vorsichtig mit 1.5 L Wasser verdünnt und der Niederschlag abgesaugt. Nach Umkristallisation aus Ethanol/Wasser 2:1 (v:v) verblieben 189.3 g (83 %) **31** in Form eines beigen Feststoffes. Das ^{1}H-NMR entsprach dem der Literatur.[182]

[(3,5-Dibrom-4-hydroxyphenyl)phenyl]methanol (**32**)

(rlo-i-62)

Aus 5.00 g (17.9 mmol) 4-Hydroxy-3,5-dibrombenzaldehyd (**31**), 0.96 g (39.3 mmol) Magnesiumspänen und 6.17 g (4.14 mL, 39.3 mmol) Brombenzol analog zu der unten aufgeführten Vorschrift zur Synthese von **33**. Die Umkristallisation des Rohproduktes erfolgte aus Chloroform und ergab 4.87 g (76 %) farbloser Kristalle von **32** mit einem Schmelzbereich von 167–169 °C (Lit.[183] 164–165 °C).

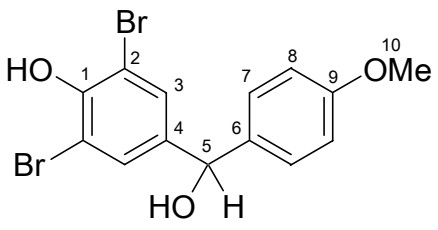
2,6-Dibrom-4-(4-methoxybenzyliden)cyclohexa-2,5-dienon (2h)

[(3,5-Dibrom-4-hydroxyphenyl)(4-methoxyphenyl)]methanol (**33**)

(rlo-i-63u)

0.96 g (39.3 mmol) Magnesiumspäne wurden in einem Dreihalskolben mit Tropftrichter und Rückflusskühler unter Stickstoffatmosphäre und unter Rühren ausgeheizt. Nach dem Abkühlen wurden einige Körnchen Iod zugesetzt und das Magnesium nochmals unter Rühren erwärmt. Nach dem Abkühlen wurde 25 mL absolutes THF zugegeben und 7.35 g *para*-Bromanisol gelöst in 10 mL absolutem THF langsam zugetropft. Die Reaktion wurde nach Zugabe von ca. 1/5 des Volumens durch Erwärmen gestartet und das restliche *para*-Bromanisol zugetropft. Nach beendeter Zugabe wurde noch 45 min unter Rückfluss erhitzt, auf Raumtemp. abgekühlt und 5.0 g 4-Hydroxy-3,5-dibrombenzaldehyd (**31**) gelöst in 25 mL absolutem THF zugetropft. Es wurde anschließend noch 3–4 Stunden bei 100 °C Ölbadtemperatur erhitzt und über Nacht bei Raumtemp. weitergerührt. Der Ansatz wurde mit ca. 30 mL Eis versetzt und mit 2N Salzsäure sauer gestellt, die organische Phase abgetrennt und die wässrige Phase noch 2 × mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über $MgSO_4$ getrocknet, das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand über Nacht zur Kristallisation gebracht. Umkristallisation aus hochsiedendem Petrolether/Toluol ca. 10 : 1 (v:v) ergab 5.98g (86 %) farbloser Kristalle von **33** mit einem Schmelzpunkt von 122–123 °C.

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 2.19 (d, ^3J = 3.2 Hz, 1 H, 5-O*H*), 3.80 (s, 3 H, 10-H), 5.68 (d, br., ^3J = 2.7 Hz, 1 H, 5-H), 5.84 (s, 1 H, 1-O*H*), 6.88 (d, ^3J = 8.8 Hz, 2 H, 8-H), 7.24 (d, ^3J = 8.8 Hz, 2 H, 7-H), 7.45 (d, J = 0.5 Hz, 2 H, 3-H).



33

$^{13}C\{^{1}H\}$-NMR (100.5 MHz, $CDCl_3$): δ = 55.32 (q, C-10), 74.31 (d, C-5), 109.79 (s, C-2), 114.17 (d, C-8), 127.89 (d, C-7), 130.01 (d, C-3), 135.19, 138.67 (2s, C-4, C-6), 148.50 (s, C-1), 158.45 (s, C-9).

MS (70 eV), m/z (%): 390 (31), 389 (16), 388 (67) [M^+], 387 (18), 386 (36), 374(12), 373 (20), 372 (57), 371 (38), 370 (80), 369 (18), 368 (33), 357 (10), 293 (10), 291 (12), 281 (16), 279 (29), 277 (15), 182 (23), 139 (27), 137 (52), 136 (15), 135 (93), 109 (100), 108 (15), 82 (12), 80 (12), 77 (14).

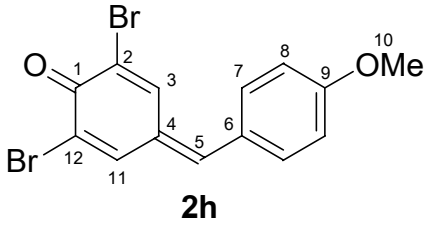
$C_{14}H_{12}Br_2O_3$:	C	H
Berechnet:	43.33	3.12
Gefunden:	43.59	3.14

2,6-Dibrom-4-(*para*-methoxybenzyliden)cyclohexa-2,5-dienon (**2h**)

(rlo-i-70r)

207 mg (0.53 mmol) (3,5-Dibrom-4-hydroxyphenyl)-(4-methoxyphenyl)methanol (**32**) wurden in einem 50 mL Scheidetrichter in 15 mL Dichlormethan gelöst, mit 138 µl (1.07 mmol) Trimethylsilylbromid versetzt und für 20–30 s geschüttelt. Nach Zugabe von 10 mL einer gesättigten $NaHCO_3$-Lösung wurde weitere 1–2 Minuten intensiv geschüttelt. Dabei trat eine sofortige intensive gelb-orange Färbung auf. Die organische Phase wurde abgetrennt und über $MgSO_4$ in einen Schlenkkolben filtriert. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der verbleibende orange Feststoff (**2h**) in der Glove-Box bei -40 °C aufbewahrt, wo nur langsame Zersetzung im Laufe von 4 Wochen eintrat. Eine Reinigung durch Säulenchromatografie oder Umkristallisation scheiterte an der geringen Stabilität von **2h,** sodass neben dem Produkt stets auch noch $Me_3Si\text{-}O\text{-}SiMe_3$ und andere Siloxy-Verbindungen als Verunreinigungen enthalten waren. Für die präparativen und kinetischen Untersuchungen wurde **2h** stets frisch dargestellt.

^{1}H-NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ = 3.89 (s, 3 H, 10-H), 7.02 (d, ^{3}J = 8.9 Hz, 2 H, 8-H), 7.36 (s, 1 H, 5-H), 7.52 (d, ^{3}J = 8.7 Hz, 2 H, 7-H), 7.70 (d, ^{4}J = 2.0 Hz, 1 H, 3-H oder 11-H), 8.20 (d, ^{4}J = 1.9 Hz, 1 H, 3-H oder 11-H).



2h

$^{13}C\{^1H\}$-NMR (75.5 MHz, $CDCl_3$): δ = 55.66 (q, C-10), 115.19 (d, C-8), 122.39, 126.05, 127.20, 129.38 (4s, C-2, C-4, C-6, C-12), 133.56 (d, C-7), 136.67, 143.74 (2d, C-3, C-11), 148.90 (d, C-5), 162.77 (s, C-9), 173.04 (s, C-1).

MS (70 eV), m/z (%): 374 (9), 373 (11), 372 (62), 371 (20), 370 (100) [M^+ + 2], 369 (9), 368 (47) [M^+], 293 (13), 292 (8), 291 (19), 210 (18), 183 (10), 182 (50), 168 (9), 167 (14), 140 (11), 139 (55), 121 (8), 91 (9).

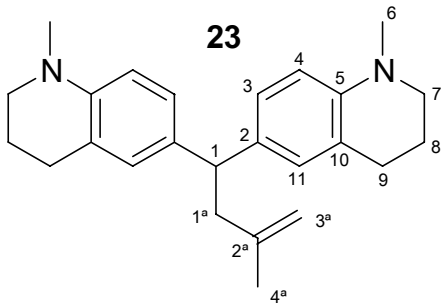
7.3 Umsetzungen der neuen Referenzelektrophile mit Nucleophilen

7.3.1 Umsetzungen mit 1d-BF_4

4,4-Bis(*N*-methyl-1,2,3,4-tetrahydrochinolin-6-yl)-2-methyl-1-buten (**23**)

(rlo-i-97r)

Zu einer Lösung von $(thq)_2CH^+ BF_4^-$ (**1d**-BF_4) (0.322 g, 0.821 mmol) in CH_2Cl_2 (30 mL) wurde Tributyl(2-methylallyl)stannan (**16**) (398 µl, 0.425 g, 1.23 mmol) bei 20 °C innerhalb von 5 min getropft. Nach 24 Stunden wurde die Reaktion durch Filtration über eine kurze Aluminiumoxidsäule gestoppt (Aktivität III, CH_2Cl_2). Das Volumen wurde auf 30 mL verringert und die organische Phase 3 mal mit je 50 mL 2N HCL-Lösung intensiv extrahiert. Die vereinigten wässrigen Phasen wurden mit K_2CO_3 neutralisiert, 3 mal mit je 40 mL Diethylether ausgeschüttelt und die vereinigten organischen Phasen über K_2CO_3 getrocknet. Nach Trocknen im Vakuum verblieben 169.5 mg (57 %) des Rohproduktes, welches laut ^{1}H-NMR aus einer 9 : 1 Mischung des Produktes und des korrespondierenden Diarylmethans bestand.



^{1}H-NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.67 (s, 3 H, 4´-H), 1.91–1.97 (m, 4 H, 8-H), 2.65–2.72 (m, 6 H, 9-H, 1´-H), 2.82 (s, 6 H, 6-H), 3.12–3.17 (m, 4 H, 7-H), 3.88 (t, ^3J = 7.8 Hz, 1 H, 1-H), 4.61, 4.67 (2s, br., 2 H, 3´-H), 6.49 (d, ^3J = 8.2 Hz, 2 H, 4-H), 6.78 (d, ^4J = 2.2 Hz, 2 H, 11-H), 6.92 (dd, ^3J = 8.2 Hz, ^4J = 2.2 Hz, 2 H, 3-H).

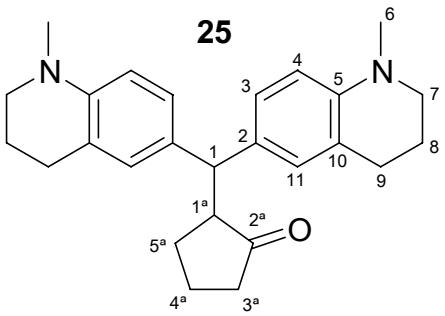
$^{13}C\{^1H\}$-NMR (75.5 MHz, $CDCl_3$): δ = 22.58 (t, C-8), 22.65 (q, C-4´), 27.82 (t, C-9), 39.21 (q, C-6), 44.38 (t, C-1´), 47.46 (d, C-1), 51.33 (t, C-7), 110.87 (d, C-4), 111.87 (t, C-3´), 122.63, 133.51 (2s, C-2, C-10), 125.96, 128.36 (2d, C-3, C-11), 144.31, 144.82 (2s, C-5, C-2´).

MS (70 EV), *m/z* (%): 360 (5) [M^+], 306 (30), 305 (100) [Ar_2CH^+], 289 (5), 152 (5).

2-(Bis(*N*-methyl-1,2,3,4-tetrahydrochinolin-6-yl)methyl]cyclopentanon (**25**)

(nhr 14m)

Zu einer Lösung von $(thq)_2CH^+ BF_4^-$ (**1d**-BF_4) (0.392 g, 1.00 mmol) in CH_2Cl_2 (50 mL) wurde 1-(Trimethylsiloxy)cyclopenten (**17**) (0.156 g, 178 µl, 1.00 mmol) langsam bei 20 °C getropft und 24 Stunden gerührt. Die Reaktion verlief nicht zu vollständigem Umsatz und wurde durch Filtration durch eine kurze Aluminiumoxidsäule abgebrochen (Aktivität I, neutral, CH_2Cl_2). Nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum verblieben 190 mg (49 %) des Rohproduktes, welches laut ^{1}H-NMR aus einer 9 : 1 Mischung von **25** und dem korrespondierenden Diarylmethan bestand, die durch Umkristallisationsversuche nicht getrennt werden konnten.



^{1}H-NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.68–1.98 (m, 8 H, 8-H, 1 × 3´-H, 2 × 4´-H, 1 × 5´-H), 2.18–2.26 (m, 2 H, 1 × 5´-H, 1 × 3´-H), 2.64-2.78 (m, 4 H, 9-H), 2.76–2.83 (m, 1 H, 1´-H), 2.80, 2.84 (2s, 6 H, 6-H), 3.11–3.17 (m, 4 H, 7-H), 4.40 (d, ^3J = 4.4 Hz, 1 H, 1-H), 6.41–6.53 (m, 2 H, 4-H), 6.74-7.00 (m, 4 H, 3-H, 11-H).

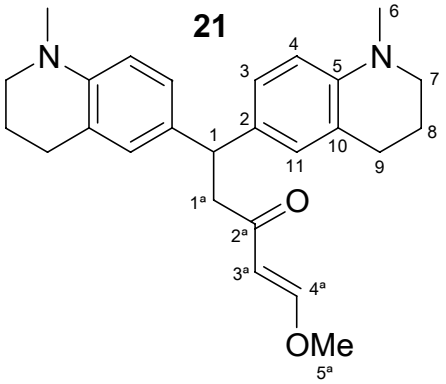
$^{13}C\{^1H\}$-NMR (75.5 MHz, $CDCl_3$): δ = 20.52, 27.06 (2t, C-4´, C-5´), 22.45 / 22.49 (2t, C-8), 27.75 / 27.79 (2t, C-9), 38.48 (t, C-3´), 39.07 / 39.16 (2q, C-6), 48.20 (d, C-1), 51.22 / 51.27 (2t, C-7), 53.58 (d, C-1´), 110.57 / 110.77 (2d, C-4), 126.42 / 127.63, 129.00 / 129.56 (4d, C-3, C-11), 122.37 / 122.60, 130.91 / 132.03 (4s, C-2, C-10), 144.82 (s, C-5, zufällige Überlappung), 220.15 (s, C-2´).

MS (70 EV), *m/z* (%): 388 (5), 319 (8), 306 (31), 305 (100) [Ar_2CH^+], 291 (6), 287 (6), 153 (6), 152 (8).

(*E*)-5,5-Bis(*N*-methyl-1,2,3,4-tetrahydrochinolin-6-yl)-1-methoxy-1-penten-3-on (**21**)

(nhr 16m)

Zu einer Lösung von $(thq)_2CH^+ BF_4^-$ (**1d**-BF_4) (0.392 g, 1.00 mmol) in CH_2Cl_2 (20 mL) wurde Danishefskys-Dien (**15**) (190 µl, 0.172 g, 1.00 mmol) bei 20 °C innerhalb von 5 min getropft. Nach dem Verschwinden der blauen Farbe des Kations wurde unter Stickstoffatmosphäre über eine kurze Aluminiumoxidsäule filtriert (Aktivität I, neutral, CH_2Cl_2). Das Lösungsmittel wurden im Vakuum entfernt und der verbleibende Feststoff im Vakuum getrocknet. Man erhielt 169 mg (42 %) des Rohproduktes, welches laut ^{1}H-NMR-Spektrum aus 62 % **21** sowie 38 % des hydrolysierten Nucleophils (*E*)-4-Methoxy-3-penten-2-on bestand. Umkristallisationsversuche führten zur Zersetzung des Produktes.



^{1}H-NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.91–1.97 (m, 4 H, 8-H), 2.69 (t, ^3J = 6.5 Hz, 4 H, 9-H), 2.82 (s, 6 H, 6-H), 3.07 (d, ^3J = 7.7 Hz, 2 H, 1´-H), 3.14 (t, ^3J = 5.6 Hz, 4 H, 7-H), 3.63 (s, 3 H, 5´-H), 4.34 (t, ^3J = 7.6 Hz, 1 H, 1-H), 5.53 (d, ^3J = 12.6 Hz, 1 H, 3´-H), 6.49 (d, ^3J = 8.2 Hz, 2 H, 4-H), 6.79 (m, 2 H, 11-H), 6.90 (dd, ^3J = 8.2 Hz, ^4J = 2.2 Hz, 2 H, 3-H), 7.51 (d, ^3J = 12.6 Hz, 1 H, 4´-H).

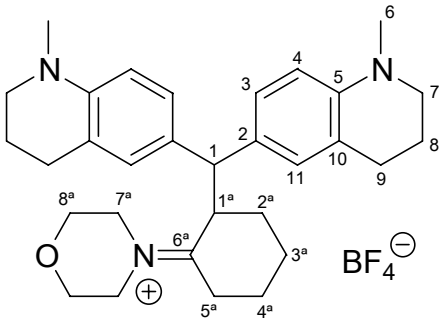
^{13}C{^{1}H}-NMR (75.5 MHz, $CDCl_3$): δ = 22.41 (t, C-8), 27.74 (t, C-9), 39.21 (q, C-6), 44.69 (d, C-1), 48.12 (t, C-1´), 51.25 (t, C-7), 57.25 (q, C-5´), 105.85 (d, C-3´), 111.05 (d, C-4), 122.82, 132.86 (2s, C-2, C-10), 125.85, 128.33 (2d, C-3, C-11), 144.86 (s, C-5), 162.35 (d, C-4´), 198.13 (s, C-2´).

MS (70 eV), m/z (%): 405(5), 404 (16) [M^+], 306 (25), 305 (100) [Ar_2CH^+], 289 (5), 172(5), 152 (5).

N-(2-(Bis(*N*-methyl-1,2,3,4-tetrahydrochinolin-6-yl)cyclohexyliden)morpholinium-Tetrafluoroborat

(nhr 11)

1-(*N*-Morpholino)cyclohexen (**18**) (86 µl, 85.3 mg, 0.51 mmol) wurde unter Rühren zu einer Lösung von $(thq)_2CH^+ BF_4^-$ (**1d**-BF_4) (0.200 g, 0.51 mmol) in Dichlormethan (50 mL) bei –70 °C getropft. Nach dem Verschwinden der blauen Farbe des Kations wurden alle flüchtigen Verbindungen im Vakuum entfernt. Der verbleibende grüne Feststoff wurde 2 × mit trockenem Diethylether gewaschen und anschließend im Vakuum getrocknet. Der Feststoff bestand laut NMR aus 2 Verbindungen, sodass nur das ^{13}C-NMR-Spektrum zugeordnet werden konnte.

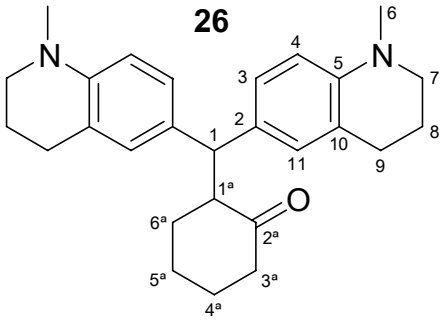


$^{13}C\{^1H\}$-NMR (75.5 MHz, $CDCl_3$): δ = 18.94 (t, C-3′), 22.16 / 22.30 (2t, C-8), 26.99 (t, C-4′), 27.79 / 27.84 (2t, C-9), 29.88 (t, C-2′), 30.35 (t, C-5′), 38.92 / 38.99 (2q, C-6), 47.06 (d, C-1′), 51.00 / 51.13 (2t, C-7), 51.99 (d, C-1), 53.31 / 53.47 (2t, C-7′), 65.8 / 66.0 (2t, C-8′), 111.05 / 111.20 (2d, C-4), 126.02 / 126.48, 127.66 / 128.62 (4d, C-3, C-11), 123.36 / 123.64, 126.76 / 128.38 (4s, C-2, C-10), 145.81 / 146.08 (2s, C-5), 195.07 (s, C-6′).

2-(Bis(*N*-methyl-1,2,3,4-tetrahydrochinolin-6-yl)methyl)cyclohexanon (**26**)

(nhr 17)

Das *N*-(2-(Bis(*N*-methyl-1,2,3,4-tetrahydrochinolin-6-yl)cyclohexyliden)morpholinium-Tetrafluoroborat wurde in 20 mL HCl (2 M) suspendiert und 30 min bei 20 °C gerührt. Nach Verdünnen mit Wasser (100 mL) wurde mit 2 M NaOH-Lösung neutralisiert. Der ausgefallene Niederschlag wurde abfiltriert und im Vakuum getrocknet. Man erhielt 40.5 mg (22 %) des Rohproduktes von **26** als beigen Feststoff.



^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.44–1.54 (m, 1 H, 1 × 6′-H), 1.57–1.71 (m, 1 H, 1 × 5′-H), 1.81–1.97 (m, 8 H, 1 × 6′-H, 1 × 5′-H, 2 × 4′-H, 8-H), 2.12–2.34 (m, 1 H, 1 × 3′-H), 2.38–2.44 (m, 1 H, 1 × 3′-H), 2.63–2.73 (m, 4 H, 9-H), 2.78, 2.80 (2s, 6 H, 6-H), 3.09–3.22 (m, 5 H, 1 × 1′-H, 7-H), 4.04 (d, ^3J = 11.0 Hz, 1 H, 1-H), 6.44–6.53 (m, 2 H, 4-H), 6.73–6.83, 6.88–6.96 (2m, 4 H, 3-H, 11-H).

$^{13}C\{^1H\}$-NMR (75.5 MHz, $CDCl_3$): δ = 22.48 / 22.49 (2t, C-8), 23.57 (t, C-5′), 27.79 / 27.83 (2t, C-9), 29.21 (t, C-4′), 32.98 (t, C-6′), 39.12 / 39.13 (2q, C-6), 41.91 (t, C-3′), 49.13 (d, C-1′) 51.26 (t, C-7), 55.50 (d, C-1), 110.90 / 110.94 (2d, C-4), 122.62 / 122.80, 129.73 / 131.49 (4s, C-2, C-10), 125.56 / 126.48, 128.45 / 128.64 (4d, C-3, C-11), 144.90 / 145.00 (2s, C-5), 213.59 (s, C-2′).

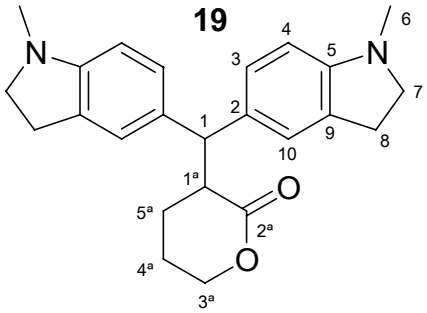
MS (70 eV), m/z (%): 402 (8) [M^+], 306 (22), 305 (100) [Ar_2CH^+], 289 (4), 152 (4).

7.3.2 Umsetzungen mit 1c-BF_4

3-[Bis(*N*-methyl-2,3-dihydro-1*H*-indol-5-yl)methyl]tetrahydropyran-2-on (**19**)

(nhr 19)

2-(Trimethylsiloxy)-5,6-dihydro-4*H*-pyran (**14**) (172 mg, 1 mmol) wurde unter Rühren zu einer Lösung von $(ind)_2CH^+BF_4^-$ (**1c**-BF_4) (0.364 g, 1 mmol) in Dichlormethan (50 mL) bei -30 °C innerhalb von 5 min. zugetropft. Es wurde noch 20 min bei -30 °C nachgerührt, die blau-grüne Lösung auf Raumtemp. erwärmt und über eine kurze Aluminiumoxid-Säule filtriert (Aktivität I, neutral, CH_2Cl_2). Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum verblieb ein braun-gelbes Öl, das beim Trocknen zu einem gelb-grünen schaumförmigen Feststoff **19** erstarrte (255 mg, 68 %).



^1H-NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.54–1.64 (m, 1 H, 1 × 5′-H), 1.76–1.95 (m, 3 H, 1 × 5′-H, 2 × 4′-H), 2.71 (s, 6 H, 6-H), 2.85–2.90 (m, 4 H, 8-H), 3.22–3.32 (m, 5 H, 7-H, 1′-H), 4.17–4.35 (m, 2 H, 3′-H), 4.41 (d, ^3J = 7.7 Hz, 1 H, 1-H), 6.36–6.43 (m, 2 H, 4-H), 6.88–6.90, 6.92–6.99 (2m, 4 H, 3-H, 10-H).

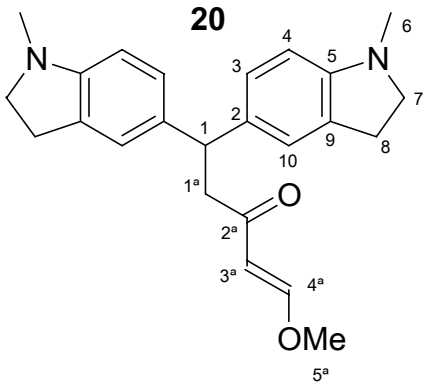
$^{13}C\{^1H\}$-NMR (75.5 MHz, $CDCl_3$): δ = 21.97 (t, C-4′), 23.04 (t, C-5′), 28.70 / 28.73 (2t, C-8), 36.39 / 36.58 (2q, C-6), 43.88 (d, C-1′), 50.41 (d, C-1), 56.19 / 56.24 (2t, C-7), 67.68 (t, C-3′), 106.93 / 107.15 (2d, C-4), 124.20 / 124.71, 126.21 / 127.58 (4d, C-3, C-10), 130.56 / 130.58, 132.13 / 133.73 (4s, C-2, C-9), 151.25 / 151.64 (2s, C-5), 173.9 (s, C-2′).

MS (70 EV), *m/z* (%): 376 (5) [M^+], 278 (21), 277 (100) [Ar_2CH^+], 275 (20), 273 (19), 261 (10), 138 (11).

(*E*)-5,5-Bis(*N*-methyl-2,3-dihydro-1*H*-5-yl)-1-methoxy-1-penten-3-on (**20**)

(rlo-i-89u)

Zu einer Lösung von $(ind)_2CH^+ BF_4^-$ (**1c**-BF_4) (322 mg, 0.88 mmol) in CH_2Cl_2 (30 mL) wurde Danishefskys-Dien (**15**) (290 µl, 262 mg, 1.52 mmol) bei 20 °C innerhalb von 5 min getropft. Nach 30 min wurden nochmals 200 µl (181 mg, 2.05 mmol) Nucleophil zugegeben, nach weiteren 5 min hatte sich die Lösung hellgrün gefärbt. Die Reaktion wurde durch Zugabe von konz. Ammoniak gestoppt, nach 5 min Rühren die organische Phase abgetrennt und über K_2CO_3 getrocknet. Das nach Entfernen des Lösungsmittels verbliebene Rohprodukt wurde säulenchromatografisch gereinigt (Kieselgel, Et_2O) und ergab nach Umkristallisation aus Et_2O / Pentan **20** in Form farbloser Kristalle vom Smp. 77–79 °C (122 mg, 37 %).



^{1}H-NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ = 2.69 (s, 6 H, 6-H), 2.85 (t, ^3J = 8.0 Hz, 4 H, 8-H), 3.08 (d, ^3J = 7.5 Hz, 2 H, 1´-H), 3.21 (t, ^3J = 8.0 Hz, 4 H, 7-H), 3.61 (s, 3 H, 5´-H), 4.42 (t, ^3J = 7.6 Hz, 1 H, 1-H), 5.52 (d, ^3J = 12.6 Hz, 1 H, 3´-H), 6.37 (d, ^3J = 8.6 Hz, 2 H, 4-H), 6.92–6.94 (m, 4 H, 3-H, 10-H), 7.50 (d, ^3J = 12.6 Hz, 1 H, 4´-H).

^{13}C{^{1}H}-NMR (75.5 MHz, $CDCl_3$): δ = 28.77 (t, C-8), 36.47 (q, C-6), 45.44 (d, C-1), 48.34 (t, C-1´), 56.32 (t, C-7), 57.38 (q, C-5´), 105.87 (d, C-3´), 106.89 (d, C-4), 123.95, 126.22 (2d, C-3, C-10), 130.53, 134.59 (2s, C-2, C-9), 151.69 (s, C-5), 162.48 (d, C-4´), 198.17 (s, C-2´).

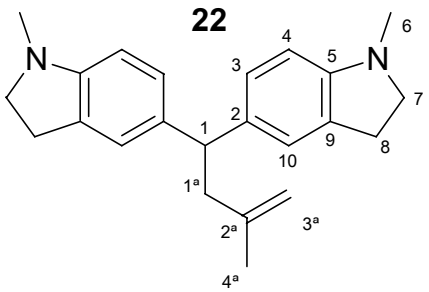
MS (70 EV), *m/z* (%): 377 (5), 376 (21) [M^+], 278 (24), 277 (100) [Ar_2CH^+], 275 (12), 261 (6), 158 (5), 138 (6).

$C_{24}H_{28}N_2O_2$:		C	H	N
	Berechnet:	76.50	7.50	7.44
	Gefunden:	76.40	7.37	7.40

4,4-Bis(*N*-methyl-2,3-dihydro-1*H*-5-yl)-2-methyl-1-buten (**22**)

(rlo-i-96r)

Zu einer Lösung von $(ind)_2CH^+ BF_4^-$ (**1c**-BF_4) (0.348 g, 0.957 mmol) in CH_2Cl_2 (30 mL) wurde Tributyl(2-methylallyl)stannan (**16**) (464 µl, 0.495 g, 1.44 mmol) bei 20 °C innerhalb von 5 min getropft. Nach 2 Tagen wurde die Reaktion durch Filtration über eine kurze Aluminiumoxidsäule gestoppt (Aktivität III, CH_2Cl_2). Das Volumen wurde auf 30 mL verringert und die organische Phase 3 mal mit je 50 mL 2N HCL-Lösung intensiv extrahiert. Die vereinigten wässrigen Phasen wurden mit K_2CO_3 neutralisiert, 3 mal mit je 50 mL Diethylether ausgeschüttelt und die vereinigten organischen Phasen über K_2CO_3 getrocknet. Nach Trocknen im Vakuum verblieben 207 mg des Rohproduktes, welches laut ^{1}H-NMR-Spektrum aus 68 % (142 mg, 0.427 mmol, Ausbeute 45 %) **22** und 32 % (65 mg, 0.234 mmol, Ausbeute 25 %) des korrespondierenden Diarylmethans bestand sowie geringe Reste organischer Zinnverbindungen enthielt. Umkristallisationsversuche führten zur Zersetzung des Produktes.



^{1}H-NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.66 (s, 3 H, 4´-H), 2.70 (m, 8 H, 6-H, 1´-H), 2.83–2.89 (m, 4 H, 8-H), 3.19–3.28 (m, 4 H, 7-H), 3.96 (t, ^3J = 7.8 Hz, 1 H, 1-H), 4.60, 4.66 (2 s, br., 2 H, 3´-H), 6.36–6.41 (m, 2 H, 4-H), 6.86–7.00 (m, 4 H, 3-H, 10-H).

^{13}C{^{1}H}-NMR (75.5 MHz, $CDCl_3$): δ = 22.65 (q, C-4´), 28.79 (t, C-8), 36.49 (q, C-6), 44.59 (t, C-1´), 48.25 (d, C-1), 56.32 (t, C-7), 106.82 (d, C-4), 111.97 (t, C-3´), 123.91, 126.35 (2d, C-3, C-10), 130.33, 135.33 (2s, C-2, C-9), 144.19 (s, C-2´), 151.48 (s, C-5).

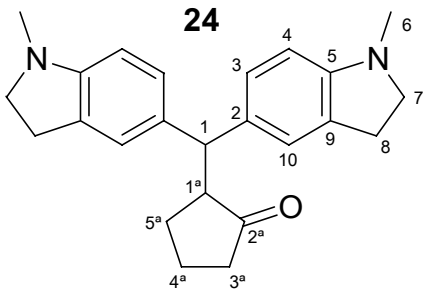
MS (70 EV), *m/z* (%): 332 (7) [M^+], 279 (6), 278 (41), 277 (100) [Ar_2CH^+], 275 (8), 261 (7), 146 (6), 138 (7).

2-(Bis(*N*-methyl-2,3-dihydro-1*H*-indol-5-yl)methyl)cyclopentanon (**24**)

(nhr 15m)

Zu einer Lösung von $(ind)_2CH^+ BF_4^-$ (**1c**-BF_4) (0.364 g, 1.00 mmol) in 50 mL CH_2Cl_2 wurde 1-(Trimethylsiloxy)cyclopenten (**17**) (0.156 g, 178 µl, 1.00 mmol) bei Raumtemp. getropft. Die Reaktion verlief nicht bis zu vollständigem Umsatz und wurde nach 24 Stunden durch Filtration über eine kurze Aluminiumoxidsäule gestoppt (Aktivität I, neutral, CH_2Cl_2). Nach

Entfernen des Lösungsmittels verblieben 163 mg des Rohproduktes, welches laut ^{1}H-NMR-Spektrum aus 87 % (142 mg, 0.39 mmol, Ausbeute 39 %) **24** und 13 % des korrespondierenden Diarylmethans (21 mg, 0.076 mmol, Ausbeute 8 %) bestand. Die Produkte ließen sich durch Umkristallisationsversuche nicht trennen.



^{1}H-NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.70–1.92 (m, 4 H, 1 × 5′-H, 1 × 3′-H, 2 × 4′ H), 2.19–2.27 (m, 2 H, 1 × 5′-H, 1 × 3′-H), 2.70 / 2.72 (2s, 6 H, 6-H), 2.76–2.91 (m, 5 H, 8-H, 1′-H), 3.20–3.49 (m, 4 H, 7-H), 4.48 (d, ^3J = 4.4 Hz, 1 H, 1-H),), 6.30–6.42 (m, 2 H, 4-H), 6.76–6.78, 6.97–7.05 (2m, 4 H, 3-H, 10-H).

^{13}C{^{1}H}-NMR (75.5 MHz, $CDCl_3$): δ = 20.52 (C-4′), 27.17 (t, C-5′), 28.69 / 28.75 (2t, C-8), 36.33 / 36.47 (2q, C-6), 38.47 (t, C-3′), 48.94 (d, C-1), 53.60 (d, C-1′), 56.19 / 56.28 (2t, C-7), 106.65 / 106.76 (2d, C-4), 124.66 / 125.13, 126.68 / 127.98 (4d, C-3, C-10), 130.13 / 130.40, 132.89 / 133.95 (4s, C-2, C-9), 151.43 / 151.48 (2s, C-5), 220.07 (s, C-2′).

MS (70 eV), m/z (%): 360 (5) [M^+], 306 (30), 305 (100) [Ar_2CH^+], 289 (5), 152 (5).

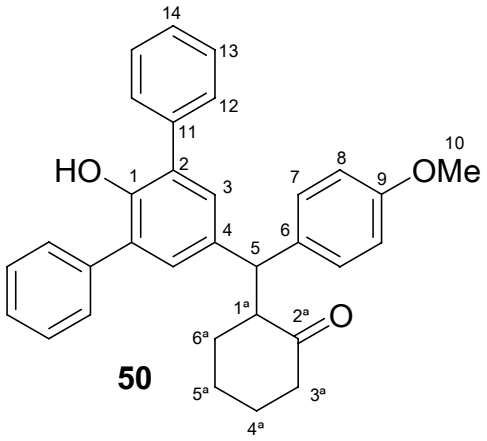
7.3.3 Umsetzungen mit dem Chinonmethid 2g

2-[(3,5-Diphenyl-4-hydroxyphenyl)(4-methoxyphenyl)methyl]cyclohexanon (**50**)

(nhr61 + nhr 63f2)

Zu einer Lösung von 0.368 g (1.00 mmol) **2g** in 25 mL trockenem CH_2Cl_2 wurden langsam 0.167 g 1-(*N*-Piperidino)cyclohexen (**47**) getropft und nach beendeter Zugabe das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde 2 mal mit 5–10 mL wasserfreiem Diethylether gewaschen und anschließend getrocknet, es verblieben 0.508g eines beigen Feststoffes. Er wurde mit 2N Salzsäure und wenig Dichlormethan (bis sich der Feststoff vollständig auflöste) versetzt, über Nacht intensiv gerührt, mit 2N Natronlauge neutralisiert und nochmals über Nacht nachgerührt. Die organische Phase wurde abgetrennt, die wässrige Phase 2 mal mit je 50 mL Dichlormethan extrahiert und die vereinigten org. Phasen nach viermaligem Waschen mit je 100 mL Wasser über $MgSO_4$ getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels verblieben 0.447 g eines beigen Feststoffes, der durch Chromatografie an Kieselgel ($CHCl_3$) gereinigt wurde. Man erhielt 108 mg (24 %) eines schwach orange gefärbten Feststoffs von **50**, der laut ^{1}H-NMR-Spektrum noch geringe Verunreinigungen aufwies.

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.36–1.44 (m, 1 H, 1 × 6′-H), 1.54–1.67 (m, 1 H, 1 × 5′-H), 1.73–1.85 (m, 3 H, 1 × 4′-H, 1 × 5′-H, 1 × 6′-H), 1.98–2.02 (m, 1 H, 1 × 4′-H), 2.32–2.46 (m, 2 H, 3′-H), 3.27–3.33 (m, 1 H, 1′-H), 3.75 (s, 3 H, 10-H), 4.28 (d, ^3J = 10.8 Hz, 1 H, 5-H), 5.24 (s, 1 H, OH), 6.81 (d, ^3J = 8.7 Hz, 2 H, 8-H), 7.14–7.17 (m, 4 H, 3-H, 7-H), 7.33–7.53 (m, 10 H, Phenyl-C*H*).



50

^{13}C{^{1}H}-NMR (100.5 MHz, $CDCl_3$): δ = 24.27 (t, C-5′), 29.17 (t, C-4′), 33.27 (t, C-6′), 42.40 (t, C-3′), 49.49 (d, C-5), 55.18 (q, C-10), 55.27 (d, C-1′), 114.04 (d, C-8), 127.48 (d, C-14), 128.72 (d, C-13), 129.12, 129.14 (2d, C-3, C-7), 129.41 (d, C-12), 128.44, 135.33, 136.34, 137.88 (4s, C-2, C-4, C-6, C-11), 147.52 (C-1), 158.08 (C-9), 212.61 (s, C-2′).

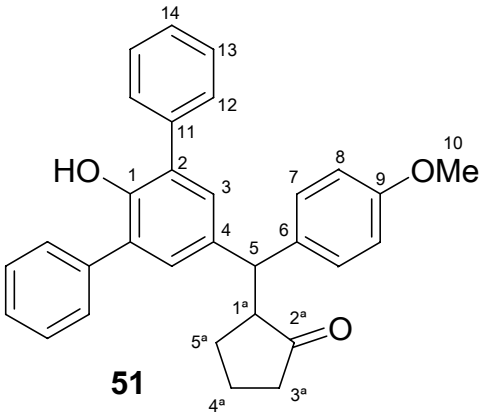
MS (70 eV), m/z (%): 462 (1) [M^+], 366 (28) [Ar_2CH^+ + 1], 365 (100) [Ar_2CH^+].

$C_{32}H_{30}O_3$: Ber. 462.2195 Gef. 462.2193 (HRMS).

2-[(3,5-Diphenyl-4-hydroxyphenyl)(4-methoxyphenyl)methyl]cyclopentanon (**51**)

(nhr62 + nhr 64f3)

Zu einer Lösung von 0.368 g (1.00 mmol) **2g** in 25 mL trockenem CH_2Cl_2 wurden 0.102 g (0.67 mmol) 1-(*N*-Piperidino)cyclopenten (**48**) langsam getropft und nach beendeter Zugabe das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde 2 mal mit 5–10 mL wasserfreiem Diethylether gewaschen und getrocknet, es verblieben 0.417 g eines grauen Feststoffes. Er wurde mit 2N Salzsäure und wenig Dichlormethan (bis sich der Feststoff vollständig auflöst) versetzt, über Nacht intensiv gerührt, mit 2N Natronlauge neutralisiert und nochmals über Nacht nachgerührt. Die organische Phase wurde abgetrennt, die wässrige Phase 2 mal mit je 50 mL Dichlormethan extrahiert und die vereinigten org. Phasen nach viermaligem Waschen mit je 100mL Wasser über $MgSO_4$ getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels verblieben 0.429 g eines beigen Feststoffes, der durch Chromatografie an Kieselgel ($CHCl_3$) gereinigt wurde. Man erhielt 2 Fraktionen eines Diastereomerengemisches von **51**, nhr64f2 (86 mg, 19 %, Diastereomerenverhältnis 25 : 75) und nhr64f3 (201 mg, 45 %, Diastereomerenverhältnis 60 : 40) als schwach gelbe Feststoffe, die laut ^{1}H-NMR-Spektrum noch geringe Mengen an Verunreinigungen enthielten.



51

Die Spektren der Säulenfraktion nhr64f2 und nhr64f3 (angeführt) enthalten identische Signale.

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): Diastereomerengemisch (60 : 40): δ = 1.65–2.03 (m, 3 H, 1 × 3′-H, 1 × 4′-H, 1 × 5′-H), 2.13–2.33 (m, 2 H, 1 × 3′-H, 1 × 5′-H), 2.88–2.94 (m, 1 H, 1′-H), 3.74 (s, 1.2 H, 10-H), 3.77* (s, 1.8 H, 10-H), 4.56* (d, ^3J = 5.1 Hz, 0.6 H, 5-H), 4.62 (d, ^3J = 4.8 Hz, 0.4 H, 5-H), 5.32* (s, 0.6 H, OH), 5.33 (s, 0.4 H, OH), 6.77 (d, ^3J = 8.8 Hz, 0.8 H, 8-H), 6.83* (d, ^3J = 8.8 Hz, 1.2 H, 8-H), 7.00* (s, 1.2 H, 3-H), 7.05 (d, ^3J = 8.8 Hz, 0.8 H, 7-H), 7.18 (s, 0.8 H, 3-H), 7.23* (d, ^3J = 8.6 Hz, 1.2 H, 7-H), 7.33–7.55 (m, 10 H, Phenyl-C*H*).

Die mit einem Stern * gekennzeichneten Signale lassen sich dem Hauptdiastereomeren zuordnen.

^{13}C{^{1}H}-NMR (100.5 MHz, $CDCl_3$): δ = 20.47, 20.50* (2t, C-4′), 27.20, 27.52* (2t, C-5′), 38.39, 38.44* (2t, C-3′), 48.52, 48.80* (2d, C-5), 53.22*, 53.25 (2d, C-1′), 55.13, 55.16* (2q, C-10), 113.61, 113.75* (2d, C-8), 127.54, 127.56* (2d, C-14), 128.77* (d, C-13, Signal des Minderdiastereomeren verdeckt), 129.17*, 130.10 (2d, C-7), 129.29*, 129.35 (2d, C-12), 129.76, 130.44* (2d, C-3), 128.37*, 128.44, 134.75, 135.07*, 135.61*, 135.90, 137.56*, 137.76 (8s, C-2, C-4, C-6, C-11), 147.64, 147.72* (2s, C-1), 157.95*, 158.04 (2s, C-9), 219.15*, 219.33 (2s, C-2′).

Die mit einem Stern * gekennzeichneten Signale lassen sich dem Hauptdiastereomeren zuordnen.

MS (70 eV), m/z (%): 448 (2) [M^+], 367 (4), 366 (26) [Ar_2CH^+ + 1], 365 (100) [Ar_2CH^+], 364 (3), 363 (4), 215 (3).

7.3.4 Umsetzungen mit dem Chinonmethid 2h

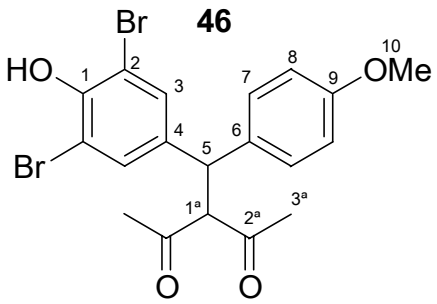
3-[(3,5-Dibrom-4-hydroxyphenyl)(4-methoxyphenyl)methyl]pentan-2,4-dion (**46**)

(nhr 23a)

Aus 0.30 g (0.77 mmol) [(3,5-Dibrom-4-hydroxyphenyl)(4-methoxyphenyl)]methanol (**33**) und 237 mg (1.55 mmol) Trimethylsilylbromid wurde nach der oben beschriebenen Vorschrift (rlo-i-70r) **2h** hergestellt und in 5 mL wasserfreiem DMSO unter Stickstoff-atmosphäre gelöst. Zu dieser tiefgelb-orangen Lösung wurden 107 mg (0.77 mmol) Kalium-acetylacetonat (**3f**-K), gelöst in 1.3 mL DMSO, innerhalb von 10 min getropft. Die nunmehr grüne Lösung wurde noch 10 min gerührt, auf Wasser geschüttet und 3 mal mit je 50 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden 3 mal mit Wasser gewaschen, über $MgSO_4$ getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, wobei ein gelbliches Öl verbleibt. Nach dem Trocknen im Vakuum verbleiben 172 mg (48 %) eines aufgeschäumten Feststoffes von **46**, der laut NMR nur geringe Mengen an Verunreinigungen aufweist.

^{1}H-NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.97 / 2.08 (2s, 6 H, C-3´), 3.75 (s, 3 H, 10-H), 4.60 (d, ^3J = 12.2 Hz, 1 H, 1´-H), 4.76 (d, ^3J = 12.2 Hz, 1 H, 5-H), 5.95 (s, 1 H, OH), 6.81 (d, ^3J = 8.8 Hz, 2 H, 8-H), 7.12 (d, ^3J = 8.8 Hz, 2 H, 7-H), 7.33 (s, 2 H, 3-H).

^{13}C{^{1}H}-NMR (75.5 MHz, $CDCl_3$): δ = 29.34 / 29.91 (2q, C-3´), 48.77 (d, C-5), 55.20 (q, C-10), 74.48 (d, C-1´), 110.17 (s, C-2), 114.55 (d, C-8), 128.66 (d, C-7), 131.07 (d, C-3), 132.21, 136.50 (2s, C-4, C-6), 148.38 (s, C-1), 158.57 (s, C-9), 202.18 / 202.22 (2s, C-2´).



MS (70 eV), m/z (%): 427 (20) [M^+-$COCH_3$], 373 (25), 372 (70), 371 (45) [Ar_2CH^+], 370 (100) [Ar_2CH^+-1], 369 (23), 368 (44), 291 (22), 210 (21), 182 (64), 139 (75), 100 (23), 85 (34).

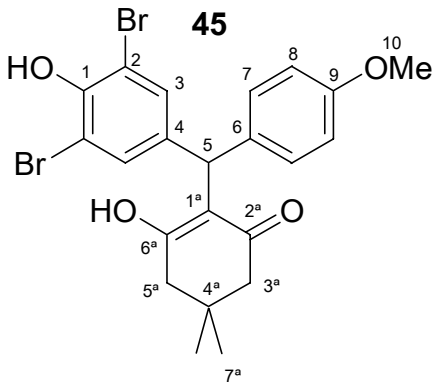
2-[(3,5-Dibrom-4-hydroxyphenyl)(4-methoxyphenyl)methyl]-3-hydroxy-5,5-dimethylcyclohex-2-enon (**45**)

(nhr 24r)

Aus 0.30 g (0.77 mmol) [(3,5-Dibrom-4-hydroxyphenyl)(4-methoxyphenyl)]methanol (**33**) und 237 mg (1.55 mmol) Trimethylsilylbromid wurde nach der oben beschriebenen Vorschrift (rlo-i-70r) **2h** hergestellt und in 5 mL wasserfreiem DMSO unter Stickstoff-atmosphäre gelöst. Zu dieser tiefgelb-orangen Lösung wurden 107 mg (0.77 mmol) des Kaliumsalzes von Dimedon (**3g**-K), gelöst in 1.3 mL DMSO, innerhalb von 10 min getropft. Die nunmehr violette Lösung wurde noch 10 min gerührt, auf 50 mL Wasser geschüttet und 3 mal mit je 50 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden 3 mal mit je 50 mL Wasser gewaschen, über $MgSO_4$ getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, wobei ein gelbliches Öl verbleibt. Nach dem Trocknen im Vakuum verbleiben 180 mg (46 %) eines aufgeschäumten rosafarbenen Feststoffes von **45**, der laut NMR nur geringe Verunreinigungen enthält.

^{1}H-NMR (300 MHz, D_6-DMSO): δ = 0.98 (s, 6 H, 7′-H, zufällige Überlappung), 2.07 (s, br., 4 H, 3′-H, 5′-H), 3.71 (s, 3 H, 10-H), 5.40 (s, 1 H, 5-H), 6.80 (d, ^3J = 8.7 Hz, 2 H, 8-H), 7.02 (d, ^3J = 8.6 Hz, 2 H, 7-H), 7.13 (s, 2 H, 3-H), 9.56, 10.67 (2s, br., 2 × OH).

^{13}C{^{1}H}-NMR (75.5 MHz, D_6-DMSO): δ = 27.99 (q, C-7′, zufällige Überlappung), 31.83 (s, C-4′), 42.03 (d, C-5), 55.07 (q, C-10), 111.43 (s, C-2), 113.42 (d, C-8), 115.61 (s, C-1′), 129.74 (d, C-7), 132.14 (d, C-3), 134.53, 139.26 (2s, C-4, C-6), 148.29 (s, C-1), 157.46 (s, C-9).



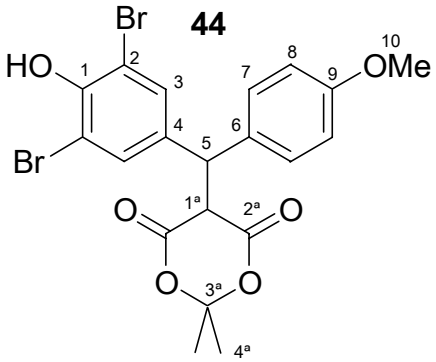
Die Signale der Kohlenstoffatome C-2′, C-3′, C-5′ und C-6′ von **45** sind im ^{13}C-NMR-Spektrum in D_6-DMSO weder bei Raumtemperatur noch bei 80 °C sichtbar. Das Vorliegen eines breiten Signals für die CH_2-Gruppen im ^{1}H-NMR-Spektrum bei beiden Temperaturen deutet auf eine rasche Keto-Enol-Tautomerie im Molekül hin, die im Rahmen der NMR-Zeitskala liegen muss. Die Zuordnung der Signale erfolgte durch Vergleich mit dem Produkt **46** der Umsetzung nhr23a.

5-[(3,5-Dibrom-4-hydroxyphenyl)(4-methoxyphenyl)methyl]-2,2-dimethyl-[1,3]dioxan-4,6-dion (**44**)

(nhr 25)

Aus 0.30 g (0.77 mmol) [(3,5-Dibrom-4-hydroxyphenyl)(4-methoxyphenyl)]methanol (**33**) und 237 mg (1.55 mmol) Trimethylsilylbromid wurde nach der oben beschriebenen Vorschrift (rlo-i-70r) **2h** hergestellt und in 5 mL wasserfreiem DMSO unter Stickstoffatmosphäre gelöst. Zu dieser tiefgelb-orangen Lösung wurden 148 mg (0.81 mmol) des Kaliumsalzes von Meldrumsäure (**3h**-K), gelöst in 1.3 mL DMSO, innerhalb von 10 min getropft. Die schmutzig-gelbe Lösung wurde noch 1 min nachgerührt, auf 50 mL Wasser geschüttet und 3 mal mit je 50 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden 3 mal mit Wasser gewaschen, über $MgSO_4$ getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, wobei ein gelbliches Öl verbleibt.

Nach dem Trocknen im Vakuum verblieben 106 mg (24.9 %) eines aufgeschäumten orangen Feststoffes von **44**, der laut NMR nur geringe Mengen an Verunreinigungen aufweist.



^{1}H-NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.51 / 1.69 (2s, 6 H, 4´-H), 3.72 (s, 3 H, 10-H), 4.12 (d, ^3J = 2.65 Hz, 1 H, 1´-H), 5.15 (d, ^3J = 2.32 Hz, 1 H, 5-H), 5.81 (s, br., 1 H, OH), 7.82 (d, ^3J = 8.8 Hz, 2 H, 8-H), 7.11 (d, ^3J = 8.7 H, 2 H, 7-H), 7.35 (s, 2 H, 3-H).

^{13}C{^{1}H}-NMR (75.5 MHz, $CDCl_3$): δ = 27.52 / 28.22 (2q, C-4´), 46.91, 51.16 (2d, C-5, C-1´), 55.22 (q, C-10), 105.28 (s, C-3´), 109.57 (s, C-2), 114.05 (d, C-8), 130.23 (d, C-7), 132.72 (d, C-3), 130.73, 135.25 (2s, C-4, C-6), 148.34 (s, C-1), 158.86 (s, C-9), 164.43 / 164.32 (2s, C-2´).

Die Zuordnung der Signale erfolgte durch HSQC-Spektroskopie und den Vergleich mit dem Produkt **46** der Umsetzung nhr23a.

MS (70 eV), m/z (%): 430 (10), 386 (19), 384 (20), 373 (48), 372 (23), 371 (100) [Ar2CH$^+$], 370(17), 369 (51), 293 (45), 292 (12), 291 (47), 279 (22), 277 (15), 213 (19), 211 (15), 182 (13), 181 (16), 169 (10), 168 (16), 152 (16), 139 (21), 135 (64), 92 (12), 91 (10), 77 (15), 63 (21), 62 (10).

2-[(3,5-Dibrom-4-hydroxyphenyl)(4-methoxyphenyl)methyl]cyclohexanon (**52**)

(nhr 57 + nhr 59)

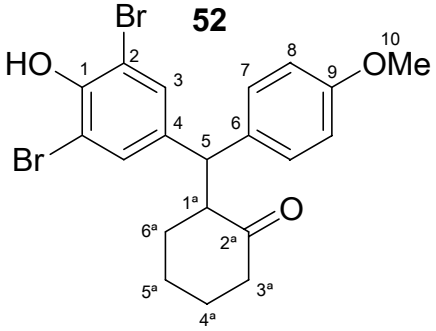
Aus 0.388 g (1 mmol) [(3,5-Dibrom-4-hydroxyphenyl)(4-methoxyphenyl)]methanol (**33**) und 0.306 mg (2 mmol) Trimethylsilylbromid wurde nach der oben beschriebenen Vorschrift (rlo-i-70r) **2h** hergestellt und in 25 mL trockenem Dichlormethan gelöst. 0.165 g (1 mmol) 1-(*N*-Piperidino)cyclohexen (**47**) werden langsam zugetropft und nach 5 min das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der schwach orange gefärbte Rückstand (0.583 g) wurde mit 2N Salzsäure und wenig Dichlormethan (bis sich der Feststoff vollständig auflöst) versetzt. Nach einstündigem intensivem Rühren wurde mit 2N Natronlauge neutralisiert und über Nacht nachgerührt. Die organische Phase wurde abgetrennt, die wässrige Phase 3 mal mit je 50 mL Dichlormethan extrahiert und die vereinigten org. Phasen über $MgSO_4$ getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels verblieben 429 mg eines roten Öls, welches durch Chromatografie an Kieselgel ($CHCl_3$) gereinigt wurde. Es verblieben 2 Fraktionen an **52**, nhr59f6 (130 mg, 28 %, nur ein Diastereomer **52a**) und nhr59f7 (162 mg, 35 %, 60 : 40 Mischung von **52a** : **52b**).

Nur eines der beiden entstandenen Diastereomere (***52a***)*:*

(nhr 59f6)

^{1}H-NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.26–1.36 (m, 1 H, 1 × 6′-H), 1.59–1.84 (m, 4 H, 1 × 4′-H, 5′-H, 1 × 6′-H), 2.05–2.12 (m, 1 H, 1 × 4′-H), 2.31–2.42 (m, 2 H, 3′-H), 3.17 (dt, ^3J = 11.0 Hz, ^3J = 4.5 Hz, 1 H, 1′-H), 3.76 (s, 3 H, 10-H), 4.10 (d, ^3J = 10.7 Hz, 1 H, 5-H), 5.76 (s, br., 1 H, OH), 6.81 (d, ^3J = 8.6 Hz, 2 H, 8-H), 7.05 (d, ^3J = 8.6 Hz, 2 H, 7-H), 7.32 (s, 2 H, 3-H).

^{13}C{^{1}H}-NMR (75.5 MHz, $CDCl_3$): δ = 24.88 (t, C-5′), 29.12 (t, C-4′), 33.63 (t, C-6′), 42.78 (t, C-3′), 48.99 (d, C-5), 54.82 (d, C-1′), 55.20 (q, C-10), 109.73 (s, C-2), 114.18 (d, C-8), 129.07 (d, C-7), 130.87 (d, C-3), 134.00, 139.34 (2s, C-4, C-6), 147.49 (s, C-1), 158.30 (s, C-9), 211.95 (s, C-2′).



MS (70 eV), m/z (%): 468 (3) [M^+], 373 (49), 372 (17), 371 (100) [Ar_2CH^+], 370 (11), 369 (49), 211 (10), 168 (10), 139 (10).

Signale des anderen entstandenen Diastereomeren (***52b***)
(nhr 59f7, bestehend aus 60 : 40 Mischung von **52a** : **52b**)

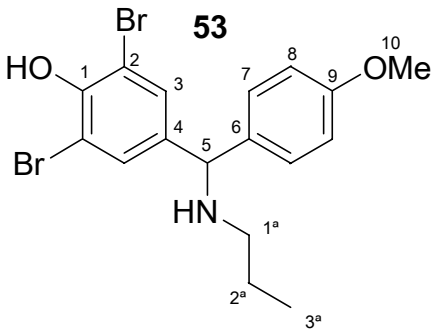
^{1}H-NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ = 3.75 (s, 3H, 10-H), 4.19 (d, ^3J = 10.3 Hz, 1 H, 5-H), 5.80 (s, 1 H, OH), 6.81 (d, ^3J = 8.5 Hz, 2H, 8-H), 7.13 (d, ^3J = 8.6 Hz, 2H, 7-H).
Die fehlenden Signale lassen sich aufgrund der Überlappung mit dem Hauptdiastereomeren **42a** nicht zuordnen.

^{13}C{^{1}H}-NMR (75.5 MHz, $CDCl_3$): δ = 24.62 (t, C-5′), 28.97 (t, C-4′), 33.35 (t, C-6′), 42.51 (t, C-3′), 48.66 (d, C-5), 54.77 (d, C-1′), 55.15 (q, C-10), 109.83 (s, C-2), 114.05 (d, C-8), 128.37 (d, C-7), 131.67 (d, C-3), 134.90, 138.19 (2s, C-4, C-6), 147.76 (s, C-1), 158.07 (s, C-9), 211.60 (s, C-2′).

MS (70 eV), m/z (%): 468 (3) [M^+], 373 (47), 372 (16), 371 (100) [Ar_2CH^+], 370 (10), 369 (49), 211 (10), 168 (10), 139 (11).

N-[(3,5-Dibrom-4-hydroxyphenyl)(4-methoxyphenyl)methyl]propylamin (**53**)
(nhr 26b)
Aus 0.30 g (0.77 mmol) [(3,5-Dibrom-4-hydroxyphenyl)(4-methoxyphenyl)]methanol (**33**) und 237 mg (1.55 mmol) Trimethylsilylbromid wurde nach der oben beschriebenen Vorschrift (rlo-i-70r) **2h** hergestellt und in 15 mL wasserfreiem Dichlormethan unter Stickstoffatmosphäre gelöst. Zu dieser tiefgelb-orangen Lösung wurden 69 mg (1.16 mmol, 96 µl) *n*-Propylamin (**49**) langsam getropft. Es wurde noch 1 min nachgerührt, 1 mal mit gesättigter $NaHCO_3$-Lösung und 1 mal mit Wasser gewaschen. Die organischen Phase wurde abgetrennt, über $MgSO_4$ getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, wobei 293 mg (89 %) **53** in Form eines beigen Feststoffes vom Smp 133–135 °C verblieben.

^{1}H-NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.91 (t, 3 H, ^3J = 7.4 Hz, 3′-H), 1.26–1.56 (m, 2 H, 2′-H), 2.50 (t, ^3J = 6.9 Hz, 2 H, 1′-H), 3.78 (s, 3 H, 10-H), 4.65 (s, 1 H, 5-H), 6.85 (d, ^3J = 8.7 Hz, 2 H, 8-H), 7.25 (d, ^3J = 8.5 Hz, 2 H, 7-H), 7.49 (s, 2 H, 3-H).



$^{13}C\{^{1}H\}$-NMR (75.5 MHz, CD_3CN): δ = 12.20 (q, C-3´), 23.86 (t, C-2´), 50.65 (t, C-1´), 56.06 (q, C-10), 65.88 (d, C-5), 111.71 (s, C-2), 115.07 (d, C-8), 129.35 (d, C-7), 131.92, (d, C-3), 136.88, 140.55 (2s, C-4, C-6), 150.40 (s, C-1), 160.10 (s, C-9).

$C_{17}H_{19}Br_2NO_2$:	C	H	N
Berechnet:	47.58	4.46	3.26
Gefunden:	47.77	4.52	3.18

MS (70 eV), m/z (%): 429 (5) MS [M^+], 398 (5), 374 (15), 373 (46), 372 (43), 371 (74), 370 (44), 369 (34), 368 (9), 322(9), 320 (8), 294 (10), 293 (24), 292 (16), 291 (34), 290 (10), 242 (7), 213 (7), 212 (12), 211 (29), 197 (12), 196 (9), 183 (10), 182 (31), 181 (20), 179 (11), 178 (100), 176 (9), 169 (17), 168 (37), 167 (14), 153 (8), 152 (11), 151 (9), 149 (8), 148 (18), 141 (11), 140 (21), 139 (70), 136 (12), 134 (16), 121 (74), 115 (10), 113 (8), 109 (8), 107 (8), 91 (21), 89 (9), 87 (8), 78 (10), 77 (14), 76 (8), 63 (17), 62 (11), 59 (28), 51 (16), 43 (20), 42 (14), 41 (27), 39 (17).

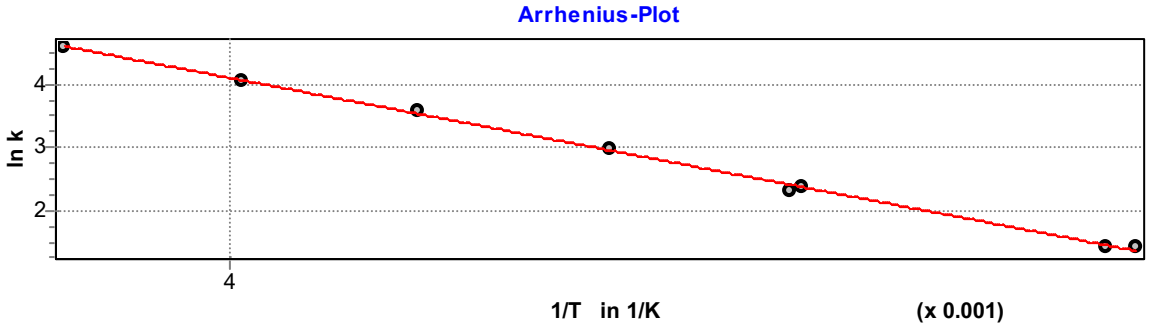
7.4 Kinetische Untersuchungen zur Charakterisierung der Referenzelektrophile

7.4.1 Reaktionen von 1d-BF_4

Tabelle 7.1 Reaktion von **1d**-BF_4 mit 1-(*N*-Morpholino)cyclohexen (**18**) (CH_2Cl_2, λ = 640 nm).

Nr.	T/ °C	$[E]_0$/ mol L^{-1}	$[Nu]_0$/ mol L^{-1}	Umsatz/ %	*k*/ L mol^{-1} s^{-1}
LO210700.PA3	-67.8	2.09×10^{-5}	1.75×10^{-4}	79.9	4.13
LO210700.PA2	-66.6	2.92×10^{-5}	7.33×10^{-4}	52.2	4.14
LO250700.PA2	-52.8	2.47×10^{-5}	1.63×10^{-4}	58.0	1.03×10^{1}
LO250700.PA1	-53.3	2.78×10^{-5}	7.35×10^{-4}	61.8	1.10×10^{1}
LO250700.PA3	-44.1	2.18×10^{-5}	2.17×10^{-4}	77.7	1.97×10^{1}
LO140700.PA6	-34.0	1.93×10^{-5}	1.62×10^{-4}	92.1	3.60×10^{1}
LO140700.PA7	-23.9	2.13×10^{-5}	3.57×10^{-4}	89.3	5.82×10^{1}
LO140700.PA8	-12.8	2.07×10^{-5}	3.48×10^{-4}	86.3	9.83×10^{1}

Aus den Eyring-Parametern folgt: k_2 (20 °C) = (3.97 ± 0.20) × 10^2

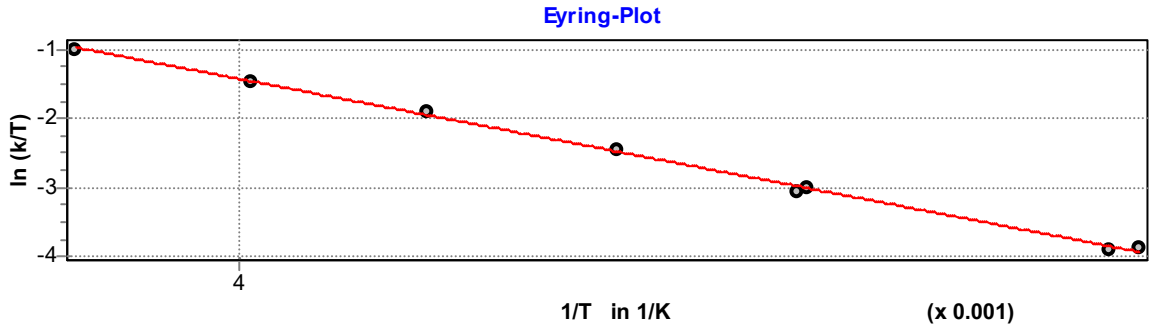


Arrhenius-Parameter:

Aktivierungsenergie: 26.18 ± 0.41 kJ mol^{-1}

ln (A): 16.70 ± 0.22

Korrelationskoeffizient: 0.9985



Aktivierungsdaten nach Eyring:

Enthalpie: 24.28 ± 0.42 kJ mol^{-1}

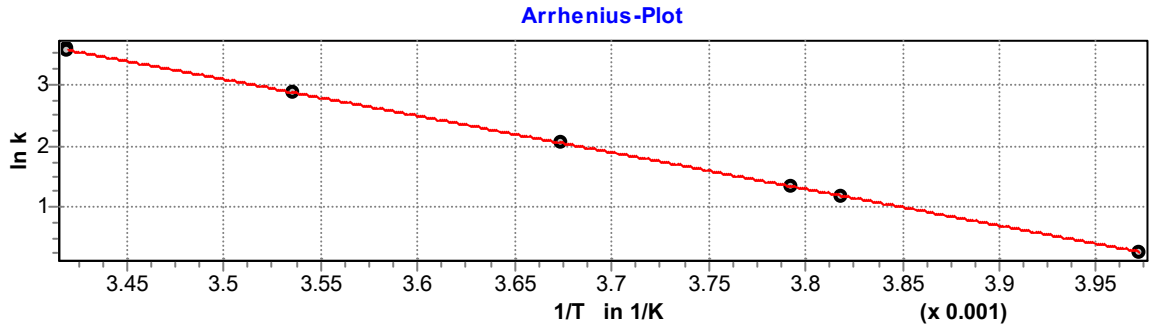
Entropie: -112.21 ± 1.83 J K^{-1} mol^{-1}

Korrelationskoeffizient: 0.9983

Tabelle 7.2 Reaktion von **1d**-BF_4 mit Tributylphosphit (**27**) (CH_2Cl_2, λ = 640 nm).

Nr.	T/ °C	$[E]_0$/ mol L^{-1}	$[Nu]_0$/ mol L^{-1}	Umsatz/ %	*k*/ L mol^{-1} s^{-1}
LO030290.PA2	-21.4	3.90×10^{-5}	2.02×10^{-3}	76.5	1.30
LO030290.PA3	-11.3	2.67×10^{-5}	3.68×10^{-3}	63.4	3.29
LO040290.PA3	-9.5	1.32×10^{-5}	7.45×10^{-4}	76.5	3.83
LO040290.PA4	-1.0	1.03×10^{-5}	7.29×10^{-4}	62.9	7.84
LO040290.PA5	9.7	1.13×10^{-5}	3.18×10^{-4}	89.9	1.74×10^{1}
LO020290.PA2	19.3	3.71×10^{-5}	4.40×10^{-4}	87.2	3.59×10^{1}
LO020290.PA3	19.3	3.88×10^{-5}	2.31×10^{-3}	64.7	3.43×10^{1}

Aus den Eyring-Parametern folgt: k_2 (20 °C) = (3.68 ± 0.03) × 10^1

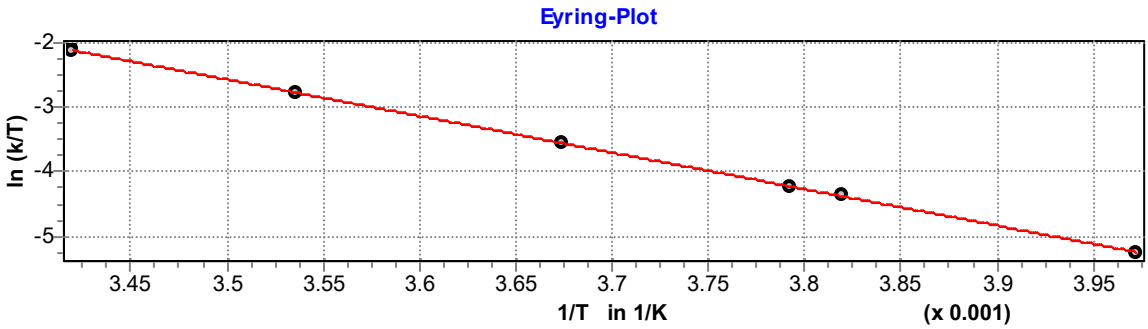


Arrhenius-Parameter:

Aktivierungsenergie: 49.35 ± 0.29 kJ mol^{-1}

ln (A): 23.85 ± 0.13

Korrelationskoeffizient: 0.9998



Aktivierungsdaten nach Eyring:

Enthalpie: 47.08 ± 0.30 kJ mol^{-1}

Entropie: -54.18 ± 1.10 J K^{-1} mol^{-1}

Korrelationskoeffizient: 0.9998

Tabelle 7.3 Reaktion von **1d**-BF_4 mit 1-(Trimethylsiloxy)cyclopenten (**17**) (CH_2Cl_2, λ = 640 nm, 20 °C).

Nr.	$[E]_0$/ mol L^{-1}	$[Nu]_0$/ mol L^{-1}	Umsatz/ %	k/ L mol^{-1} s^{-1}
LO19070002	2.19×10^{-5}	2.17×10^{-3}	85.9	2.54×10^{-2}
LO180700.PA0	4.09×10^{-5}	3.54×10^{-3}	89.1	2.69×10^{-2}
LO190700.PA0	5.41×10^{-5}	7.82×10^{-3}	93.3	2.82×10^{-2}
LO21070000	1.97×10^{-5}	8.01×10^{-3}	81.9	2.69×10^{-2}

Mittelwert: k_2 (20 °C) = (2.68 ± 0.11) × 10^{-2} L mol^{-1} s^{-1}.

Tabelle 7.4 Reaktion von **1d**-BF_4 mit Methallyltributylstannan (**16**) (CH_2Cl_2, λ = 630 nm, 20 °C).

Nr.	$[E]_0$/ mol L^{-1}	$[Nu]_0$/ mol L^{-1}	Umsatz/ %	*k*/ L mol^{-1} s^{-1}
LO080290.PA2	1.18×10^{-5}	2.62×10^{-4}	86.7	2.45×10^{-1}
LO140290.PA1	1.33×10^{-5}	5.36×10^{-4}	85.9	2.35×10^{-1}
LO140290.PA0	1.80×10^{-5}	1.09×10^{-3}	90.0	2.35×10^{-1}
LO080290.PA0	1.52×10^{-5}	1.27×10^{-3}	84.2	2.29×10^{-1}
LO080290.PA1	1.42×10^{-5}	3.16×10^{-3}	90.1	2.47×10^{-1}

Mittelwert: k_2 (20 °C) = (2.38 ± 0.077) × 10^{-1} L mol^{-1} s^{-1}.

Tabelle 7.5 Reaktion von **1d**-BF_4 mit Danishefskys-Dien (**15**) (CH_2Cl_2, λ = 630 nm, 20 °C).

Nr.	$[E]_0$/ mol L^{-1}	$[Nu]_0$/ mol L^{-1}	Umsatz/ %	*k*/ L mol^{-1} s^{-1}
LO240290.PA1	2.13×10^{-5}	9.05×10^{-4}	89.7	2.12
LO230290.PA1	1.59×10^{-5}	1.17×10^{-3}	88.0	2.08
LO240290.PA2	1.68×10^{-5}	1.79×10^{-3}	82.6	2.09
LO230290.PA2	1.67×10^{-5}	1.85×10^{-3}	91.1	2.13
LO230290.PA3	1.57×10^{-5}	1.93×10^{-3}	91.6	2.09

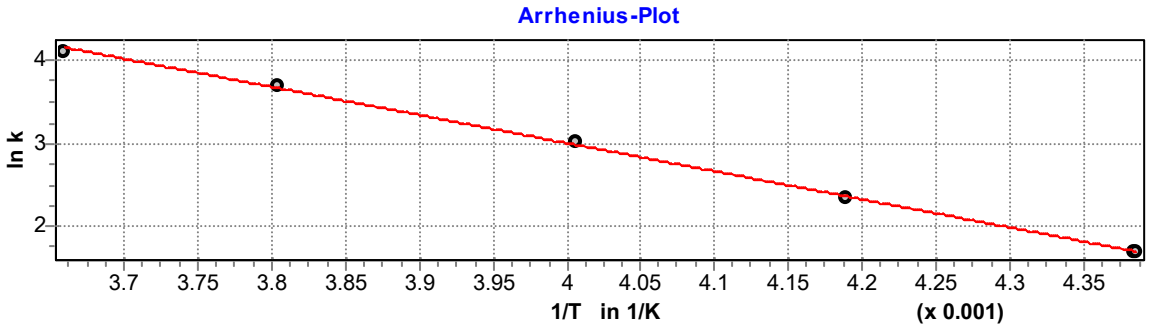
Mittelwert: k_2 (20 °C) = (2.10 ± 0.020) L mol^{-1} s^{-1}.

7.4.2 Reaktionen von 1c-BF_4

Tabelle 7.6 Reaktion von **1c**-BF_4 mit 1-(*N*-Morpholino)cyclohexen (**18**) (CH_2Cl_2, λ = 640 nm).

Nr.	T/ °C	$[E]_0$/ mol L^{-1}	$[Nu]_0$/ mol L^{-1}	Umsatz/ %	*k*/ L mol^{-1} s^{-1}
LO140700.PA0	-45.0	2.28×10^{-5}	2.22×10^{-4}	94.1	5.44
LO140700.PA4	-10.3	2.63×10^{-5}	3.62×10^{-4}	89.4	4.06×10^{1}
LO140700.PA3	-23.5	2.54×10^{-5}	3.95×10^{-4}	88.4	2.04×10^{1}
LO140700.PA2	-34.4	2.84×10^{-5}	4.41×10^{-4}	88.2	1.04×10^{1}
LO140700.PA1	-45.1	2.25×10^{-5}	8.75×10^{-4}	83.0	5.41
LO140700.PA5	0.1	2.58×10^{-5}	8.90×10^{-4}	74.1	6.14×10^{1}

Aus den Eyring-Parametern folgt: k_2 (20 °C) = 1.51×10^{2}

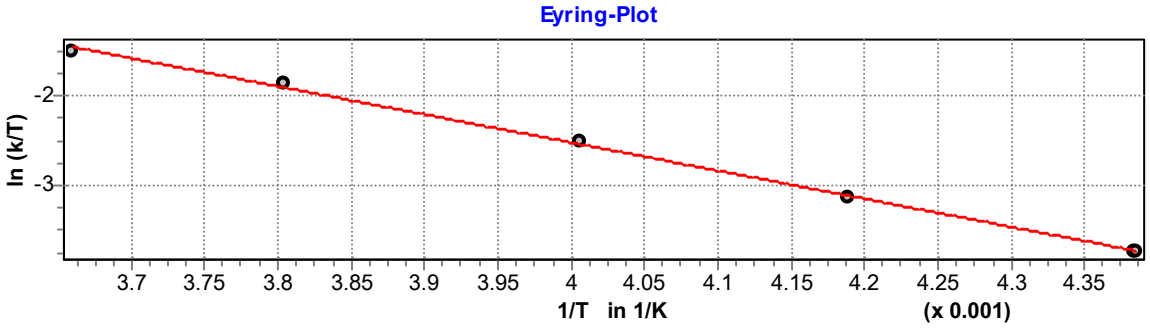


Arrhenius-Parameter:

Aktivierungsenergie: 28.27 ± 0.41 kJ mol^{-1}

ln (A): 716.60 ± 0.20

Korrelationskoeffizient: 0.9991



Aktivierungsdaten nach Eyring:

Enthalpie: 26.20 ± 0.43 kJ mol^{-1}

Entropie: -113.71 ± 1.75 J K^{-1} mol^{-1}

Korrelationskoeffizient: 0.9989

Tabelle 7.7 Reaktion von **1c**-BF_4 mit 2-(Trimethylsiloxy)-5,6-dihydro-4*H*-pyran (**14**) (CH_2Cl_2, λ = 640 nm, 20 °C).

Nr.	$[E]_0$/ mol L^{-1}	$[Nu]_0$/ mol L^{-1}	Umsatz/ %	k/ L mol^{-1} s^{-1}
LO060700.PA6	1.90×10^{-5}	3.88×10^{-4}	86.4	3.47×10^{1}
LO060700.PA2	1.90×10^{-5}	7.76×10^{-4}	81.8	3.46×10^{1}
LO060700.PA3	2.02×10^{-5}	1.24×10^{-3}	89.3	3.48×10^{1}
LO070700.PA1	2.08×10^{-5}	1.32×10^{-3}	83.4	3.59×10^{1}
LO070700.PA2	1.82×10^{-5}	1.78×10^{-3}	78.2	3.62×10^{1}

Mittelwert: k_2 (20 °C) = $(3.53 \pm 0.077) \times 10^{1}$ L mol^{-1} s^{-1}.

Tabelle 7.8 Reaktion von **1c**-BF_4 mit Methallyltributylstannan (**16**) (CH_2Cl_2, λ = 640 nm, 20 °C).

Nr.	$[E]_0$/ mol L^{-1}	$[Nu]_0$/ mol L^{-1}	Umsatz/ %	k/ L mol^{-1} s^{-1}
LO290290.PA0	1.73×10^{-5}	1.06×10^{-3}	85.2	8.16×10^{-2}
LO290290.PA1	1.85×10^{-5}	1.51×10^{-3}	87.3	8.37×10^{-2}
LO160290.PA0	1.83×10^{-5}	1.73×10^{-3}	68.2	8.16×10^{-2}
LO210290.PA0	1.65×10^{-5}	3.42×10^{-3}	89.0	8.17×10^{-2}

Mittelwert: k_2 (20 °C) = $(8.21 \pm 0.10) \times 10^{-2}$ L mol^{-1} s^{-1}.

Tabelle 7.9 Reaktion von **1c**-BF_4 mit Tributylphosphit (**27**) (CH_2Cl_2, λ = 640 nm, 20 °C).

Nr.	$[E]_0$/ mol L^{-1}	$[Nu]_0$/ mol L^{-1}	Umsatz/ %	k/ L mol^{-1} s^{-1}
LO180290.PA4	1.72×10^{-5}	1.91×10^{-4}	88.5	1.33×10^{1}
LO180290.PA2	1.63×10^{-5}	4.28×10^{-4}	89.5	1.33×10^{1}
LO180290.PA3	1.52×10^{-5}	7.18×10^{-4}	91.4	1.32×10^{1}
LO180290.PA0	1.55×10^{-5}	1.22×10^{-3}	90.7	1.34×10^{1}
LO180290.PA1	1.57×10^{-5}	2.05×10^{-3}	84.5	1.31×10^{1}

Mittelwert: k_2 (20 °C) = $(1.33 \pm 0.012) \times 10^{1}$ L mol^{-1} s^{-1}.

Tabelle 7.10 Reaktion von **1c**-BF_4 mit Danishefskys-Dien (**15**) (CH_2Cl_2, λ = 640 nm, 20 °C).

Nr.	$[E]_0$/ mol L^{-1}	$[Nu]_0$/ mol L^{-1}	Umsatz/ %	k/ L mol^{-1} s^{-1}
LO220290.PA3	2.30×10^{-5}	5.50×10^{-4}	63.9	6.56×10^{-1}
LO230290.PA5	1.90×10^{-5}	6.58×10^{-4}	65.3	6.49×10^{-1}
LO220290.PA0	2.12×10^{-5}	1.27×10^{-3}	78.2	6.61×10^{-1}
LO230290.PA4	1.95×10^{-5}	1.35×10^{-3}	85.5	6.59×10^{-1}
LO220290.PA1	1.86×10^{-5}	2.22×10^{-3}	86.5	6.73×10^{-1}
LO220290.PA2	1.99×10^{-5}	2.97×10^{-3}	90.5	6.75×10^{-1}
LO240290.PA0	1.83×10^{-5}	7.31×10^{-3}	73.2	6.33×10^{-1}

Mittelwert: k_2 (20 °C) = $(6.58 \pm 0.15) \times 10^{-1}$ L mol^{-1} s^{-1}.

Tabelle 7.11 Reaktion von **1c**-BF_4 mit 1-(Trimethylsiloxy)cyclopenten (**17**) (CH_2Cl_2, λ = 630 nm, 20 °C).

Nr.	$[E]_0$/ mol L^{-1}	$[Nu]_0$/ mol L^{-1}	Umsatz/ %	k/ L mol^{-1} s^{-1}
LO100800.PA0	5.90×10^{-5}	4.52×10^{-3}	96.4	9.19×10^{-3}
LO160800.PA0	4.03×10^{-5}	5.40×10^{-3}	93.0	9.48×10^{-3}
LO090800.PA0	6.55×10^{-5}	1.25×10^{-2}	92.1	9.65×10^{-3}

Mittelwert: k_2 (20 °C) = $(9.44 \pm 0.23) \times 10^{-3}$ L mol^{-1} s^{-1}.

7.4.3 Reaktionen von 2f

Tabelle 7.12 Reaktion von **2f** mit dem Kaliumsalz des Diethylmalonats (**3b**-K) (DMSO, λ = 530 nm, 20 °C).

Nr.	$[E]_0$/ mol L^{-1}	$[Nu]_0$/ mol L^{-1}	[18-Krone-6]/ mol L^{-1}	k/ L mol^{-1} s^{-1}
LO07030107	2.92×10^{-5}	4.17×10^{-4}	4.79×10^{-4}	3.08×10^{4}
LO07030104	2.92×10^{-5}	8.33×10^{-4}	9.58×10^{-4}	3.00×10^{4}
LO07030103	2.92×10^{-5}	1.25×10^{-3}	1.44×10^{-3}	2.94×10^{4}
LO07030102	2.92×10^{-5}	1.67×10^{-3}	1.92×10^{-3}	2.91×10^{4}
LO07030106	2.92×10^{-5}	2.08×10^{-3}	2.40×10^{-3}	2.85×10^{4}

Mittelwert: k_2 (20 °C) = (2.96 ± 0.08) × 10^4 L mol^{-1} s^{-1}.

Tabelle 7.13 Reaktion von **2f** mit dem Kaliumsalz des Cyanessigsäureethylesters (**3c**-K) (DMSO, λ = 530 nm, 20 °C).

Nr.	$[E]_0$/ mol L^{-1}	$[Nu]_0$/ mol L^{-1}	[18-Krone-6]/ mol L^{-1}	k/ L mol^{-1} s^{-1}
LO09030105	2.92×10^{-5}	4.03×10^{-4}	4.31×10^{-4}	1.47×10^{4}
LO09030104	2.92×10^{-5}	8.06×10^{-4}	8.61×10^{-4}	1.49×10^{4}
LO09030103	2.92×10^{-5}	1.21×10^{-3}	1.29×10^{-3}	1.50×10^{4}
LO09030102	2.92×10^{-5}	1.61×10^{-3}	1.72×10^{-3}	1.49×10^{4}
LO09030101	2.92×10^{-5}	2.01×10^{-3}	2.15×10^{-3}	1.49×10^{4}

Mittelwert: k_2 (20 °C) = (1.49 ± 0.01) × 10^4 L mol^{-1} s^{-1}.

Tabelle 7.14 Reaktion von **2f** mit dem Kaliumsalz des Malonsäuredinitrils (**3d**-K) (DMSO, λ = 530 nm, 20 °C).

Nr.	$[E]_0$/ mol L^{-1}	$[Nu]_0$/ mol L^{-1}	[18-Krone-6]/ mol L^{-1}	k/ L mol^{-1} s^{-1}
LO10030105	2.92×10^{-5}	4.38×10^{-4}	4.61×10^{-4}	1.14×10^{4}
LO10030104	2.92×10^{-5}	8.76×10^{-4}	9.22×10^{-4}	1.14×10^{4}
LO10030103	2.92×10^{-5}	1.31×10^{-3}	1.38×10^{-3}	1.13×10^{4}
LO10030102	2.92×10^{-5}	1.75×10^{-3}	1.84×10^{-3}	1.15×10^{4}
LO10030101	2.92×10^{-5}	2.19×10^{-3}	2.31×10^{-3}	1.15×10^{4}

Mittelwert: k_2 (20 °C) = (1.14 ± 0.01) × 10^4 L mol^{-1} s^{-1}.

Tabelle 7.15 Reaktion von **2f** mit dem Kaliumsalz des Acetessigsäureethylesters (**3e**-K) (DMSO, λ = 530 nm, 20 °C).

Nr.	$[E]_0$/ mol L^{-1}	$[Nu]_0$/ mol L^{-1}	[18-Krone-6]/ mol L^{-1}	k/ L mol^{-1} s^{-1}
LO08030105	2.92×10^{-5}	4.39×10^{-4}	4.95×10^{-4}	5.47×10^{3}
LO08030104	2.92×10^{-5}	7.02×10^{-4}	7.92×10^{-4}	5.48×10^{3}
LO08030103	2.92×10^{-5}	1.05×10^{-3}	1.19×10^{-3}	5.49×10^{3}
LO08030102	2.92×10^{-5}	1.40×10^{-3}	1.58×10^{-3}	5.50×10^{3}
LO08030101	2.92×10^{-5}	1.76×10^{-3}	1.98×10^{-3}	5.46×10^{3}

Mittelwert: k_2 (20 °C) = (5.48 ± 0.02) × 10^3 L mol^{-1} s^{-1}.

Tabelle 7.16 Reaktion von **2f** mit dem Kaliumsalz des Acetylacetons (**3f**-K) (DMSO, λ = 530 nm, 20 °C).

Nr.	$[E]_0$/ mol L^{-1}	$[Nu]_0$/ mol L^{-1}	[18-Krone-6]/ mol L^{-1}	k/ L mol^{-1} s^{-1}
LO11030105	2.92×10^{-5}	4.00×10^{-4}	4.36×10^{-4}	1.30×10^{3}
LO11030104	2.92×10^{-5}	7.99×10^{-4}	8.73×10^{-4}	1.28×10^{3}
LO11030103	2.92×10^{-5}	1.20×10^{-3}	1.31×10^{-3}	1.30×10^{3}
LO11030102	2.92×10^{-5}	1.60×10^{-3}	1.75×10^{-3}	1.30×10^{3}
LO11030101	2.92×10^{-5}	2.00×10^{-3}	2.18×10^{-3}	1.31×10^{3}

Mittelwert: k_2 (20 °C) = (1.30 ± 0.01) × 10^3 L mol^{-1} s^{-1}.

Tabelle 7.17 Reaktion von **2f** (nur ca. 70 %ig laut ^{1}H-NMR-Spektrum) mit dem Kaliumsalz des Acetylacetons (**3f**-K) ohne Zusatz von 18-Krone-6 (DMSO, λ = 530 nm, 20 °C).

Nr.	$[E]_0$/ mol L^{-1}	$[Nu]_0$/ mol L^{-1}	k/ L mol^{-1} s^{-1}
LO11010115_533	3.06×10^{-5}	3.42×10^{-4}	1.29×10^{3}
LO11010116_533	3.06×10^{-5}	1.03×10^{-3}	1.30×10^{3}
LO11010117_533	3.06×10^{-5}	1.71×10^{-3}	1.29×10^{3}

Mittelwert: k_2 (20 °C) = (1.29 ± 0.01) × 10^3 L mol^{-1} s^{-1}.

Tabelle 7.18 Reaktion von **2f** mit dem Kaliumsalz des Dimedons (**3g**-K) (DMSO, λ = 530 nm, 20 °C).

Nr.	$[E]_0$/ mol L^{-1}	$[Nu]_0$/ mol L^{-1}	[18-Krone-6]/ mol L^{-1}	k/ L mol^{-1} s^{-1}
LO13030106	2.92×10^{-5}	5.83×10^{-4}	6.17×10^{-4}	1.19×10^{2}
LO13030105	2.92×10^{-5}	1.17×10^{-3}	1.23×10^{-3}	1.20×10^{2}
LO13030101	2.92×10^{-5}	2.33×10^{-3}	2.47×10^{-3}	1.23×10^{2}
LO13030103	2.92×10^{-5}	3.50×10^{-3}	3.70×10^{-3}	1.25×10^{2}
LO13030102	2.92×10^{-5}	4.67×10^{-3}	4.93×10^{-3}	1.27×10^{2}
LO13030104	2.92×10^{-5}	5.83×10^{-3}	6.17×10^{-3}	1.26×10^{2}

Mittelwert: k_2 (20 °C) = (1.23 ± 0.03) × 10^2 L mol^{-1} s^{-1}.

Tabelle 7.19 Reaktion von **2f** mit dem Kaliumsalz der Meldrumsäure (**3h**-K) (DMSO, λ = 530 nm, 20 °C).

Nr.	$[E]_0$/ mol L^{-1}	$[Nu]_0$/ mol L^{-1}	[18-Krone-6]/ mol L^{-1}	k/ L mol^{-1} s^{-1}
LO15030107	7.64×10^{-5}	6.92×10^{-4}	7.75×10^{-4}	3.06
LO15030104	7.57×10^{-5}	1.37×10^{-3}	1.53×10^{-3}	3.13
LO15030102	7.59×10^{-5}	2.07×10^{-3}	2.32×10^{-3}	3.16
LO15030105	7.32×10^{-5}	2.65×10^{-3}	2.97×10^{-3}	3.03
LO15030103	7.39×10^{-5}	3.35×10^{-3}	3.75×10^{-3}	3.04

Mittelwert: k_2 (20 °C) = (3.08 ± 0.05) L mol^{-1} s^{-1}.

7.4.4 Reaktionen von 2g

Tabelle 7.20 Reaktion von **2g** mit dem Kaliumsalz der Meldrumsäure (**3h**-K) ohne Zusatz von 18-Krone-6, Auswertung bei 423 nm und 470 nm (DMSO, 20 °C).

Nr.	$[E]_0$/ mol L^{-1}	$[Nu]_0$/ mol L^{-1}	Umsatz/ %	k (423 nm)/ L mol^{-1} s^{-1}	k (470 nm)/ L mol^{-1} s^{-1}
LO02120005	2.98×10^{-5}	3.25×10^{-4}	80.4	2.57×10^{1}	-
LO17110006	5.22×10^{-5}	5.93×10^{-4}	77.8	2.32×10^{1}	2.19×10^{1}
LO02120003	2.90×10^{-5}	6.33×10^{-4}	82.5	2.41×10^{1}	2.42×10^{1}
LO02120004	3.01×10^{-5}	9.84×10^{-4}	83.9	2.31×10^{1}	2.30×10^{1}
LO17110005	5.37×10^{-5}	1.21×10^{-3}	80.3	2.44×10^{1}	2.46×10^{1}
LO02120002	2.91×10^{-5}	1.27×10^{-3}	81.2	2.49×10^{1}	2.49×10^{1}

Mittelwert bei 423 nm: k_2 (20 °C) = $(2.42 \pm 0.09) \times 10^{1}$ L mol^{-1} s^{-1}.

Mittelwert bei 470 nm: k_2 (20 °C) = $(2.37 \pm 0.11) \times 10^{1}$ L mol^{-1} s^{-1}.

Tabelle 7.21 Reaktion von **2g** mit dem Kaliumsalz der Meldrumsäure (**3h**-K), Auswertung bei 423 nm und 470 nm (DMSO, 20 °C).

Nr.	$[E]_0$/ mol L^{-1}	$[Nu]_0$/ mol L^{-1}	[18-Krone-6]/ mol L^{-1}	Umsatz/ %	k (423 nm)/ L mol^{-1} s^{-1}	k (470 nm)/ L mol^{-1} s^{-1}
LO09040104	4.30×10^{-5}	4.80×10^{-4}	5.05×10^{-4}	80.9	2.38×10^{1}	2.37×10^{1}
LO09040105	4.12×10^{-5}	6.89×10^{-4}	7.26×10^{-4}	81.3	2.39×10^{1}	2.41×10^{1}
LO09040101	4.08×10^{-5}	9.09×10^{-4}	9.58×10^{-4}	84.3	2.28×10^{1}	2.09×10^{1}
LO09040106	4.12×10^{-5}	1.38×10^{-3}	1.45×10^{-3}	79.3	2.36×10^{1}	2.38×10^{1}
LO09040103	4.26×10^{-5}	1.90×10^{-3}	2.00×10^{-3}	86.2	2.30×10^{1}	2.31×10^{1}

Mittelwert bei 423 nm: k_2 (20 °C) = $(2.34 \pm 0.04) \times 10^{1}$ L mol^{-1} s^{-1}.

Mittelwert bei 470 nm: k_2 (20 °C) = $(2.31 \pm 0.12) \times 10^{1}$ L mol^{-1} s^{-1}.

Tabelle 7.22 Reaktion von **2g** mit dem Kaliumsalz des Dimedons (**3g**-K), Auswertung bei 423 nm und 470 nm (DMSO, 20 °C).

Nr. (incl. Auswertungswellenlänge)	$[E]_0$/ mol L^{-1}	$[Nu]_0$/ mol L^{-1}	k/ L mol^{-1} s^{-1}
LO30110007_423	1.90×10^{-5}	1.98×10^{-4}	8.66×10^{2}
LO30110006_423	1.90×10^{-5}	3.96×10^{-4}	8.73×10^{2}
LO30110005_423	1.90×10^{-5}	5.95×10^{-4}	8.82×10^{2}
LO30110004_423	1.90×10^{-5}	7.93×10^{-4}	8.94×10^{2}
LO30110001_423	1.90×10^{-5}	9.91×10^{-4}	8.92×10^{2}
LO30110010_423	1.90×10^{-5}	1.98×10^{-3}	8.92×10^{2}
LO30110008_470	1.90×10^{-5}	1.98×10^{-4}	8.71×10^{2}
LO30110003_470	1.90×10^{-5}	7.93×10^{-4}	9.03×10^{2}
LO30110002_470	1.90×10^{-5}	9.91×10^{-4}	8.97×10^{2}
LO30110009_470	1.90×10^{-5}	1.98×10^{-3}	9.24×10^{2}

Mittelwert bei 423 nm: k_2 (20 °C) = $(8.83 \pm 0.11) \times 10^2$ L mol^{-1} s^{-1}.

Mittelwert bei 470 nm: k_2 (20 °C) = $(8.99 \pm 0.19) \times 10^2$ L mol^{-1} s^{-1}.

Tabelle 7.23 Reaktion von **2g** mit dem Kaliumsalz des Malonsäuredinitrils (**3d**-K), Auswertung bei 423 nm und 470 nm (DMSO, 20 °C).

Nr. (incl. Auswertungswellenlänge)	$[E]_0$/ mol L^{-1}	$[Nu]_0$/ mol L^{-1}	k/ L mol^{-1} s^{-1}
LO06120009_423	1.90×10^{-5}	2.28×10^{-4}	6.73×10^{4}
LO06120008_423	1.90×10^{-5}	4.56×10^{-4}	5.10×10^{4}
LO06120005_423	1.90×10^{-5}	6.84×10^{-4}	5.33×10^{4}
LO06120004_423	1.90×10^{-5}	9.13×10^{-4}	5.14×10^{4}
LO06120001_423	1.90×10^{-5}	1.14×10^{-3}	4.50×10^{4}
LO06120010_470	1.90×10^{-5}	2.28×10^{-4}	6.76×10^{4}
LO06120007_470	1.90×10^{-5}	4.56×10^{-4}	6.85×10^{4}
LO06120006_470	1.90×10^{-5}	6.84×10^{-4}	6.73×10^{4}
LO06120003_470	1.90×10^{-5}	9.13×10^{-4}	6.84×10^{4}
LO06120002_470	1.90×10^{-5}	1.14×10^{-3}	6.79×10^{4}

Mittelwert bei 423 nm: k_2 (20 °C) = $(5.36 \pm 0.74) \times 10^4$ L mol^{-1} s^{-1}.

Mittelwert bei 470 nm: k_2 (20 °C) = $(6.80 \pm 0.04) \times 10^4$ L mol^{-1} s^{-1}.

Tabelle 7.24 Reaktion von **2g** mit dem Kaliumsalz des Acetylacetons (**3f**-K), Auswertung bei 423 nm und 470 nm (DMSO, 20 °C).

Nr. (incl. Auswertungswellenlänge)	$[E]_0$/ mol L^{-1}	$[Nu]_0$/ mol L^{-1}	k/ L mol^{-1} s^{-1}
LO11010111_423	2.99×10^{-5}	3.42×10^{-4}	1.05×10^{4}
LO11010110_423	2.99×10^{-5}	6.84×10^{-4}	1.03×10^{4}
LO11010107_423	2.99×10^{-5}	1.03×10^{-3}	1.02×10^{4}
LO11010106_423	2.99×10^{-5}	1.37×10^{-3}	1.01×10^{4}
LO11010103_423	2.99×10^{-5}	1.71×10^{-3}	1.00×10^{4}
LO11010112_470	2.99×10^{-5}	3.42×10^{-4}	1.03×10^{4}
LO11010109_470	2.99×10^{-5}	6.84×10^{-4}	1.01×10^{4}
LO11010108_470	2.99×10^{-5}	1.03×10^{-3}	1.01×10^{4}
LO11010105_470	2.99×10^{-5}	1.37×10^{-3}	1.00×10^{4}
LO11010104_470	2.99×10^{-5}	1.71×10^{-3}	9.91×10^{3}

Mittelwert bei 423 nm: k_2 (20 °C) = $(1.02 \pm 0.02) \times 10^4$ L mol^{-1} s^{-1}.

Mittelwert bei 470 nm: k_2 (20 °C) = $(1.01 \pm 0.01) \times 10^4$ L mol^{-1} s^{-1}.

Tabelle 7.25 Reaktion von **2g** mit dem Kaliumsalz des Cyanessigsäureethylesters (**3c**-K), Auswertung bei 423 nm und 470 nm (DMSO, 20 °C).

Nr. (incl. Auswertungswellenlänge)	$[E]_0$/ mol L^{-1}	$[Nu]_0$/ mol L^{-1}	k/ L mol^{-1} s^{-1}
LO01120003_423	1.90×10^{-5}	8.24×10^{-4}	9.97×10^{4}
LO01120002_423	1.90×10^{-5}	1.03×10^{-3}	1.03×10^{5}
LO01120007_470	1.90×10^{-5}	2.06×10^{-4}	1.05×10^{5}
LO01120006_470	1.90×10^{-5}	4.12×10^{-4}	1.03×10^{5}
LO01120005_470	1.90×10^{-5}	6.18×10^{-4}	1.05×10^{5}
LO01120004_470	1.90×10^{-5}	8.24×10^{-4}	1.05×10^{5}
LO01120001_470	1.90×10^{-5}	1.03×10^{-3}	1.05×10^{5}

Mittelwert bei 423 nm: k_2 (20 °C) = $(1.01 \pm 0.01) \times 10^5$ L mol^{-1} s^{-1}.

Mittelwert bei 470 nm: k_2 (20 °C) = $(1.05 \pm 0.01) \times 10^5$ L mol^{-1} s^{-1}.

Tabelle 7.26 Reaktion von **2g** mit dem Kaliumsalz des Acetessigsäureethylesters (**3e**-K), Auswertung bei 423 nm und 470 nm (DMSO, 20 °C).

Nr. (incl. Auswertungswellenlänge)	$[E]_0$/ mol L^{-1}	$[Nu]_0$/ mol L^{-1}	k/ L mol^{-1} s^{-1}
LO03010109_423	2.53×10^{-5}	2.88×10^{-4}	4.38×10^{4}
LO03010108_423	2.53×10^{-5}	5.75×10^{-4}	4.39×10^{4}
LO03010105_423	2.53×10^{-5}	8.63×10^{-4}	4.45×10^{4}
LO03010104_423	2.53×10^{-5}	1.15×10^{-3}	4.40×10^{4}
LO03010101_423	2.53×10^{-5}	1.44×10^{-3}	4.33×10^{4}
LO03010110_470	2.53×10^{-5}	2.88×10^{-4}	4.43×10^{4}
LO03010107_470	2.53×10^{-5}	5.75×10^{-4}	4.53×10^{4}
LO03010106_470	2.53×10^{-5}	8.63×10^{-4}	4.51×10^{4}
LO03010103_470	2.53×10^{-5}	1.15×10^{-3}	4.46×10^{4}
LO03010102_470	2.53×10^{-5}	1.44×10^{-3}	4.36×10^{4}

Mittelwert bei 423 nm: k_2 (20 °C) = $(4.39 \pm 0.04) \times 10^4$ L mol^{-1} s^{-1}.

Mittelwert bei 470 nm: k_2 (20 °C) = $(4.46 \pm 0.06) \times 10^4$ L mol^{-1} s^{-1}.

Tabelle 7.27 Reaktion von **2g** mit dem Kaliumsalz des Malonsäurediethylesters (**3b**-K), Auswertung bei 423 nm und 470 nm (DMSO, 20 °C).

Nr. (incl. Auswertungswellenlänge)	$[E]_0$/ mol L^{-1}	$[Nu]_0$/ mol L^{-1}	k/ L mol^{-1} s^{-1}
LO05120009_423	1.27×10^{-5}	1.27×10^{-4}	2.48×10^{5}
LO05120008_423	1.27×10^{-5}	2.54×10^{-4}	2.40×10^{5}
LO05120005_423	1.27×10^{-5}	3.81×10^{-4}	2.62×10^{5}
LO05120004_423	1.27×10^{-5}	5.08×10^{-4}	2.80×10^{5}
LO05120001_423	1.27×10^{-5}	6.36×10^{-4}	2.70×10^{5}
LO05120010_470	1.27×10^{-5}	1.27×10^{-4}	2.47×10^{5}
LO05120007_470	1.27×10^{-5}	2.54×10^{-4}	2.43×10^{5}
LO05120006_470	1.27×10^{-5}	3.81×10^{-4}	2.63×10^{5}
LO05120003_470	1.27×10^{-5}	5.08×10^{-4}	2.72×10^{5}
LO05120002_470	1.27×10^{-5}	6.36×10^{-4}	2.68×10^{5}

Mittelwert bei 423 nm: k_2 (20 °C) = $(2.60 \pm 0.15) \times 10^5$ L mol^{-1} s^{-1}.

Mittelwert bei 470 nm: k_2 (20 °C) = $(2.59 \pm 0.11) \times 10^5$ L mol^{-1} s^{-1}.

Tabelle 7.28 Reaktion von **2g** mit 1-(*N*-Piperidino)cyclohexen (**47**) (CH_2Cl_2, λ = 414 nm, 20 °C).

Nr.	$[E]_0$/ mol L^{-1}	$[Nu]_0$/ mol L^{-1}	Umsatz/ %	*k*/ L mol^{-1} s^{-1}
LO05010102	4.23×10^{-5}	8.70×10^{-4}	90.6	2.69
LO05010101	4.32×10^{-5}	1.77×10^{-3}	90.4	2.70
LO05010105	3.86×10^{-5}	2.38×10^{-3}	90.5	2.81
LO05010104	4.63×10^{-5}	3.81×10^{-3}	88.8	2.80
LO05010103	4.41×10^{-5}	4.53×10^{-3}	91.0	2.76

Mittelwert bei 414 nm: k_2 (20 °C) = (2.75 ± 0.05) L mol^{-1} s^{-1}.

Tabelle 7.29 Reaktion von **2g** mit 1-(*N*-Piperidino)cyclohexen (**47**) (DMSO, λ = 414 nm, 20 °C).

Nr.	$[E]_0$/ mol L^{-1}	$[Nu]_0$/ mol L^{-1}	Umsatz/ %	*k*/ L mol^{-1} s^{-1}
LO02020106	4.90×10^{-5}	1.77×10^{-3}	80.7	20.89
LO02020101	5.13×10^{-5}	1.85×10^{-3}	86.4	19.92
LO02020105	4.77×10^{-5}	2.59×10^{-3}	84.2	22.41
LO02020102	5.25×10^{-5}	3.79×10^{-3}	87.2	21.04

Mittelwert bei 414 nm: k_2 (20 °C) = (2.11 ± 0.09) × 10^1 L mol^{-1} s^{-1}.

Tabelle 7.30 Reaktion von **2g** mit 1-(*N*-Piperidino)cyclopenten (**48**) (CH_2Cl_2, λ = 414 nm, 20°C).

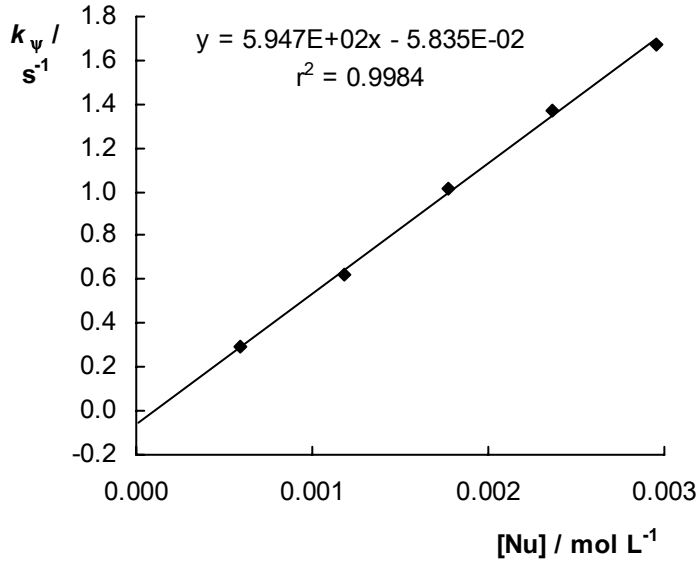
Nr.	$[E]_0$/ mol L^{-1}	$[Nu]_0$/ mol L^{-1}	*k*/ L mol^{-1} s^{-1}
LO16020105	2.97×10^{-5}	1.05×10^{-3}	5.97×10^1
LO16020104	2.97×10^{-5}	2.09×10^{-3}	6.09×10^1
LO16020103	2.97×10^{-5}	3.14×10^{-3}	6.04×10^1
LO16020102	2.97×10^{-5}	4.18×10^{-3}	6.02×10^1
LO16020101	2.97×10^{-5}	5.23×10^{-3}	5.99×10^1

Mittelwert bei 414 nm: k_2 (20 °C) = (6.02 ± 0.05) × 10^1 L mol^{-1} s^{-1}.

Tabelle 7.31 Reaktion von **2g** mit 1-(*N*-Piperidino)cyclopenten (**48**) (DMSO, λ = 414 nm, 20°C).

Nr.	$[E]_0$/ mol L^{-1}	$[Nu]_0$/ mol L^{-1}	k_ψ[a]/ s^{-1}
LO06020113	3.13×10^{-5}	5.90×10^{-4}	0.29
LO06020111	3.13×10^{-5}	1.18×10^{-3}	0.63
LO06020114	3.13×10^{-5}	1.77×10^{-3}	1.02
LO06020112	3.13×10^{-5}	2.36×10^{-3}	1.37
LO06020110	3.13×10^{-5}	2.95×10^{-3}	1.67

[a] Geschwindigkeitskonstante aus der grafischen Auftragung von k_ψ gegen c_{Nu} bestimmt, da diese Gerade nicht genau durch den Nullpunkt geht, was auf die Zerstörung eines Teils des Enamins hinweist.



k_2(20 °C) = 5.95×10^2 L mol^{-1} s^{-1}

r^2 = 0.9984

7.4.5 Reaktionen von 2h

Tabelle 7.32 Reaktion von **2h** mit dem Kaliumsalz der Meldrumsäure (**3h**-K) (DMSO, λ = 441 nm, 20 °C).

Nr.	$[E]_0$/ mol L^{-1}	$[Nu]_0$/ mol L^{-1}	[18-Krone-6]/ mol L^{-1}	k/ L mol^{-1} s^{-1}
LO01060000	8.11×10^{6}	8.14×10^{-5}	8.33×10^{-5}	3.63×10^{4}
LO01060001	8.11×10^{6}	1.63×10^{-4}	1.67×10^{-4}	3.53×10^{4}
LO01060002	8.11×10^{6}	2.44×10^{-4}	2.50×10^{-4}	3.42×10^{4}
LO01060003	8.11×10^{6}	3.26×10^{-4}	3.33×10^{-4}	3.44×10^{4}

Mittelwert: k_2 (20 °C) = $(3.50 \pm 0.08) \times 10^{4}$ L mol^{-1} s^{-1}.

Tabelle 7.33 Reaktion von **2h** mit dem Kaliumsalz des Dimedons (**3g**-K) (DMSO, λ = 441 nm, 20 °C).

Nr.	$[E]_0$/ mol L^{-1}	$[Nu]_0$/ mol L^{-1}	[18-Krone-6]/ mol L^{-1}	k/ L mol^{-1} s^{-1}
LO01060007	8.11×10^{6}	4.97×10^{-5}	5.30×10^{-5}	5.12×10^{5}
LO01060004	8.11×10^{6}	8.28×10^{-5}	8.82×10^{-5}	5.84×10^{5}
LO01060005	8.11×10^{6}	1.32×10^{-4}	1.41×10^{-4}	6.17×10^{5}
LO01060006	8.11×10^{6}	1.99×10^{-4}	2.11×10^{-4}	6.26×10^{5}

Mittelwert: k_2 (20 °C) = $(5.85 \pm 0.45) \times 10^{5}$ L mol^{-1} s^{-1}.

Tabelle 7.34 Reaktion von **2h** mit dem Kaliumsalz des Acetylacetons (**3f**-K) (DMSO, λ = 441 nm, 20 °C).

Nr.	$[E]_0$/ mol L^{-1}	$[Nu]_0$/ mol L^{-1}	k/ L mol^{-1} s^{-1}
LO18010104	7.13×10^{-6}	4.84×10^{-5}	3.96×10^{6}
LO18010101	7.13×10^{-6}	8.07×10^{-5}	3.67×10^{6}
LO18010103	7.13×10^{-6}	1.21×10^{-4}	4.78×10^{6}
LO18010102	7.13×10^{-6}	1.61×10^{-4}	4.60×10^{6}

Mittelwert: k_2 (20 °C) = $(4.25 \pm 0.45) \times 10^{6}$ L mol^{-1} s^{-1}.

Tabelle 7.35 Reaktion von **2h** mit 1-(*N*-Piperidino)cyclopenten (**48**) (CH_2Cl_2, λ = 441 nm, 20°C).

Nr.	$[E]_0$/ mol L^{-1}	$[Nu]_0$/ mol L^{-1}	*k*/ L mol^{-1} s^{-1}
LO17020105	3.20×10^{-5}	5.23×10^{-4}	4.09×10^{4}
LO17020104	3.20×10^{-5}	1.05×10^{-3}	4.18×10^{4}
LO17020103	3.20×10^{-5}	1.57×10^{-3}	4.11×10^{4}
LO17020102	3.20×10^{-5}	2.09×10^{-3}	4.13×10^{4}
LO17020101	3.20×10^{-5}	2.61×10^{-3}	4.11×10^{4}

Mittelwert: k_2 (20 °C) = $(4.13 \pm 0.028) \times 10^4$ L mol^{-1} s^{-1}.

Tabelle 7.36 Reaktion von **2h** mit 1-(*N*-Piperidino)cyclopenten (**48**) (DMSO, λ = 441 nm, 20°C).

Nr.	$[E]_0$/ mol L^{-1}	$[Nu]_0$/ mol L^{-1}	*k*/ L mol^{-1} s^{-1}
LO18020106	1.15×10^{-5}	1.76×10^{-4}	2.82×10^{5}
LO18020105	1.15×10^{-5}	3.52×10^{-4}	2.79×10^{5}
LO18020104	1.15×10^{-5}	7.05×10^{-4}	2.67×10^{5}
LO18020103	1.15×10^{-5}	1.06×10^{-3}	2.58×10^{5}
LO18020102	1.15×10^{-5}	1.41×10^{-3}	2.55×10^{5}
LO18020101	1.15×10^{-5}	1.76×10^{-3}	2.48×10^{5}

Mittelwert: k_2 (20 °C) = $(2.65 \pm 0.12) \times 10^5$ L mol^{-1} s^{-1}.

Tabelle 7.37 Reaktion von **2h** mit 1-(*N*-Piperidino)cylclohexen (**47**) (CH_2Cl_2, λ = 441 nm, 20°C).

Nr.	$[E]_0$/ mol L^{-1}	$[Nu]_0$/ mol L^{-1}	*k*/ L mol^{-1} s^{-1}
LO01030105	2.94×10^{-5}	5.21×10^{-4}	2.42×10^{3}
LO01030104	2.94×10^{-5}	1.04×10^{-3}	2.43×10^{3}
LO01030103	2.94×10^{-5}	1.56×10^{-3}	2.43×10^{3}
LO01030102	2.94×10^{-5}	2.08×10^{-3}	2.46×10^{3}
LO01030101	2.94×10^{-5}	2.60×10^{-3}	2.49×10^{3}

Mittelwert: k_2 (20 °C) = $(2.45 \pm 0.02) \times 10^3$ L mol^{-1} s^{-1}.

Tabelle 7.38 Reaktion von **2h** mit 1-(*N*-Piperidino)cylclohexen (**47**) (DMSO, λ = 441 nm, 20°C).

Nr.	$[E]_0$/ mol L^{-1}	$[Nu]_0$/ mol L^{-1}	k/ L mol^{-1} s^{-1}
LO14030106	3.07×10^{-5}	2.53×10^{-4}	1.63×10^{4}
LO14030104	3.07×10^{-5}	5.06×10^{-4}	1.65×10^{4}
LO14030103	3.07×10^{-5}	7.59×10^{-4}	1.66×10^{4}
LO14030102	3.07×10^{-5}	1.01×10^{-3}	1.70×10^{4}
LO14030101	3.07×10^{-5}	1.27×10^{-3}	1.69×10^{4}

Mittelwert: k_2 (20 °C) = (1.67 ± 0.03) × 10^4 L mol^{-1} s^{-1}.

7.5 Darstellung der phosphorylstabilisierten Carbanionen und Wittig-Ylide

Cyanomethylentriphenylphosphoran (**57c**)

(BJH014)

In Analogie zu einer Vorschrift von M. Mauduit et al.[108] aus Cyanomethyltriphenylphosphoniumchlorid (**61**) und verdünnter Natronlauge in 41 %iger Ausbeute (Lit.: 72 %) nach Umkristallisation aus wasserfreiem Essigsäureethylester (ansonsten kommt es zur Zersetzung zu Triphenylphosphinoxid) in Form eines farblosen Feststoffes.

^{1}H-NMR (200 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.60 (s, 1 H, C*H*-CN), 7.45–7.69 (m, 15 H, ar. C*H*).

^{31}P-NMR (80.9 MHz, $CDCl_3$): δ = 24.2 (s).

Synthese des Kaliumsalzes von Phosphonoessigsäuretriethylester (**58a**-K)

(rlo 4, nhr 39)

1.48 g (37.9 mmol) elementares Kalium wird unter einer Stickstoffatmosphäre in 25 mL wasserfreiem Ethanol gelöst. Anschließend werden 8.91 g (39.7 mmol) Phosphonoessigsäuretriethylester (**58a**-H), gelöst in 10 mL wasserfreiem Ethanol und 10 mL wasserfreiem Toluol, zugetropft. Das Lösungsmittel wird i. Vak. bis zur Trockne abkondensiert, der Rückstand mit wasserfreiem Toluol aufgeschlämmt und anschließend unter Stickstoff abfiltriert. Der verbleibende Feststoff wird im Ölpumpenvakuum vorgetrocknet und dann mehrere Stunden

am Öldiffusionspumpenvakuum getrocknet. Es verbleiben 8.91 g (86 %) des Kaliumsalzes von Phosphonoessigsäuretriethylester (**58a**-K) als farbloses Pulver.

^{1}H-NMR (300 MHz, D_6-DMSO) Mischung aus *E*- und *Z*-Isomerem (9 : 1): δ = 1.03 (t, ^{3}J = 7.1 Hz, 3 H, CH_3), 1.12 (t, ^{3}J = 7.0 Hz, 6 H, CH_3), 1.81 (d, $^{2}J_{PH}$ = 15.5 Hz, 0.9 H, C*H* des *E*-Isomeren), 2.21 (d, $^{2}J_{PH}$ = 15.3 Hz, 0.1 H, C*H* des *Z*-Isomeren), 3.67–3.78 (m, 6 H, CH_2).

^{13}C{^{1}H}-NMR (75.5 MHz, D_6-DMSO): δ = 15.62 (q, *C*H_3), 16.62 (q, d, $^{3}J_{PC}$ = 7.0 Hz, *C*H_3), 39.61 (d, d, $^{1}J_{PC}$ = 220.4 Hz, *C*H), 55.57 (t, d, $^{4}J_{PC}$ = 3.5 Hz, *C*H_2), 58.84 (t, d, $^{2}J_{PC}$ = 4.7 Hz, *C*H_2), 170.57 (s, d, $^{2}J_{PC}$ = 22.3 Hz, *C*OOEt).
Aufgrund der geringen Intensität sind die Signale des *E*-Isomeren im ^{13}C-NMR-Spektrum nicht sichtbar.
^{31}P-NMR (80.9 MHz, $CDCl_3$): δ = 37.74 (s, 0.1 P, *Z*-Isomer), 39.33 (s, 0.9 P, *E*-Isomer).

$C_8H_{16}KO_5P$:		C	H
	Berechnet:	36.63	6.14
	Gefunden:	36.16	6.36

Synthese von Diphenylphosphonigsäureethylester (**60**) analog zu Lit. [105]
(rlo-i-1)
Zu einer Mischung aus 5.75 g (125 mmol) absolutem EtOH und 12.65g Triethylamin (125 mmol) in 70 mL wasserfreiem Diethylether werden bei 20 °C unter Eiskühlung 22.10 g (100 mmol) frisch destilliertes Diphenylphosphinchlorid (**59**) gelöst in 35 mL Diethylether getropft. Nach beendeter Zugabe wird noch 10 min nachgerührt, vom ausgefallenen Niederschlag abfiltriert und der Niederschlag noch 2 × mit je 50 mL Diethylether nachgewaschen. Die vereinigten Filtrate werden im Vakuum vom Lösungsmittel befreit. Die anschließende Vakuumdestillation bei 1.2–1.4 × 10^{-2} mbar ergibt als Hauptfraktion bei 94–97 °C 12.6 g (55 mmol, 55 %) **60** als farblose Flüssigkeit.

Allgemeine Vorschrift für die Arbuzov Reaktion ausgehend von Diphenylphosphonigsäure-ethylester (**60**) analog zu Lit. [106]

Diphenylphosphonigsäureethylester (**60**) wird unter Stickstoffatmosphäre auf 100 °C erhitzt und 2 Äquivalente des Reaktionspartners zugetropft. Nach vollendeter Zugabe wird noch 1 Stunde bei 110–120 °C gerührt und nach dem Abkühlen aus wasserfreiem Toluol umkristallisiert.

(Diphenylphosphinoyl)essigsäureethylester (**58c**-H)

(rlo-i-18)

Ansatz:

16.0 g (69 mmol) Diphenylphosphonigsäureethylester (**60**).

17.0 g (138 mmol) Chloressigsäureethylester.

Ausbeute: 14.35g (72 %) (Diphenylphosphinoyl)essigsäureethylester (**58c**-H) in Form farbloser Nadeln

^{1}H-NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.03 (t, ^3J = 7.2 Hz, 3 H, OCH_2CH_3), 3.50 (d, $^2J_{PH}$ = 14.8 Hz, 2 H, PCH_2), 4.00 (q, ^3J = 7.2 Hz, 2 H, OCH_2CH_3), 7.45–7.58 (m, 6 H, Aryl-CH), 7.77–7.84 (m, 4 H, Aryl-CH). Das ^{1}H-NMR-Spektrum entspricht dem der Literatur.[106]

(Diphenylphosphinoyl)acetonitril (**58d**-H)

(rlo-i-6)

Ansatz:

15.6 g (68 mmol) Diphenylphosphonigsäureethylester (**60**).

10.2 g (136 mmol) Chloracetonitril.

Ausbeute: 12.6 g (77%) (Diphenylphosphinoyl)acetonitril (**58d**-H) in Form farbloser Nadeln.

^{1}H-NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ = 3.38 (d, $^2J_{PH}$ = 14.9 Hz, 2 H, CH_2), 7.51–7.66 (m, 6 H, Aryl-H), 7.80–7.87 (m, 4 H, Aryl-H). Das ^{1}H-NMR-Spektrum entspricht dem der Literatur.[184]

7.6 Umsetzungen mit Phosphor-Yliden und phosphorylstabilisierten Carbanionen

7.6.1 Vorschrift zur Umsetzung der Carbanionen mit Benzhydrylkationen

Zu einer Lösung des Kaliumsalzes der CH-aciden Verbindung in ca. 5 ml wasserfreiem DMSO tropft man bei Raumtemp. eine Lösung von ca. 1 mmol des Benzhydrylium-Tetrafluoroborates gelöst in ca. 3 ml wasserfreiem DMSO. Die Reaktionsmischung wird 10 min bei Raumtemp. gerührt und anschließend mit 30–50 ml Wasser versetzt. Der dabei entstehende fast farblose Niederschlag wird abfiltriert und ggf. zur Reinigung umkristallisiert oder säulenchromatografisch gereinigt.

7.6.2 Vorschrift zur Umsetzung der Carbanionen mit Chinonmethiden

1.10–5.30 mmol des Kaliumsalzes der CH-aciden Verbindung (welches z.T. in situ aus der CH-aziden Verbindung und Kalium-*tert*-butylat erzeugt wurde) werden unter einer Stickstoff-atmosphäre in 5–20 ml wasserfreiem DMSO oder CH_3CN gelöst. Nach Zutropfen einer Lösung von ca. 1 mmol des Chinonmethids in 5–10 ml wasserfreiem Dichlormethan wird die Reaktionsmischung bis zur Entfärbung des Chinonmethides bei Raumtemp. gerührt. Der Reaktionsansatz wird mit 30 ml Wasser versetzt, mit 2N HCl neutralisiert und 4 mal mit je 50 ml Diethylether oder Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten org. Phasen werden 3 mal mit je 50 ml Wasser gewaschen und nach Trocknen mit Magnesiumsulfat das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wird entweder durch Säulenchromatografie gereinigt oder aus einem geeigneten Lösungsmittel umkristallisiert.

7.6.3 Umsetzungen mit dem Carbanion des Phosphonoessigsäuretriethylesters (58a)

3-(3,5-Di-*tert*-butyl-4-hydroxyphenyl)-2-(diethoxyphosphoryl)-3-(2,3,6,7-tetrahydo-1*H*,5*H*-pyrido[3,2,1-ij]chinolin-9-yl)propansäureethylester (**65**)

(rlo-i-17)

Ansatz:

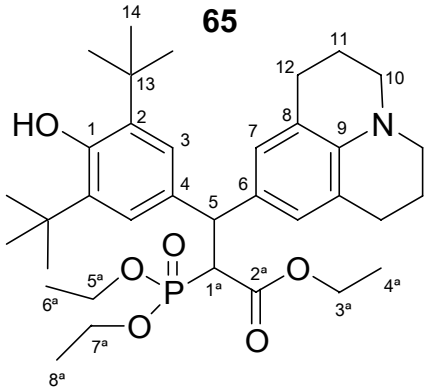
520 mg (1.98 mmol) Kaliumsalz von Phosphonoessigsäuretriethylester (**58a**-K) gelöst in 20 mL trockenem Acetonitril.

390 mg (1.00 mmol) Di-*tert*-butyl-4-(2,3,6,7-tetrahydro-1H,5H-pyrido[3,2,1-ij]chinolin-9-ylmethylen)cyclohexa-2,5-dienon (**2a**), gelöst in 10 ml wasserfreiem Dichlormethan.

200 mg (0.89 mmol) Phosphonigsäuretriethylester (**58a**-H).

Aufarbeitung: Säulenchromatografie an Kieselgel mit Hexan / EtOAc 1:1 als Laufmittel. Umfällen der 1. Säulenfraktion aus Pentan / CH_2Cl_2 ergibt 140 mg (23 %) des einen Diasteromers **65a** (rlo-17-1) als farblose Kristalle mit einem Smp. von 162–164 °C (Zers.). Die 2. Säulenfraktion kristallisiert nach Entfernen des Lösungsmittels und ergibt 123 mg (20 %) des anderen Diastereomeren **65b** (rlo-17-2) in Form farbloser Kristalle mit einem Smp. von 173–174 °C (Zers.).

rlo-17-1 (**65a**)**:**



^{1}H-NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.99–1.11 (m, 9 H, 4′-H, 6′-H, 8′-H), 1.40 (s, 18 H, 14-H), 1.86–1.94 (m, 4 H, 11-H), 2.68 (t, ^3J = 6.5 Hz, 4 H, 12-H), 3.02 (t, ^3J = 5.5 Hz, 4 H, 10-H), 3.37–3.48 (m, 1 H, 1 × 5′-H oder 7′-H), 3.70–4.05 (m, 6 H, 1′-H, 3′-H, 3 H von 5′-H und 7′-H), 4.35 (dd, $^3J_{PH}$ und $^3J_{HH}$ = 11.9 Hz und 11.3 Hz – Zuordnung unklar, 1 H, 5-H), 5.00 (s, 1 H, OH), 6.74, 7.20 (2s, 4 H, 3-H, 7-H).

^{13}C{^{1}H}-NMR (75.5 MHz, $CDCl_3$): δ = 13.80 (q, C-4′), 16.10, 16.18 (2q, d, $^3J_{PC}$ = 7.0 Hz, C-6′, C-8′, teilweise Überlappung der Signale), 22.18 (t, C-11), 27.61 (t, C-12), 30.27 (q, C-14), 34.27 (s, C-13), 49.93 (d, C-5), 50.00 (t, C-10), 53.02 (d, d, $^1J_{PC}$ = 131.2 Hz, C-1′), 60.90 (t, C-3′), 61.83, 62.01 (2t, d, $^2J_{PC}$ = 6.8 und 7.0 Hz, C-5′, C-7′), 121.38 (s, C-8), 124.90, 126.14 (2d, C-3, C-7), 129.96 (s, d, $^3J_{PC}$ = 18.2 Hz, C-4 oder C-6), 132.79 (s, C-4 oder C-6), 135.25 (s, C-2), 141.60 (s, C-9), 152.34 (s, C-1), 168.37 (s, d, $^2J_{PC}$ = 3.8 Hz, C-2′).

^{13}P-NMR (80.9 MHz, $CDCl_3$): δ = 23.39 (s).

MS (70 eV), m/z (%): 613 (15) [M^+], 475 (16), [M^+ - PO_3Et_2], 392 (15), 391 (73), 390 (100) [Ar_2CH^+], 389 (51), 388 (14), 375 (19), 374 (62), 372 (13), 358 (10), 332 (14), 197 (14), 179 (13), 123 (14).

rlo-17-2 (**65b**)**:**

^{1}H-NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.86 (t, ^3J = 7.1 Hz, 3 H, 4′-H), 1.07 (t, ^3J = 7.1 Hz, 3 H, 6′-H oder 8′-H), 1.18 (t, ^3J = 7.0 Hz, 3 H, 6′-H oder 8′-H), 1.38 (s, 18 H, 14-H), 1.87–1.95 (m, 4 H, 11-H), 2.69 (t, ^3J = 6.5 Hz, 4 H, 12-H), 3.03 (t, ^3J = 5.5 Hz, 4 H, 10-H), 3.44–3.57 (m, 1 H, 1 × 5′-H oder 7′-H), 3.77–4.00 (m, 6 H, 1′-H, 3′-H, 3 H von 5′-H und 7′-H), 4.37 (dd, $^3J_{HH}$ und $^3J_{PH}$ = 11.6 und 11.8 Hz – Zuordnung unklar, 1 H, 5-H), 4.96 (s, 1 H, OH), 6.82, 7.09 (2s, 4 H, 3-H, 7-H).

^{13}C{^{1}H}-NMR (75.5 MHz, $CDCl_3$): δ = 13.60 (q, C-4′), 16.03, 16.12 (2q, C-6′, C-8′), 22.21 (t, C-11), 27.67 (t, C-12), 30.22 (q, C-14), 34.21 (s, C-13), 49.93 (d, d, $^2J_{PC}$ = 2.6 Hz, C-5), 50.02 (t, C-10), 52.81 (d, d, $^1J_{PC}$ = 132.1 Hz, C-1′), 60.74 (t, C-3′), 62.05, 62.07 (2t, d, $^2J_{PC}$ = 6.5 und 6.8 Hz, C-5′, C-7′), 121.27 (s, C-8), 124.12, 126.66 (2d, C-3, C-7), 129.10 (s, d, $^3J_{PC}$ = 0.9 Hz, C-4 oder C-6), 133.52 (s, d, $^3J_{PC}$ = 17.6 Hz, C-4 oder C-6), 135.26 (s, C-2), 141.71 (s, C-9), 152.15 (s, C-1), 168.27 (s, d, $^2J_{PC}$ = 4.1 Hz, C-2′).

^{13}P-NMR (80.9 MHz, $CDCl_3$): δ = 23.44 (s).

MS (70 eV), m/z (%): 613 (5) [M^+], 475 (4), [M^+ - PO_3Et_2], 392 (26), 391 (100) [Ar_2CH^+], 390 (49), 389 (38), 388 (11), 375 (13), 374 (44), 372 (10), 332 (10), 197 (18), 179 (16), 151 (11), 123 (18).

$C_{35}H_{52}NO_6P$:		C	H	N
	Berechnet:	68.49	8.54	2.28
	Gefunden:	68.44	8.47	2.28

3-(3,5-Di-*tert*-butyl-4-hydroxyphenyl)-2-(diethoxyphosphoryl)-3-(4-methoxyphenyl)propansäureethylester (**67**)

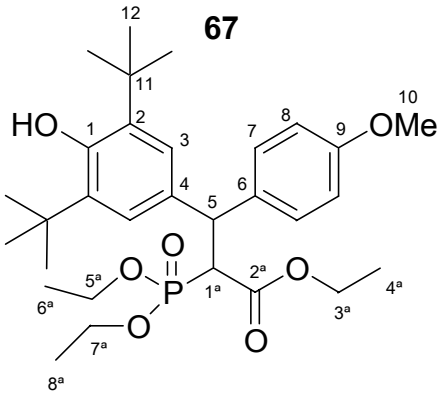
(rlo-i-11a)

Ansatz:

357.1 mg (1.36 mmol) Kaliumsalz von Phosphonoessigsäuretriethylester (**58a**-K) gelöst in 20 mL trockenem Acetonitril

297.1 mg (0.92 mmol) 2,6-Di-*tert*-butyl-4-(4-methoxybenzyliden)cyclohexa-2,5-dienon (**2c**), gelöst in 5 ml wasserfreiem Dichlormethan

Aufarbeitung: Nach mehreren vergeblichen Umkristallisationsversuchen wurden alle Edukte an der Büchi-Kugelrohrdestille bei 200 °C und 7×10^{-3} mbar entfernt. Es verblieben 348 mg (63 %) eines gelben Öls von **67**, welches noch geringe Verunreinigungen aufwies.



^{1}H-NMR (300 MHz, $CDCl_3$): Diastereomerengemisch (60 : 40) δ = 0.87–1.19 (m, 9 H, 4′-H, 6′-H, 8′-H), 1.38*, 1.40 (2s, 18 H, 12-H), 3.37–3.65 (m, 1 H, 1 × 5′-H oder 7′-H), 3.73, 3.75* (2s, 3 H, 10-H), 3.76–4.01 (m, 6 H, 1′-H, 3′-H, 3 H von 5′-H und 7′-H), 4.52–4.60 (m, 1 H, 5-H), 5.01*, 5.05 (2s, br., 1 H, OH), 6.77–6.83 (m, 2 H, 8-H), 7.09*, 7.19 (2s, 2 H, 3-H), 7.26–7.35 (m, 2 H, 7-H).
Die mit einem Stern * markierten Signale lassen sich dem Hauptdiastereomeren zuordnen.

^{13}C{^{1}H}-NMR (75.5 MHz, $CDCl_3$): δ = 13.65*, 13.79 (2q, C-4′), 16.09*, 16.17* (2q, C-6′, C-8′), 30.23* (q, C-12), 34.27* (s, C-11), 49.78*, 49.82 (2d, C-5), 52.42*, 52.82 (2d, d, $^{1}J_{PC}$ = 131.8* und 132.6 Hz, C-1′), 55.14, 55.19* (2q, C-10), 60.98*, 61.10 (2t, C-3′), 62.03, 62.19* (2t, d, $^{2}J_{PC}$ = 7.0 und 6.8* Hz, C-5′ oder C-7′), 62.08, 62.33* (2t, d, $^{2}J_{PC}$ = 6.8 und 7.0* Hz, C-5′ oder C-7′), 113.71*, 113.79 (2d, C-8), 124.03*, 124.94 (2d, C-7), 128.54, 129.29* (2d, C-3), 132.97*, 135.00 (2s, d, $^{3}J_{PC}$ = 17.3* und 18.2 Hz, C-4 oder C-6), 132.11, 134.22* (2s, d, $^{3}J_{PC}$ = 1.2 und 1.0* Hz, C-4 oder C-6), 135.49, 135.55* (2s, C-2), 152.34*, 152.51 (2s, C-1), 158.15, 158.32* (2s, C-9), 168.18, 168.24* (2s, d, $^{2}J_{PC}$ = 4.1 und 4.7* Hz, C-2′).
Die mit einem Stern * markierten Signale lassen sich dem Hauptdiastereomeren zuordnen. Die Signale der C-Atome 6′, 8′, 11 und 12 des Minderdiastereomeren werden von den Signalen des Hauptdiastereomeren verdeckt.

Im ^{13}C-NMR-Spektrum treten zusätzlich 3 Signale bei 36.27 (t), 42.30(t) und 193.37 (t) ppm auf, die keiner bekannten Verbindung zugeordnet werden können.

^{13}P-NMR (80.9 MHz, $CDCl_3$): δ = 22.94 (s, zufällige Überlappung der Diastereomere).

MS (70 eV), m/z (%): 549 (5), 548 (16) [M^+], 475 (10), 412 (8), 411 (39), 410 (100) [M^+ - PO_3Et_2], 395 (11), 365 (15), 338 (7), 326 (18), 325 (70), 324 (10), 323 (8), 310 (6), 309 (23), 293 (7), 281 (6), 267 (10).

3-(3,5-Di-*tert*-butyl-4-hydroxyphenyl)-2-(diethoxyphosphoryl)-3-(4-dimethylaminophenyl)-propansäureethylester (**66**)

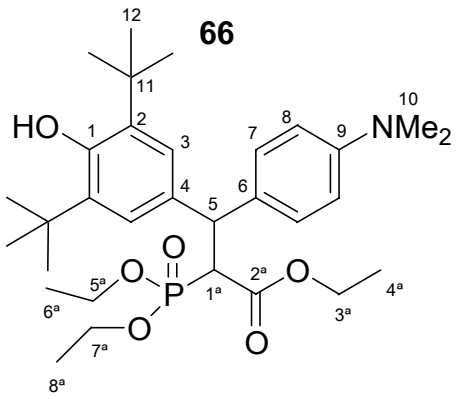
(rlo-i-7b)

Ansatz:

1.39 g (5.30 mmol) Kaliumsalz von Phosphonoessigsäuretriethylester (**58a**-K) gelöst in 15 mL trockenem DMSO

360 mg (1.07 mmol) 2,6-Di-*tert*-butyl-4-(4-dimethylaminobenzyliden)cyclohexa-2,5-dienon (**2b**), gelöst in 10 ml wasserfreiem Dichlormethan + 10 mL wasserfreiem DMSO

Aufarbeitung: Umfällen aus Pentan / CH_2Cl_2 ergibt 380 mg (63 %) **66** als farblose Kristalle mit einem Smp. von 144–145 °C (Zers.).



^{1}H-NMR (300 MHz, $CDCl_3$): Diastereomerengemisch (2 : 1) δ = 0.86–1.19 (m, 9 H, 4′-H, 6′-H, 8′-H), 1.38*, 1.39 (2s, 18 H, 12-H), 2.85, 2.86* (2s, 6 H, 10-H), 3.48–3.56 (m, 1 H, 1 × H von 5′-H oder 7′-H), 3.72–4.00 (m, 6 H, 1′-H, 3′-H, 3 H von 5′-H und 7′-H), 4.49* (dd, br., $^3J_{HH}$ = 11.5 Hz, $^3J_{PH}$ = 11.5 Hz, 1 H, 5-H, Signale des anderen Diastereomers verdeckt), 4.99*, 5.03 (2s, 1 H, OH), 6.62, 6.66* (2d, ^3J = 2 × 8.7 Hz, 2 H, 8-H), 7.10*, 7.20 (2s, 2 H, 3-H), 7.23–7.29 (m, 2 H, 7-H).

Die mit einem Stern * markierten Signale lassen sich dem Hauptdiastereomeren zuordnen.

^{13}C{^{1}H}-NMR (75.5 MHz, $CDCl_3$): δ = 13.59*, 13.77 (2q, C-4′), 16.05* (q, d, $^3J_{PC}$ = 1.5 Hz, C-6′oder C-8′), 16.14* (q, d, $^3J_{PC}$ = 1.5 Hz, C-6′ oder C-8′), 30.19* (q, C-12), 34.19* (s, C-11), 40.57, 40.66* (2q, C-10), 49.74* (d, d, $^2J_{PC}$ = 2.6 Hz, C-5), 52.55*, 52.91 (2d, d, $^1J_{PC}$ =

137.8* und 131.8Hz, C-1´), 60.79*, 60.94 (2t, C-3´), 61.86, 62.10* (2t, d, $^2J_{PC}$ = 2 × 6.8 Hz, C-5´ oder C-7´), 61.94, 62.14* (t, d, $^2J_{PC}$ = 6.5 und 7.0* Hz, C-5´ oder C-7´), 112.69, 112.73* (2d, C-8), 123.97*, 124.83 (2d, C-3), 128.12, 128.79* (2d, C-7), 130.85, 133.34* (2s, d, $^3J_{PC}$ = 18.2 und 17.6* Hz, C-4 oder C-6), 132.52, 132.52* (2s, C-4 oder C-6), 135.34, 135.39* (2s, C-2), 149.27, 149.50* (2s, C-9), 152.14*, 152.32 (2s, C-1), 168.24* (s, d, $^2J_{PC}$ = 4.1 Hz, C-2´).
Die mit einem Stern * markierten Signale lassen sich dem Hauptdiastereomeren zuordnen. Die Signale der C-Atome 2´, 5, 6´, 8´, 11 und 12 des Minderdiastereomeren werden von den Signalen des Hauptdiastereomeren verdeckt.

^{13}P-NMR (80.9 MHz, $CDCl_3$): δ = 23.22 (s, zufällige Überlagerung der Signale).

MS (70 eV), m/z (%): 562 (7), 561 (21) [M^+], 424 (18), 423 (59) [M^+ - PO_3Et_2], 351 (5), 339 (27), 338 (100) [Ar_2CH^+], 336 (5), 322 (11).

$C_{31}H_{48}NO_6P$:		C	H	N
	Berechnet:	66.29	8.61	2.49
	Gefunden:	66.36	8.67	2.45

3,3-[Bis-(2,3,6,7-tetrahydro-1*H*,5*H*-pyrido[3,2,1-ij]chinolin-9-yl)]-2-(diethoxyphosphoryl)-propansäureethylester (**68**)

(nhr 52f3)

Ansatz:

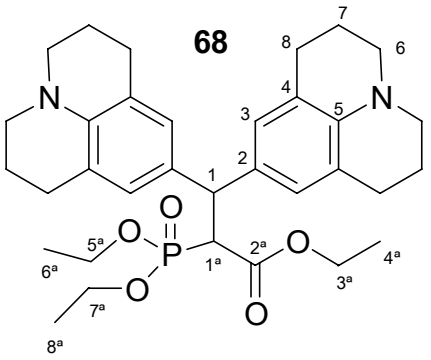
289 mg (1.10 mmol) Kaliumsalz von Phosphonoessigsäuretriethylester (**58a**-K) gelöst in 2 mL wasserfreiem DMSO

444 mg (1.0 mmol) Bis-(2,3,6,7-tetrahydro-1*H*,5*H*-pyrido[3,2,1-ij]chinolin-9-yl)methylium-Tetrafluoroborat (**1b**-BF_4), gelöst in 3 ml wasserfreiem DMSO

Aufarbeitung: Die säulenchromatografische Reinung des Rohproduktes (372 mg, 64 %) an Kieselgel mit EtOAc / Hexan 5 : 1 (v:v) ergibt aufgrund teilweiser Zersetzung des Produktes nur 90 mg (15 %) an **68** in Form eines dunkelroten Öls, das nicht zur Kristallisation zu bringen war.

^{1}H-NMR (300 MHz, $CDCl_3$): 1.00 – 1.18 (m, 9 H, 4´-H, 6´-H, 8´-H), 1.87–1.92 (m, 8 H, 7-H), 2.64–2.71 (m, 8 H, 8-H), 2.99–3.03 (m, 8 H, 6-H), 3.52–3.60 (m, 1 H, 1 × H von 5´-H

oder 7′-H), 3.75–4.00 (m, 6 H, 1′-H, 3′-H, 3 × H von 5′-H und 7′-H), 4.25 (dd, $^3J_{PH}$ und $^3J_{HH}$ = 10.8 und 12.2 Hz, Zuordnung unklar, 1 H, 1-H), 6.67 / 6.74 (2s, 4 H, 3-H).



$^{13}C\{^1H\}$-NMR (75.5 MHz, $CDCl_3$): δ = 13.78 (q, C-4′), 16.06 / 16.14 (2q, d, $^3J_{PC}$ = 2 × 5.2 Hz, C-6′, C-8′), 22.20 / 22.27 (2t, C-7), 27.60 / 27.65 (2t, C-8), 49.08 (d, d, $^2J_{PC}$ = 2.9 Hz, C-1), 50.03 / 50.09 (2t, C-6), 52.06 (d, d, $^1J_{PC}$ = 131.5 Hz, C-1′), 60.78 (t, C-3′), 61.93 (t, d, $^2J_{PC}$ = 7.0 Hz, C-5′ oder C-7′), 62.16 (t, d, $^2J_{PC}$ = 6.5 Hz, C-5′ oder C-7′), 121.27 / 121.35 (2s, C-4), 125.80 / 126.56 (2d, C-3), 129.47 / 130.54 (2s, C-2), 141.41 / 141.58 (2s, C-5), 168.51 (s, d, $^2J_{PC}$ = 4.1 Hz, C-2′).

^{13}P-NMR (80.9 MHz, $CDCl_3$): δ = 23.52 (s).

MS (70 eV), m/z (%): 369 (10), 359 (28), 358 (100) [Ar_2CH^+], 357 (53), 197 (40), 186 (11), 179 (28), 165 (10), 155 (11), 152 (12), 151 (21), 125 (10), 123 (35), 109 (19), 81 (12).

7.6.4 Umsetzungen mit dem Carbanion von Diethyl(cyanomethyl)phosphonat (58b)

3-(3,5-Di-*tert*-butyl-4-hydroxyphenyl)-2-(diethoxyphosphoryl)-3-(4-methoxyphenyl)-propionitril (**70**)

(nhr 50)

Ansatz:

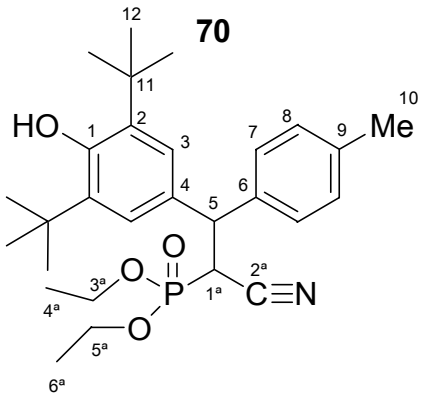
356 mg (2.01 mmol) Diethyl(cyanomethyl)phosphonat (**58b**-H) und 218 mg (1.95 mmol) Kalium-*tert*-butylat gelöst in 2 mL wasserfreiem DMSO

400 mg (1.30 mmol) 2,6-Di-*tert*-butyl-4-(4-methylbenzyliden)cyclohexa-2,5-dienon (**2d**), gelöst in 5 ml wasserfreiem Dichlormethan + 1 mL wasserfreiem DMSO

Aufarbeitung: Umkristallisation aus CH_2Cl_2 / Hexan ergab eine 1. Fraktion von 212 mg (34 %) **70a** (nhr50u1) in Form farbloser Kristalle mit einem Smp. von 134–135 °C (Zers.) sowie eine später ausfallende 2. Fraktion aus 245 mg (39%) leicht rötlicher Kristalle (nhr50u2). Eine erneute Umkristallisation der 2. Fraktion ergab 203 mg (32 %) farblose Kristalle (nhr50u3) mit einem Smp. von 135–137 °C, die wie die 1. Fraktion aus demselben Diastereomeren **70a** bestand.

70a (nhr50u1/3)**:**

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.07, 1.21 (2t, ^{3}J = 7.1 und 7.0 Hz, 6 H, 6′-H, 4′-H), 1.42 (s, 18 H, 12-H), 2.30 (s, 3 H, 10-H), 3.53 – 3.61 (m, 1 H, 1 × H von 3′-H oder 5′-H), 3.70 (dd, $^{2}J_{PH}$ = 24.6 Hz, $^{3}J_{HH}$ = 5.7 Hz, 1 H, 1′-H), 3.82 – 4.09 (m, 3 H, 3 × H von 3′-H und 5′-H), 4.54 (dd, $^{3}J_{PH}$ = 8.8 Hz, $^{3}J_{HH}$ = 5.7 Hz, 1 H, 5-H), 5.17 (s, 1 H, OH), 7.12, 7.29 (2d, ^{3}J = 2 × 8.1 Hz, 4 H, 7-H, 8-H), 7.32 (s, 2 H, 3-H).



^{13}C{^{1}H}-NMR (100.5 MHz, $CDCl_3$): δ = 16.03, 16.10 (2q, d, $^{3}J_{PC}$ = 7.2 und 6.1 Hz, C-4′, C-6′), 20.90 (q, C-10), 30.24 (q, C-12), 36.37 (s, C-11), 37.07 (d, d, $^{1}J_{PC}$ = 140.4 Hz, C-1′), 47.97 (d, d, $^{2}J_{PC}$ = 1.9 Hz, C-5), 63.13, 63.69 (2t, d, $^{2}J_{PC}$ = 2 × 6.9 Hz, C-3′, C-5′), 116.29 (s, d, $^{2}J_{PC}$ = 9.2 Hz, C-2′), 125.62 (d, C-3), 127.43, 129.34 (2d, C-7, C-8), 129.92 (s, d, $^{3}J_{PC}$ = 5.0 Hz, C-4 oder C-6), 135.84, 136.74 (2s, C-2, C-9), 138.50 (s, d, $^{3}J_{PC}$ = 11.4 Hz, C-4 oder C-6), 153.21 (s, C-1).

^{13}P-NMR (80.9 MHz, $CDCl_3$): δ = 17.48 (s).

MS (70 eV), m/z (%): 485 (8) [M^+], 393 (5), 348 (10), 347 (39) [M^+-P(O)(EtO)$_2$], 332 (13), 310 (5), 309 (100) [Ar_2CH^+], 293 (11), 251 (5).

$C_{28}H_{40}O_4NP$:		C	H	N
	Berechnet:	69.26	8.30	2.88
	Gefunden:	68.96	8.19	2.89

3-(3,5-Di-*tert*-butyl-4-hydroxyphenyl)-2-(diethoxyphosphoryl)-3-(4-dimethylaminophenyl)-propionitril (**69**)

(rlo-i-19_2)

Ansatz:

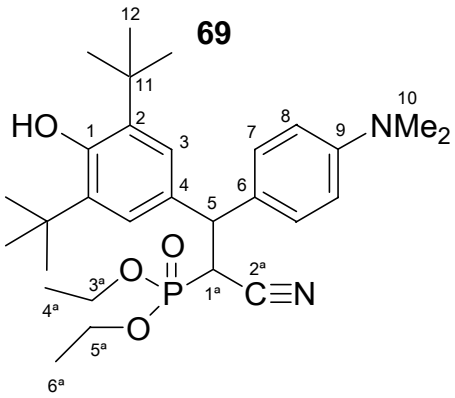
282 mg (1.59 mmol) Diethyl(cyanomethyl)phosphonat (**58b**-H) und 169 mg (1.50 mmol) Kalium-*tert*-butylat gelöst in 5 mL wasserfreiem DMSO

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

Aufarbeitung: Säulenchromatografie an Kieselgel (zunächst mit CH_2Cl_2 um verbliebenes Chinonmethid auszuwaschen, dann Wechsel zu CH_2Cl_2 / EtOAc 4:1 als Laufmittel) ergibt 125 mg (25 %) **69** als farblose Kristalle mit einem Smp. von 75–79 °C (Zers.).

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): Diastereomerengemisch (1 : 1) δ = 1.05 – 1.24 (m, 6 H, 4′-H, 6′-H), 1.41, 1.42 (2s, 18 H, 12-H), 2.91, 2.91 (2s, 6 H, 10-H), 3.49 – 4.07 (m, 5 H, 1′-H, 3′-H, 5′-H), 4.46 – 4.51 (m, 1 H, 5-H), 5.12, 5.14 (2s, 1 H, OH), 6.67 – 6.71 (m, 2 H, 8-H), 7.22, 7.23 (2s, 2 H, 3-H), 7.27 (d, ^3J = 7.6 Hz, 1 H, 7-H eines Diastereomers), 7.39 (d, ^3J = 8.7 Hz, 1 H, 7-H eines Diastereomers).

69



^{13}C{^{1}H}-NMR (100.5 MHz, $CDCl_3$): δ = 16.02, 16.10, 16.11, 16.17 (4q, C-4′, C-6′), 30.22, 30.26 (2q, C-12), 34.37 (s, C-11, zufällige Überlappung), 37.42, 37.43 (2d, d, $^1J_{PC}$ = 2 × 140.0 Hz, C-1′), 40.52, 40.53 (2q, C-10), 47.58 (d, d, $^2J_{PC}$ = 0.8 Hz, C-5 eines Diastereomers), 47.94 (d, d, $^2J_{PC}$ = 1.90 Hz, C-5 eines Diastereomers), 63.01 (d, d, $^2J_{PC}$ = 6.8 Hz, 1 × C-3′ oder C-5′), 63.08 (d, d, $^2J_{PC}$ = 6.5 Hz, 1 × C-3′ oder C-5′), 63.59 (d, d, $^2J_{PC}$ = 6.9 Hz, 1 × C-3′ oder C-5′), 63.86 (d, d, $^2J_{PC}$ = 6.9 Hz, 1 × C-3′ oder C-5′), 112.63, 112.70 (2d, C-8), 116.39 (s, d, $^2J_{PC}$ = 18.1 Hz, 1 × C-2′), 116.47 (s, 1 × C-2′), 124.30, 125.57 (2d, C-3), 127.98 (s, d, $^3J_{PC}$ = 6.48 Hz, 1 × C-4 oder C-6), 128.25, 129.22 (2d, C-7), 129.36 (s, 1 × C-4 oder C-6), 130.40 (s, d, $^3J_{PC}$ = 4.96 Hz, 1 × C-4 oder C-6), 132.24 (s, d, $^3J_{PC}$ = 10.3 Hz, 1 × C-4 oder C-6), 135.72, 135.92 (2s, C-2), 149.64, 149.90 (2s, C-9), 152.76, 153.06 (2s, C-1).

^{13}P-NMR (80.9 MHz, $CDCl_3$): δ = 17.70, 18.00 (2s).

MS (70 eV), m/z (%): 514 (4) [M^+], 376 (6), 340 (6), 339 (34), 338 (100) [Ar_2CH^+], 337 (9), 324 (6), 322 (19), 280 (6), 109 (9).

$C_{29}H_{43}N_2O_4P$:		C	H	N
	Berechnet:	67.68	8.42	5.44
	Gefunden:	67.13	8.26	5.32

3,3-[Bis-(1,2,5,6-tetrahydo-4*H*-pyrrolo[3,2,1-ij]chinolin-8-yl)]-2-(diethoxyphosphoryl)-propionitril (**71**)

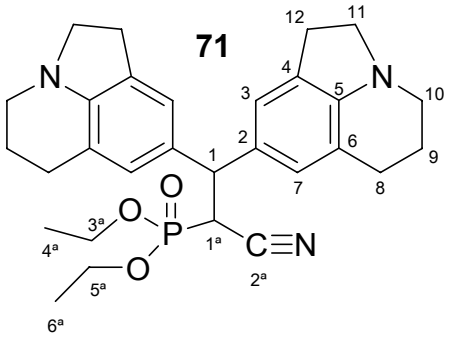
(nhr 67u)

Ansatz:

177 mg (1.00 mmol) Diethyl(cyanomethyl)phosphonat (**58b**-H) und 112 mg (1.00 mmol) Kalium-*tert*-butylat gelöst in 2 mL wasserfreiem DMSO

416 mg (1.00 mmol) Bis(1,2,5,6-tetrahydro-4*H*-pyrrolo[3,2,1-ij]chinolin-8-yl)methylium-Tetrafluoroborat (**1a**-BF_4), gelöst in 3 ml wasserfreiem Dichlormethan

Aufarbeitung: Umkristallisation aus Acetonitril ergibt 135 mg (27 %) **71** als beigen Niederschlag.



^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.16, 1.21 (2t, ^3J = 2 × 7.1 Hz, 6 H, 4′-H, 6′-H), 2.03 – 2.06 (m, 4 H, 9-H), 2.62 – 2.67 (m, 4 H, 8-H), 2.83 – 2.89 (m, 4 H, 12-H), 2.90 – 2.93 (m, 4 H, 10-H), 3.18 – 3.23 (m, 4 H, 11-H), 3.67 (dd, $^2J_{PH}$ = 24.4 Hz, $^3J_{HH}$ = 6.4 Hz, 1 H, 1′-H), 3.72 – 4.10 (m, 4 H, 3′-H, 5′-H), 4.41 (dd, $^3J_{PH}$ = 9.0 Hz, $^3J_{HH}$ = 6.8 Hz, 1 H, 1-H), 6.81 / 6.90 (2s, 2 H, 7-H), 6.93 / 7.04 (2s, 2 H, 3-H).

^{13}C{^{1}H}-NMR (100.5 MHz, $CDCl_3$): δ = 16.09, 16.16 (2q, C-4′, C-6′), 23.15 / 23.18 (2t, C-9), 23.92 (t, C-8, zufällige Überlappung), 28.75 / 28.76 (2t, C-12), 37.19 (d, d, $^1J_{PC}$ = 140.0 Hz, C-1′), 47.38 / 47.40 (2t, C-10), 47.38 (d, d, $^2J_{PC}$ = 1.9 Hz, C-1), 55.26 (t, C-11, zufällige Überlappung), 63.00, 63.78 (2t, d, $^2J_{PC}$ = 2 × 6.9 Hz, C-3′, C-5′), 116.56 (s, d, $^2J_{PC}$ = 8.8 Hz, C-2′), 119.03 / 119.15 (2s, C-6), 121.25 / 122.06 (2d, C-3), 125.52 / 126.59 (2d, C-7), 128.82 / 129.03 (2s, C-4), 130.55 (s, d, $^3J_{PC}$ = 6.5 Hz, 1 × C-2), 132.03 (s, d, $^3J_{PC}$ = 9.9 Hz, 1 × C-2), 149.08 / 149.31 (2s, C-5).

^{13}P-NMR (80.9 MHz, $CDCl_3$): δ = 18.14 (s).

MS (70 eV), m/z (%): 505 (4) [M^+], 331 (11), 330 (53), 329 (100) [Ar_2CH^+], 328 (10), 327 (13), 172 (9), 165 (7), 164 (7), 109 (7).

7.6.5 Umsetzungen mit dem Carbanion von (Diphenylphosphinoyl)essigsäureethylester (58c)

3-(3,5-Di-*tert*-butyl-4-hydroxyphenyl)-2-(diphenylphosphinoyl)-3-(4-methoxyphenyl)propansäureethylester (**72**)

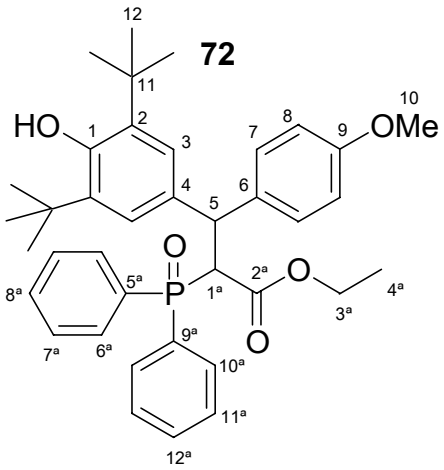
(rlo-i-32s2)

Ansatz:

520 mg (1.80 mmol) (Diphenylphosphinoyl)essigsäureethylester (**58c**-H) und 175 mg (1.56 mmol) Kalium-*tert*-butylat gelöst in 10 mL wasserfreiem DMSO

358 mg (1.10 mmol) 2,6-Di-*tert*-butyl-4-(4-methoxybenzyliden)cyclohexa-2,5-dienon (**2c**), gelöst in 5 ml wasserfreiem Dichlormethan

Aufarbeitung: Säulenchromatografie an Kieselgel mit Pentan / EtOAc 1:1 als Laufmittel ergibt 335 mg eines hellbeigen Pulvers, welches aus Pentan / CH_2Cl_2 umgefällt wird. Es verbleiben 188 mg (31 %) **72** als farblose Kristalle mit einem Smp. von 183–184 °C (Zers.), die nur aus einem Diastereomeren bestehen.



^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.61 (t, ^{3}J = 7.1 Hz, 3 H, 4′-H), 1.37 (s, 18 H, 12-H), 3.43–3.54 (m, 2 H, 3′-H), 3.61 (s, 3 H, 10-H), 4.31 (dd, $^{2}J_{PH}$ = 7.6 Hz, $^{3}J_{HH}$ = 12.0 Hz, 1 H, 1′-H), 4.90 (dd, $^{3}J_{PH}$ = 10.1 Hz, $^{3}J_{HH}$ = 11.9 Hz, 1 H, 5-H), 5.00 (s, 1 H, OH), 6.40 (d, ^{3}J = 8.6 Hz, 2 H, 8-H), 7.10 (d, ^{3}J = 8.6 Hz, 2 H, 7-H), 7.14 (s, 2 H, 3-H), 7.17–7.88 (m, 10 H, Phenyl-CH).

^{13}C{^{1}H}-NMR (100.5 MHz, $CDCl_3$): δ = 13.28 (q, C-4′), 30.25 (q, C-12), 34.26 (s, C-11), 49.21 (d, C-5), 55.02 (q, C-10), 56.07 (d, d, $^{1}J_{PC}$ = 58.7 Hz, C-1′), 60.74 (t, C-3′), 113.37 (d, C-8), 124.27 (d, C-3), 127.84, 128.07 (2d, d, $^{3}J_{PC}$ = 2 × 12.0 Hz, C-7′, C-11′), 129.84 (d, C-7), 130.61, 131.59 (2d, d, $^{4}J_{PC}$ = 2 × 2.9 Hz, C-8′, C-12′), 130.62, 131.18 (2d, d, $^{2}J_{PC}$ = 2 × 9.1 Hz, C-6′, C-10′), 131.98 (s, d, $^{1}J_{PC}$ = 99.5 Hz, C-5′ oder C-9′), 132.23 (s, d, $^{1}J_{PC}$ = 99.8 Hz, C-5′ oder C-9′), 132.80 (s, d, $^{3}J_{PC}$ = 1.2 Hz, C-4 oder C-6), 133.25 (s, d, $^{3}J_{PC}$ = 11.7 Hz, C-4 oder C-6), 135.51 (s, C-2), 152.30 (s, C-1), 158.01 (s, C-9), 168.75 (s, d, $^{2}J_{PC}$ = 2.9 Hz, C-2′).

^{13}P-NMR (80.9 MHz, $CDCl_3$): δ = 25.21 (s).

MS (70 eV), m/z (%): 612 (4) [M^+], 411 (23), 410(22), 365 (24), 325 (14), 324 (30), 310 (19), 309 (100), 282 (9), 281 (31), 268 (14), 267 (56), 202 (13), 201 (49).

$C_{38}H_{45}O_5P$:		C	H
	Berechnet:	74.49	7.40
	Gefunden:	74.21	7.27

7.6.6 Umsetzungen mit dem Carbanion von (Diphenylphosphinoyl)acetonitril (58d)

3-(3,5-Di-*tert*-butyl-4-hydroxyphenyl)-2-(diphenylphosphinoyl)-3-(4-methylphenyl)-propionitril (**73**)

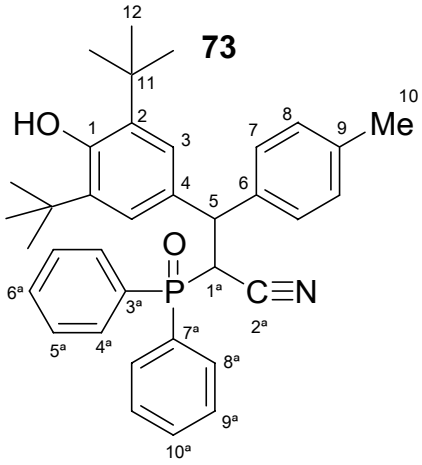
(nhr 49f1)

Ansatz:

374 mg (1.55 mmol) (Diphenylphosphinoyl)acetonitril (**58d**-H) und 168 mg (1.50 mmol) Kalium-*tert*-butylat gelöst in 2.5 mL wasserfreiem DMSO

308 mg (1.00 mmol) 2,6-Di-*tert*-butyl-4-(4-methylbenzyliden)cyclohexa-2,5-dienon (**2d**), gelöst in 4 ml wasserfreiem Dichlormethan + 2 mL wasserfreiem DMSO

Aufarbeitung: Säulenchromatografie an Kieselgel mit EtOAc / Hexan 5:1 als Laufmittel ergibt 488 mg (89 %) eines hellgelben Pulvers von **73** mit Smp. 184–187 °C.



^{1}H-NMR (300 MHz, $CDCl_3$): Diastereomerengemisch (62 : 38) δ = 1.32*, 1.38 (2s, 18 H, 12-H), 2.20, 2.28* (2s, 3 H, 10-H), 4.07* (dd, $^2J_{PH}$ = 19.4 Hz, $^3J_{HH}$ = 3.7 Hz, 0.62 H, 1′-H), 4.09 (dd, $^2J_{PH}$ = 17.6 Hz, $^3J_{HH}$ = 4.8 Hz, 0.38 H, 1′-H), 4.87 (dd, $^3J_{PH}$ = 7.9 Hz, $^3J_{HH}$ = 3.7 Hz, 0.38 H, 5-H), 4.96* (dd, $^3J_{PH}$ = 7.6 Hz, $^3J_{HH}$ = 3.7 Hz, 0.62 H, 5-H), 5.04*, 5.11 (2s, 1 H, OH), 6.83 (d, ^3J = 7.0 Hz, 0.76 H, 7-H oder 8-H), 7.09* (d, ^3J = 8.0 Hz, 1.24 H, 7-H oder 8-H), 7.17–7.63 (m, 12 H, 3-H, 7-H oder 8-H, 4′-H, 5′-H, 8′-H, 9′-H), 7.73–7.84 (m, 2 H, 6′-H, 10′-H).

Die mit einem Stern * gekennzeichneten Signale lassen sich dem Hauptdiastereomeren zuordnen.

$^{13}C\{^{1}H\}$-NMR (75.5 MHz, $CDCl_3$): δ = 20.88, 20.90* (2q, C-10), 30.19* (q, C-12), 34.21*, 34.38 (2s, C-11), 40.28*, 40.43 (2d, d, $^{1}J_{PC}$ = 61.6* Hz und 62.5 Hz, C-1´), 46.31* (d, d, $^{2}J_{PC}$ = 1.2 Hz, C-5), 46.94 (d, C-5), 117.87, 118.16* (2s, d, $^{2}J_{PC}$ = 2.6 und 2.4* Hz, C-2´), 124.57, 126.25* (2d, C-3), 127.45*, 128.11 (2d, C-7 oder C-8), 128.91*, 129.43 (2d, C-7 oder C-8), 135.50*, 136.00 (2s, C-2), 136.26 (s, d, ^{3}J = 2.9 Hz, C-4 oder C-6), 136.71*, 136.75 (2s, C-9), 139.25* (s, d, ^{3}J = 9.7 Hz, C-4 oder C-6), 152.90, 153.13* (2s, C-1).
Im Bereich von 127.78 – 132.52 sind 18 Dublett-Peaks der Phenylringe (24 erwartet) und 10 Singulett-Peaks (8 von C-3´ + C-7´, 4 von 1 × C-4 oder C-6 erwartet) sichtbar, eine Zuordnung ist wegen teilweiser Überlappung und den Phosphorkopplungen nicht möglich.

^{13}P-NMR (80.9 MHz, $CDCl_3$): δ = 25.79*, 26.06 (2s).

MS (70 eV), m/z (%): 550 (15) [M^++1], 549 (37) [M^+], 348 (9), 347 (20), 332 (14), 309 (20), 293 (12), 251 (7), 203 (21), 202 (100), 201 (31).

3-(3,5-Di-*tert*-butyl-4-hydroxyphenyl)-2-(diphenylphosphinoyl)-3-(4-methoxyphenyl)-propionitril (**74**)

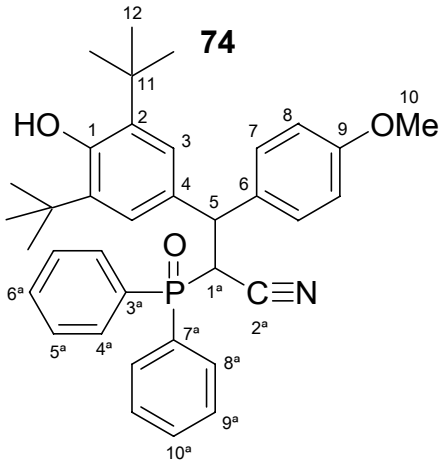
(rlo-i-20_4)

Ansatz:

384 mg (1.59 mmol) (Diphenylphosphinoyl)acetonitril (**58d**-H) und 168 mg (1.50 mmol) Kalium-*tert*-butylat gelöst in 5 mL wasserfreiem DMSO

320 mg (0.99 mmol) 2,6-Di-*tert*-butyl-4-(4-methoxybenzyliden)cyclohexa-2,5-dienon (**2c**), gelöst in 5 ml wasserfreiem Dichlormethan

Aufarbeitung: Säulenchromatografie an Kieselgel mit CH_2Cl_2 / EtOAc 12:1 als Laufmittel ergibt 381 mg (68 %) eines hellgelben Pulvers von **74** mit einem Smp. von 109–114 °C.



^{1}H-NMR (300 MHz, $CDCl_3$): Diastereomerengemisch (1 : 1) δ = 1.33, 1.38 (2s, 18 H, 12-H), 3.70, 3.75 (2s, 3 H, 10-H), 4.05 (dd, $^{2}J_{PH}$ = 19.2 Hz, $^{3}J_{HH}$ = 3.9 Hz, 0.5 H, 1´-H eines Diastereomers), 4.08 (dd, $^{2}J_{PH}$ = 18.0 Hz, $^{3}J_{HH}$ = 4.5 Hz, 0.5 H, 1´-H eines Diastereomers), 4.88 (dd, $^{3}J_{PH}$ = 7.7 Hz, $^{3}J_{HH}$ = 4.5 Hz, 0.5 H, 5-H eines Diastereomers), 4.95 (dd, $^{3}J_{PH}$ = 7.5 Hz, $^{3}J_{HH}$ = 3.8 Hz, 0.5 H, 5-H eines

Diastereomers), 5.04, 5.12 (2s, 1 H, OH), 6.57 / 6.82 (2d, ^{3}J = 2 × 8.7 Hz, 2 H, 8-H), 7.18–7.84 (m, 14 H, 3-H, 7-H, Phenyl-CH).

$^{13}C\{^{1}H\}$-NMR (75.5 MHz, $CDCl_3$): δ = 30.20 (q, C-12, zufällige Überlappung), 34.23, 34.41 (2s, C-11), 40.39, 40.60 (2d, d, $^{1}J_{PC}$ = 61.9 Hz und 62.5 Hz, C-1′), 46.01, 46.42 (2d, d, $^{2}J_{PC}$ = 2 × 1.2 Hz, C-5), 55.11, 55.21 (2q, C-10), 113.64, 114.12 (2d, C-8), 117.93, 118.16 (2s, d, $^{2}J_{PC}$ = 2 × 2.4 Hz, C-2′), 124.50, 126.19 (2d, C-7), 128.69, 130.13 (2d, C-3), 135.53, 136.06 (2s, C-2), 152.91, 153.14 (2s, C-1), 158.55, 158.66 (2s, C-9).
Im Bereich von 127.80–134.41 sind 21 Dublett-Peaks der Phenylringe (24 erwartet, 3 aufgrund von Überlappungen nicht sichtbar) und 14 Singulett-Peaks (16 erwartet für C-4, C-6, C-3′, C-7′) sichtbar, eine Zuordnung ist wegen teilweiser Überlappung und den Phosphorkopplungen nicht möglich.
Im ^{13}C-NMR-Spektrum treten zusätzlich 3 Signale bei 36.13 (t), 178.42 (t) und 193.37 (t) ppm auf, die keiner bekannten Verbindung zugeordnet werden können und wahrscheinlich Artefakte der NMR-Messung darstellen.

^{13}P-NMR (80.9 MHz, $CDCl_3$): δ = 25.74, 25.95 (2s).

MS (70 eV), m/z (%): 565 (4) [M^+], 325 (10), 324 (22), 310 (15), 309 (76), 281 (24), 268 (10), 267 (48), 202 (30), 201 (100), 77 (18), 43 (14).

$C_{36}H_{40}NO_3P$:		C	H	N
	Berechnet:	76.44	7.13	2.48
	Gefunden:	76.21	7.48	2.44

3-(3,5-Di-*tert*-butyl-4-hydroxyphenyl)-2-(diphenylphosphinoyl)-3-(2,3,6,7-tetrahydo-1*H*,5*H*-pyrido[3,2,1-ij]chinolin-9-yl)propionitril (**75**)

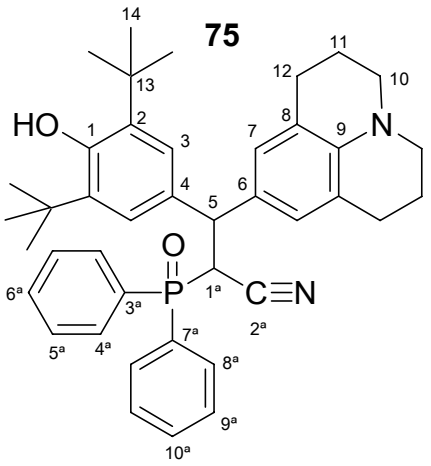
(nhr 46f2)

Ansatz:

374 mg (1.55 mmol) (Diphenylphosphinoyl)acetonitril (**58d**-H) und 168 mg (1.50 mmol) Kalium-*tert*-butylat gelöst in 2.5 mL wasserfreiem DMSO

390 mg (1.00 mmol) Di-*tert*-butyl-4-(2,3,6,7-tetrahydro-1*H*,5*H*-pyrido[3,2,1-ij]chinolin-9-ylmethylen)cyclohexa-2,5-dienon (**2a**), gelöst in 6 ml wasserfreiem Dichlormethan

Aufarbeitung: Säulenchromatografie an Kieselgel mit EtOAc / Hexan 5:1 als Laufmittel ergibt 562 mg (89 %) eines hellorangen Schaumes von **75**, der noch geringe Mengen an Lösungsmittel enthält.



^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): Diastereomerengemisch (1.1 : 1) δ = 1.33, 1.39 (2s, 18 H, 14-H), 1.82–1.94 (m, 4 H, 11-H), 2.50–2.69 (m, 4 H, 12-H), 3.00–3.07 (m, 4 H, 10-H), 4.02 (dd, $^{2}J_{PH}$ = 18.5 Hz, $^{3}J_{HH}$ = 4.0 Hz, 0.5 H, 1´-H eines Diastereomers), 4.02 (dd, $^{2}J_{PH}$ = 18.5 Hz, $^{3}J_{HH}$ = 4.4 Hz, 0.5 H, 1´-H eines Diastereomers), 4.67 (dd, $^{3}J_{PH}$ = 7.1 Hz, $^{3}J_{HH}$ = 4.4 Hz, 0.5 H, 5-H eines Diastereomers), 4.76 (dd, $^{3}J_{PH}$ = 7.9 Hz, $^{3}J_{HH}$ = 4.0 Hz, 0.5 H, 5-H eines Diastereomers), 5.01, 5.09 (2s, br., 1 H, OH), 6.79, 6.88 (2s, 2 H, 7-H), 7.27, 7.32 (2s, 2 H, 3-H), 7.18–7.80 (m, 10 H, Phenyl-CH).

^{13}C{^{1}H}-NMR (100.5 MHz, $CDCl_3$): δ = 22.00, 22.09 (2t, C-11), 27.46, 27.69 (2t, C-12), 30.21, 30.22 (2q, C-14), 34.21, 34.40 (2s, C-13), 40.74 (d, d, $^{1}J_{PC}$ = 62.6 Hz, C-1´ eines Diastereomers), 41.07 (d, d, $^{1}J_{PC}$ = 61.8 Hz, C-1´ eines Diastereomers), 46.29 (d, C-5 eines Diastereomers), 46.53 (d, d, $^{2}J_{PC}$ = 1.2 Hz, C-5 eines Diastereomers), 49.88, 49.92 (2t, C-10), 118.30, 118.32 (2s, C-2´), 121.14, 121.61 (2s, C-8), 124.56, 126.00 (2d, C-3), 126.25, 127.59 (2d, C-7), 135.30, 135.86 (2s, C-2), 142.02, 142.20 (2 s, C-9), 152.75, 152.91 (2s, C-1).
Im Bereich von 127.71 – 132.40 sind 21 Dublett-Peaks der Phenylringe (24 erwartet, 3 aufgrund Überlappung nicht sichtbar) sowie 16 Singulett-Peaks (8 für C-3´und C-7´ sowie 8 für C-4 und C-6) sichtbar, aufgrund der Phosphorkopplungen und Überlappungen aber nicht zuzuordnen.

^{13}P-NMR (80.9 MHz, $CDCl_3$): δ = 25.96, 26.05 (2s).

MS (70 eV), m/z (%):630 (2) [M^+], 428 (26), 391 (23), 390 (46) [Ar_2CH^+], 389 (68), 388 (14), 375 (23), 374 (71), 372 (18), 358 (13), 347 (10), 346 (11), 332 (19), 305 (12), 202 (15), 201 (100) [$Ph_2P(O)^+$], 77 (10).

3,3-[Bis(1,2,5,6-tetrahydo-4*H*-pyrrolo[3,2,1-ij]chinolin-8-yl)]-2-(diphenylphosphinoyl)-propionitril (**76**)

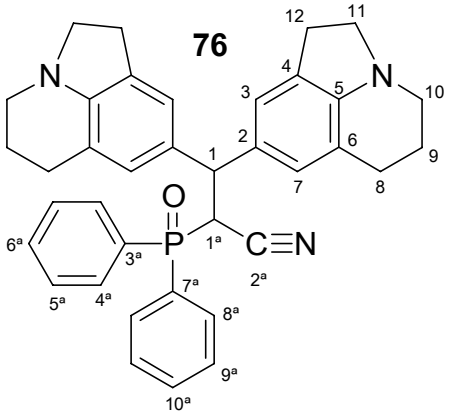
(nhr 66u)

Ansatz:

241 mg (1.00 mmol) (Diphenylphosphinoyl)acetonitril (**58d**-H) und 112 mg (1.00 mmol) Kalium-*tert*-butylat gelöst in 2 mL wasserfreiem DMSO

416 mg (1.00 mmol) Bis(1,2,5,6-tetrahydro-4*H*-pyrrolo[3,2,1-ij]chinolin-8-yl)methylium-Tetrafluoroborat (**1a**-BF_4), gelöst in 3 ml wasserfreiem Dichlormethan

Aufarbeitung: Umkristallisation aus Acetonitril ergibt 262 mg (46 %) **76** als beigen Niederschlag mit Smp. 185–187 °C, der noch geringe Mengen an Verunreinigungen enthält.



^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.94–2.04 (m, 4 H, 9-H), 2.44 / 2.57 (2 t, ^3J = 2 × 6.5 Hz, 4 H, 8-H), 2.66–2.72 (m, 2 H, 1 × 12-H), 2.79 (t, ^3J = 7.9 Hz, 2 H, 1 × 12-H), 2.85–2.90 (m, 4 H, 10-H), 3.11–3.19 (m, 4 H, 11-H), 4.09 (dd, $^2J_{PH}$ = 17.9 Hz, $^3J_{HH}$ = 5.0 Hz, 1 H, 1´-H), 4.77 (dd, $^3J_{PH}$ = 7.5 Hz, $^3J_{HH}$ = 5.0 Hz, 1 H, 1-H), 6.73 / 6.81 (2s, 2 H, 7-H), 6.90 / 6.94 (2s, 2 H, 3-H), 7.28–7.78 (m, 10 H, Phenyl-CH).

^{13}C{^{1}H}-NMR (100.5 MHz, $CDCl_3$): δ = 23.13 / 23.16 (2t, C-9), 23.72 / 23.89 (2t, C-8), 28.58 / 28.70 (2t, C-12), 40.47 (d, d, $^1J_{PC}$ = 63.3 Hz, C-1´), 46.85 (d, d, $^2J_{PC}$ = 1.1 Hz, C-1), 47.31 / 47.33 (2t, C-10), 55.20 (t, C-11, zufällige Überlappung), 118.12 (s, d, $^2J_{PC}$ = 2.3 Hz, C-2´), 118.70 / 119.11 (2s, C-6), 121.44 / 122.59 (2d, C-3), 125.72 / 127.30 (2s, C-7), 149.02 / 149.20 (2s, C-5).

Im Bereich von 127.76–132.24 sind 11 Dublett-Peaks der Phenylringe (12 erwartet, 1 aufgrund Überlappung nicht sichtbar) sichtbar, aufgrund der Phosphorkopplungen aber nicht genau zuzuordnen. Die Singulett-Peaks für C-2, C-4, C-3' und C-7' sind aufgrund der geringen Signalstärke durch die Phosphoraufspaltungen nicht von den störenden Peaks der Verunreinigung zu unterscheiden.

^{13}P-NMR (80.9 MHz, $CDCl_3$): δ = 25.88 (s) sowie ein schwaches Signal bei 26.10 (s).

MS (70 eV), m/z (%): 569 (1) [M^+], 331 (17), 330 (72), 329 (57) [Ar_2CH^+], 328 (20), 327 (14), 202 (12), 201 (100) [Ph_2PO^+], 172 (15), 170 (9), 77 (11).

7.6.7 Umsetzungen mit Wittig-Yliden

Allgemeine Vorschrift:

Die Reaktionen wurden unter Argon in ausgeheizten NMR-Röhrchen durchgeführt. Das als Lösungsmittel verwendete Deuterochloroform wurde über Nacht über basischem Aluminiumoxid gerührt und dann mit Molsieb (4 Å) versetzt. Gleiche Mengen des Kations **1f**-BF_4 wurden unter Schutzgas in je 0.3 mL $CDCl_3$ suspendiert, in zwei NMR-Röhrchen überführt und diese mit einem Septum verschlossen. Die Stammlösung des Nucleophils wurde unter Argon in einem 2 mL Messkolben in $CDCl_3$ hergestellt. Eine der Benzhydrylsalzsuspensionen wurde mit einem, die andere mit zwei Äquivalenten des Nucleophils per Hamilton-Spritze versetzt. Die NMR-Rohre wurden geschüttelt bis die blaue Farbe des Kations verschwunden und alles Kation aufgelöst war (10–20 Sekunden) und sofort ein 200 MHz ^{1}H-NMR-Spektrum aufgenommen. Die gebildeten Produkte blieben mehrere Tage ohne Zersetzung stabil, wie ein Vergleich der 200 MHz mit den nachfolgend aufgenommenen 300 oder 400 MHz ^{1}H-NMR-Spektren belegte. Die Zuordnung der Signale erfolgte durch zweidimensionale NMR-Spektroskopie (HQSC, ^{1}H-^{1}H-COSY). Im folgenden sind nur die NMR-Spektren der 1:1-Additionsprodukte aus den äquimolaren Ansätzen aufgeführt, die stets zu mehr als 85% gebildet wurden und damit eine eindeutige Zuordnung erlauben. Im Gegensatz dazu führten die Umsetzungen mit 2 Äquivalenten an Ylid meist zu komplizierten Produktgemischen, deren Zusammensetzung nicht im Detail analysiert wurde.

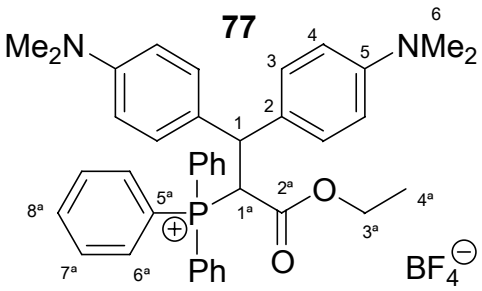
[2,2-Bis(4-(dimethylamino)phenyl)-1-ethoxycarbonylethyl]triphenylphosphonium-Tetrafluoroborat (**77**)

(nhr78a)

Ansatz:

17.5 mg (0.051 mmol) **1f**-BF_4 in einem NMR-Rohr.

119.5 mg (0.343 mmol) **57a** gelöst in 2 mL $CDCl_3$, von der 0.3 mL (0.051 mmol) eingesetzt wurden.



^{1}H-NMR (300 MHz, $CDCl_3$): 0.82 (t, $^3J_{HH}$ = 7.2 Hz, 3 H, 4´-H), 2.84 (s, 12 H, 6-H, zufällige Überlappung der Signale), 3.49–4.02 (m, 2 H, 3´-H), 4.50 (dd, $^3J_{PH}$ = 12 Hz, $^3J_{HH}$ = 12 Hz, 1 H, 1-H), 5.43 (dd, $^2J_{PH}$ = 11 Hz, $^3J_{HH}$ = 11 Hz, 1 H, 1´-H), 6.39 / 6.58 (2d, $^3J_{HH}$ = 2 × 8.8 Hz, 4 H, 4-H), 6.74 / 7.22 (2d, $^3J_{HH}$ = 2 × 8.7 Hz, 4 H, 3-H), 7.56–7.84 (m, 17 H, P^+Ph_3).

Neben einer sehr geringen Menge des durch Deprotonierung aus **77** entstandenen Folgeproduktes lassen sich noch Signale des Eduktes **57a** sowie des korrespondierenden Phosphoniumions im NMR nachweisen, die zusammen < 10 % ausmachen und zu dem zu großen Integral im Bereich der aromatischen Protonen führen.

^{13}C{^{1}H}-NMR (75.5 MHz, $CDCl_3$): δ = 13.14 (q, C-4´), 40.31 / 40.38 (2q, C-6), 51.23 (d, C-1), 51.51 (d, d, $^1J_{PC}$ = 48.0 Hz, C-1´), 62.74 (t, C-3´), 112.45 / 112.74 (2d, C-4), 117.03 (s, d, $^1J_{PC}$ = 85.1 Hz, C-5´), 125.71 (s, 1 × C-2), 127.99 (s, d, $^3J_{PC}$ = 14.1 Hz, 1 × C-2), 128.61 / 129.23 (2d, C-3), 130.04 (d, d, $^{2\text{ oder }3}J_{PC}$ = 12.9 Hz, P^+Ph_3), 134.52 (d, d, $^{2\text{ oder }3}J_{PC}$ = 10.3 Hz, P^+Ph_3), 135.09 (d, d, $^4J_{PC}$ = 3.2 Hz, C-8´), 149.82 / 150.22 (2s, C-5), 167.50 (s, C-2´).

^{13}P-NMR (80.9 MHz, $CDCl_3$): δ = 26.29 (s).

[2,2-Bis(4-(dimethylamino)phenyl)-1-ethoxycarbonyl-1-methylethyl]triphenylphosphonium-Tetrafluoroborat (**78**)

(BJH025)

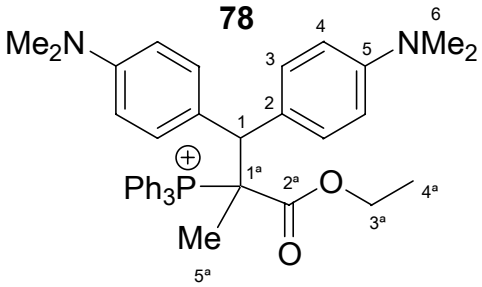
Ansatz:

31.8 mg (0.093 mmol) **1f**-BF_4 in 2 mL $CDCl_3$.

33.8 mg (0.093 mmol) **57b** gelöst in 0.3 mL $CDCl_3$.

Die Lösungen wurden bereits in der Glove-Box in einem Präpariergläschen kombiniert und die dann grüne Lösung in ein NMR-Röhrchen überführt. In den ^{1}H-, ^{13}C-, und ^{31}P-NMR-Spektren lässt sich das Hauptprodukt dem einfachen Additionsprodukt **78** zuordnen (75 %). Daneben ließen sich das eingesetzte Nucleophil **57b** (17 %) sowie Ph_3P^+-CH(Me)COOEt (8 %) nachweisen. Demnach wurde offensichtlich zu viel des Nucleophils **57b** eingewogen.

78



^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.82 (t, $^{3}J_{HH}$ = 7.2 Hz, 3 H, 4′-H), 2.07 (d, $^{3}J_{PH}$ = 19.8 Hz, 3 H, 5′-H), 2.87 / 2.94 (2s, 12 H, 6-H), 3.58–3.74 (m, 2 H, 3′-H), 4.95 (d, $^{3}J_{PH}$ = 11.7 Hz, 1 H, 1-H), 6.32–6.43 (m, br., 2 H, P^+Ph_3), 6.47–6.65 (mehrere m, zum Teil br., 6 H, 2 × 4-H, 1 × 3-H), 7.25 (d, $^{3}J_{HH}$ = 9.0 Hz, 2 H, 1 × 3-H), 7.32–8.20 (mehrere m, zum Teil br., 17 H, P^+Ph_3).

Aufgrund einer eingeschränkten Rotation der 3 Phenylreste des Phosphoniumrestes kommt es offensichtlich auch zu Wechselwirkungen mit einem der beiden Arylreste des Benzhydrylteiles und damit einer Verbreiterung der Signale. Die charakteristischen Signale von **57b** und dem korrespondierenden Phosphoniumsalz lassen sich ebenfalls erkennen und führen auch zu dem zu hohen Integral für den PPh_3-Rest (insgesamt 19 H statt 15 H bei 25 % Verunreinigung).

^{13}C{^{1}H}-NMR (100 MHz, $CDCl_3$): δ = 13.21 (q, C-4′), 19.17 (q, C-5′), 40.28 (q, C-6), 55.30 (d, C-1), 60.04 (s, d, $^{1}J_{PC}$ = 29.0 Hz, C-1′), 63.51 (t, C-3′), 112.35 / 112.40 (2d, C-4), 124.08 (s, 1 × C-2), 126.13 (s, d, $^{3}J_{PC}$ = 15.6 Hz, 1 × C-2), 128-137 (mehrere d und s, zum Teil breit, P^+Ph_3), 130.23 / 131.61 (2d, C-3), 149.98 / 150.46 (2s, C-5), 169.75 (s, C-2′).

Die Vielzahl an Signalen im Bereich der aromatischen Kohlenstoffatome zeigt, dass die drei Phenylsubstituenten am Phosphoratom chemisch nicht äquivalent sind, was auf eine gehinderte Rotation im Zeitrahmen des ^{13}C-NMR Experimentes zurückzuführen ist.

^{31}P-NMR (80.9 MHz, $CDCl_3$): δ = 37.52 (s).

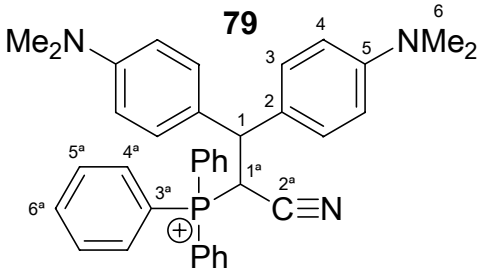
[1-Cyano-2,2-bis(4-(dimethylamino)phenyl)ethyl]triphenylphosphonium-Tetrafluoroborat (**79**)

(nhr77a)

Ansatz:

18.0 mg (0.053 mmol) **1f**-BF_4 in einem NMR-Rohr.

106.3 mg (0.353 mmol) **57c** gelöst in 2 mL $CDCl_3$, von der 0.3 mL (0.053 mmol) eingesetzt wurden.



^{1}H-NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ = 2.80 / 2.85 (2s, 12 H, 6-H), 4.42 (dd, $^3J_{PH}$ = 8.3 Hz, $^3J_{HH}$ = 8.3 Hz, 1 H, 1-H), 6.06 (dd, $^2J_{PH}$ = 15.8 Hz, $^3J_{HH}$ = 8.3 Hz, 1 H, 1´-H), 6.45 / 6.52 (2d, $^3J_{HH}$ = 2 × 8.4 Hz, 4 H, 4-H), 7.11 / 7.14 (2d, $^3J_{HH}$ = 2 × 8.4 Hz, 4 H, 3-H), 7.53–7.75 (m, ca. 16 H, P^+Ph_3).

Geringe Verunreinigungen (< 7 %) führen zu einem etwas zu großen Integral im Bereich der Triphenylphosphoniumgruppe sowie einem Singulett bei 3.25 ppm, welches sich keiner bekannten Verbindung zuordnen lässt.

^{13}C{^{1}H}-NMR (75.5 MHz, $CDCl_3$): δ = 35.03 (d, d, $^1J_{PC}$ = 47.5 Hz, C-1´), 40.26 / 40.31 (2q, C-6), 49.05 (d, C-1), 112.69 / 112.89 (2d, C-4), 114.76 (s, d, $^2J_{PC}$ = 5.6 Hz, C-2´), 115.74 (s, d, $^1J_{PC}$ = 85.7 Hz, C-3´), 125.58 (s, d, $^3J_{PC}$ = 5.3 Hz, 1 × C-2), 126.33 (s, d, $^3J_{PC}$ = 7.9 Hz, 1 × C-2), 128.64 / 128.94 (2d, C-3), 130.40 (d, d, $^{2\text{ oder }3}J_{PC}$ = 13.2 Hz, P^+Ph_3), 134.19 (d, d, $^{2\text{ oder }3}J_{PC}$ = 10.3 Hz, P^+Ph_3), 135.47 (d, d, $^4J_{PC}$ = 2.9 Hz, C-6´), 150.06 / 150.14 (2s, C-5).

Ferner schwache Signale der unbekannten Verbindung bei 40.85, 113.52, 128.40, 128.57, 130.73, 130.91, 132.08, 133.58, 133.73 ppm.

^{31}P-NMR (80.9 MHz, $CDCl_3$): δ = 22.18 (ev. Ph_3P=O), 26.12 (s, Produkt).

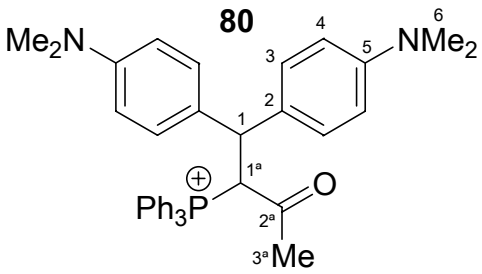
2-(1,1-(Bis(4-(dimethylamino)phenyl)methyl)-3-oxobutyl)triphenylphosphonium-Tetrafluoroborat (**80**)

(nhr86a2)

Ansatz:

17.9 mg (0.053 mmol) **1f**-BF_4 in einem NMR-Rohr.

119.5 mg (0.351 mmol) **57e** gelöst in 2 mL $CDCl_3$, von der 0.3 mL (0.053 mmol) eingesetzt wurden.



^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.97 (s, 3 H, 3´-H), 2.79 / 2.84 (2s, 6 H, 6-H), 4.37 (dd, $^3J_{PH}$ = 11.4 Hz, $^3J_{HH}$ = 11.4 Hz, 1 H, 1-H), 6.31 (d, $^3J_{HH}$ = 8.8 Hz, 2 H, 1 × 4-H), 6.33 (dd, 1 H, $^2J_{PH}$ = 8.7 Hz, $^3J_{HH}$ = 11.6 Hz, 1´-H), 6.60 (d, $^3J_{HH}$ = 8.9 Hz, 2 H, 1 × 4-H), 6.86 (d, $^3J_{HH}$ = 8.6 Hz, 2 H, 1 × 3-H), 7.34 (d, $^3J_{HH}$ = 8.8 Hz, 2 H, 1 × 3-H), 7.55–7.78 (m, 18 H, P^+Ph_3).

Ferner Signale bei 2.88–2.95 (m, NMe_2), 6.66–6.73 (m), 7.44–7.47 (m), die sich dem aus **80** durch Deprotonierung entstandenen Ylid zuordnen lassen. Dieses zu 16 % gebildete Nebenprodukt ist auch für das zu große Integral im Bereich des Triphenylphosphoniumrestes verantwortlich.

^{13}C{^{1}H}-NMR (100.5 MHz, CD_3CCl_3): δ = 34.60 (d, d, $^3J_{PC}$ = 3.4 Hz, C-3´), 40.29 / 40.33 (2q, C-6), 52.81 (d, d, $^2J_{PC}$ = 2.3 Hz, C-1), 54.81 (d, d, $^1J_{PC}$ = 41.6 Hz, C-1´), 112.55 / 112.73 (2d, C-4), 118.36 (s, d, $^1J_{PC}$ = 84.3 Hz, P^+Ph_3), 125.70 (s, d, $^3J_{PC}$ = 0.8 Hz, 1 × C-2), 127.67 (s, d, $^3J_{PC}$ = 14.9 Hz, 1 × C-2), 129.15 / 129.58 (2d, C-3), 129.06 (d, d, $^{2\text{ oder }3}J_{PC}$ = 12.6 Hz, P^+Ph_3), 134.23 (d, d, $^4J_{PC}$ = 3.4 Hz, P^+Ph_3), 134.61 (d, d, $^{2\text{ oder }3}J_{PC}$ = 10.3 Hz, P^+Ph_3), 149.69 / 149.92 (2s, C-5), 207.20 (s, d, $^2J_{PC}$ = 4.2 Hz, C-2´).

Daneben sind noch teilweise die Signale des aus **80** entstandenen Folgeproduktes sichtbar.

^{31}P-NMR (80.9 MHz, $CDCl_3$): δ = 26.59 (s).

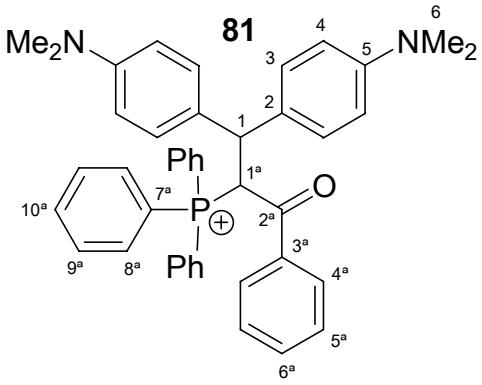
2-(1,1-(Bis(4-(dimethylamino)phenyl)methyl)-3-oxo-3-phenylpropyl)triphenylphosphonium-Tetrafluoroborat (**81**)

(nhr 79a2)

Ansatz:

17.7 mg (0.051 mmol) **1f**-BF_4 in einem NMR-Rohr.

132.0 mg (0.347 mmol) **57g** gelöst in 2 mL $CDCl_3$, von der 0.3 mL (0.051) eingesetzt wurden.



^{1}H-NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ = 2.65 / 2.79 (2s, 12 H, 6-H), 4.68 (dd, $^3J_{HH}$ = 11.1 Hz, $^3J_{PH}$ = 11.1 Hz, 1 H, 1-H), 6.31 / 6.35 (2d, ^3J = 8.6 Hz, 4 H, 4-H), 6.71–6.78 (m, 1 H, 1´-H), 6.96 / 7.19 (2d, ^3J = 8.6 Hz, 4 H, 3-H), 7.31–7.41 (m, 3 H, 6´-H, 4´- oder 5´-H), 7.48–7.78 (m, 19 H, 8´-H, 9´-H, 10´-H und etwas Nebenprodukt), 7.86–7.89 (m, 2 H, 4´-H oder 5´-H).

Neben dem zu >89 % gebildeten Hauptprodukt **81** lassen sich noch ca. 11 % des durch Deprotonierung entstandenen Folgeproduktes nachweisen.

^{13}C{^{1}H}-NMR (75.5 MHz, $CDCl_3$): δ = 40.29 / 40.35 (2q, C-6), 50.33 (d, d, $^1J_{PC}$ = 42.3 Hz, C-1´), 53.45 (d, C-1), 112.55 / 112.64 (2d, C-4), 118.14 (s, d, $^1J_{PC}$ = 84.5 Hz, C-7´), 125.70 (s, 1 × C-2), 127.60 (s, d, $^3J_{PC}$ = 14.4 Hz, 1 × C-2), 128.68 (d, C-4´ oder C-5´), 129.27 (d, 1 × C-3), 129.42 (d, C-4´oder C-5´), 129.66 (d, d, $^{2\text{ oder }3}J_{PC}$ = 12.9 Hz, P^+Ph_3), 129.78 (d, 1 × C-3), 133.92 (d, C-6´), 134.33 (d, d, $^4J_{PC}$ = 3.2 Hz, C-10´), 134.72 (d, d, $^{2\text{ oder }3}J_{PC}$ = 9.7 Hz, P^+Ph_3), 136.80 (s, d, $^3J_{PC}$ = 2.9 Hz, C-3´), 149.51 / 149.96 (2d, C-5), 197.10 (s, d, ^2J = 2.6 Hz, C-2´).

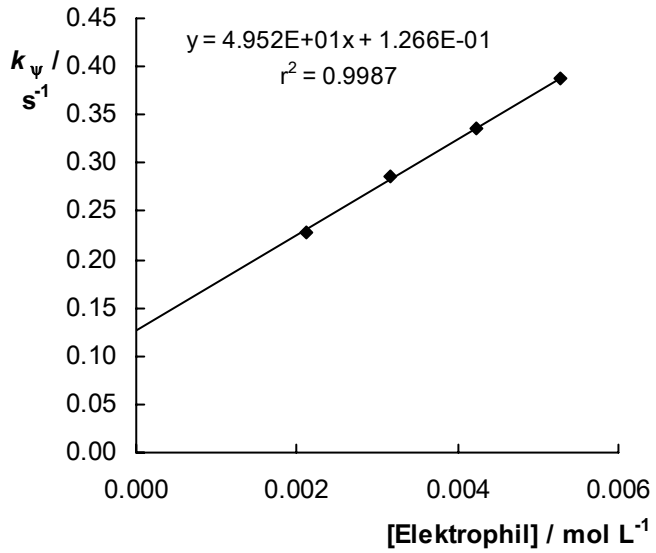
^{31}P-NMR (80.9 MHz, $CDCl_3$): δ = 27.24 (s).

7.7 Kinetische Untersuchungen mit phosphorylstabilisierten Carbanionen, Wittig-Yliden und Aldehyden

7.7.1 Reaktionen mit dem Carbanion des 2-(4-Nitrophenyl)propionitrils (83).

Tabelle 7.39 Gleichgewichts-Reaktion von *para*-Nitrobenzaldehyd (**62c**) mit dem Kaliumsalz des 2-(4-Nitrophenyl)propionitrils (**83**-K) (DMSO, λ = 550 nm, 20 °C).

Nr.	$[E]_0$/ mol L^{-1}	$[Nu]_0$/ mol L^{-1}	$k_{1\psi}$/ s^{-1}
LO26110104	2.11×10^{-3}	2.91×10^{-5}	2.29×10^{-1}
LO26110103	3.17×10^{-3}	3.10×10^{-5}	2.87×10^{-1}
LO26110102	4.22×10^{-3}	3.31×10^{-5}	3.36×10^{-1}
LO26110101	5.28×10^{-3}	3.59×10^{-5}	3.87×10^{-1}



k_2(20 °C) = 4.95×10^1 L mol^{-1} s^{-1}

r^2 = 0.9987

7.7.2 Reaktionen mit dem Carbanion des Phosphonoessigsäuretriethylesters (58a-K)

Tabelle 7.40 Reaktion von **2a** mit **58a**-K unter Zusatz von 18-Krone-6 (DMSO, 520 nm, 20 °C).

Nr.	$[E]_0$/ mol L^{-1}	$[Nu]_0$/ mol L^{-1}	[18-Krone-6]/ mol L^{-1}	Umsatz/ %	*k*/ L mol^{-1} s^{-1}
LO04119907	2.09×10^{-5}	2.05×10^{-4}	2.18×10^{-4}	26.6	5.90
LO04119906	2.09×10^{-5}	4.10×10^{-4}	4.37×10^{-4}	53.0	5.80
LO05119904	2.80×10^{-5}	8.43×10^{-4}	-	69.7	5.88
LO04119904	2.05×10^{-5}	1.00×10^{-3}	1.07×10^{-3}	80.3	5.98
LO04119905	2.56×10^{-5}	1.50×10^{-3}	1.60×10^{-3}	80.4	5.98

Mittelwert: k_2 (20 °C) = (5.91 ± 0.067) L mol^{-1} s^{-1}.

Tabelle 7.41 Reaktion von **2b** mit **58a**-K unter Zusatz von 18-Krone-6 (DMSO, 486 nm, 20 °C).

Nr.	$[E]_0$/ mol L^{-1}	$[Nu]_0$/ mol L^{-1}	[18-Krone-6]/ mol L^{-1}	Umsatz/ %	*k*/ L mol^{-1} s^{-1}
LO21079903	3.76×10^{-5}	3.70×10^{-4}*	4.33×10^{-4}	80.1	1.39×10^{1}
LO21079904	3.71×10^{-5}	7.30×10^{-4}*	8.54×10^{-4}	80.4	1.39×10^{1}
LO21079901	3.72×10^{-5}	7.33×10^{-4}*	8.58×10^{-4}	80.2	1.35×10^{1}
LO05119903	3.52×10^{-5}	7.57×10^{-4}	-	80.8	1.39×10^{1}
LO04069903	5.72×10^{-5}	1.10×10^{-3}	1.22×10^{-3}	80.8	1.39×10^{1}
LO21079902	3.66×10^{-5}	1.44×10^{-3}	1.69×10^{-3}	80.3	1.38×10^{1}
LO04069904	5.25×10^{-5}	1.52×10^{-3}	1.69×10^{-3}	80.7	1.39×10^{1}

* = in situ erzeugt mit KO*t*Bu

Mittelwert: k_2 (20 °C) = (1.38 ± 0.015) × 10^1 L mol^{-1} s^{-1}.

Tabelle 7.42 Reaktion von **2c** mit **58a**-K unter Zusatz von 18-Krone-6 (DMSO, 393 nm, 20 °C).

Nr.	$[E]_0$/ mol L^{-1}	$[Nu]_0$/ mol L^{-1}	[18-Krone-6]/ mol L^{-1}	Umsatz/ %	k/ L mol^{-1} s^{-1}
LO22069903	2.79×10^{-5}	2.03×10^{-4}	2.58×10^{-4}	80.2	1.24×10^{2}
LO04119901	2.93×10^{-5}	3.54×10^{-4}	3.77×10^{-4}	81.1	1.23×10^{2}
LO04119903	2.67×10^{-5}	6.92×10^{-4}	7.37×10^{-4}	79.4	1.26×10^{2}
LO22069904	2.76×10^{-5}	6.95×10^{-4}	8.83×10^{-4}	80.4	1.26×10^{2}

Mittelwert: k_2 (20 °C) = $(1.25 \pm 0.013) \times 10^{2}$ L mol^{-1} s^{-1}.

Tabelle 7.43 Reaktion von **2d** mit **58a**-K (DMSO, 370 nm, 20 °C).

Nr.	$[E]_0$/ mol L^{-1}	$[Nu]_0$/ mol L^{-1}	k/ L mol^{-1} s^{-1}
LO10119901	1.55×10^{-5}	1.63×10^{-4}	1.98×10^{2}
LO10119902	1.55×10^{-5}	3.27×10^{-4}	1.99×10^{2}
LO10119903	1.55×10^{-5}	4.90×10^{-4}	1.92×10^{2}
LO10119904	1.55×10^{-5}	8.17×10^{-4}	1.99×10^{2}

Mittelwert: k_2 (20 °C) = $(1.97 \pm 0.031) \times 10^{2}$ L mol^{-1} s^{-1}.

Tabelle 7.44 Reaktion von **2g** mit **58a**-K unter Zusatz von 18-Krone-6 (DMSO, 470 nm, 20 °C).

Nr.	$[E]_0$/ mol L^{-1}	$[Nu]_0$/ mol L^{-1}	[18-Krone-6]/ mol L^{-1}	k/ L mol^{-1} s^{-1}
LO16060201	3.98×10^{-5}	2.26×10^{-4}	2.44×10^{-4}	5.72×10^{4}
LO16060202	3.98×10^{-5}	4.52×10^{-4}	4.88×10^{-4}	5.98×10^{4}
LO16060203	3.98×10^{-5}	6.78×10^{-4}	7.31×10^{-4}	6.10×10^{4}
LO16060204	3.98×10^{-5}	9.03×10^{-4}	9.75×10^{-4}	5.96×10^{4}
LO16060205	3.98×10^{-5}	1.13×10^{-3}	1.22×10^{-3}	6.02×10^{4}

Mittelwert: k_2 (20 °C) = $(5.96 \pm 0.13) \times 10^{4}$ L mol^{-1} s^{-1}.

Tabelle 7.45 Reaktion von **1a**-BF_4^- mit **58a**-K (DMSO, 639 nm, 20 °C).

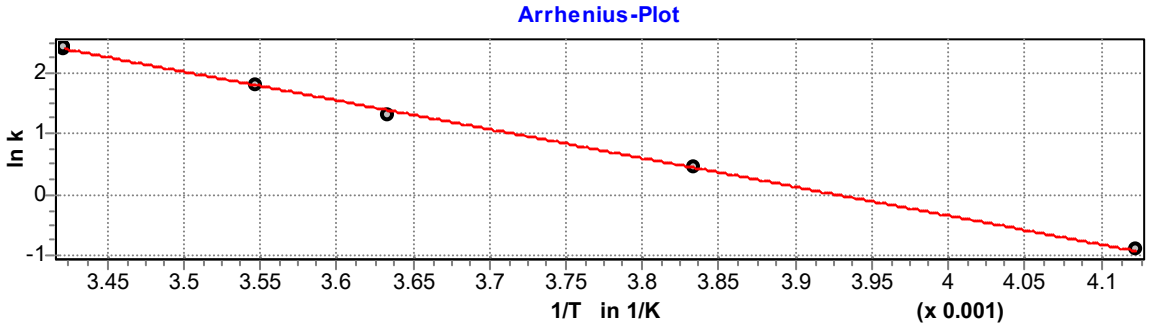
Nr.	$[E]_0$/ mol L^{-1}	$[Nu]_0$/ mol L^{-1}	[18-Krone-6]/ mol L^{-1}	k/ L mol^{-1} s^{-1}
LO14060201	1.44×10^{-5}	1.13×10^{-4}	1.22×10^{-4}	6.36×10^{5}
LO14060202	1.44×10^{-5}	2.26×10^{-4}	2.44×10^{-4}	6.42×10^{5}
LO14060203	1.44×10^{-5}	3.39×10^{-4}	3.66×10^{-4}	6.18×10^{5}
LO14060204	1.44×10^{-5}	4.52×10^{-4}	4.88×10^{-4}	5.97×10^{5}

Mittelwert: k_2 (20 °C) = (6.24 ± 0.18) × 10^5 L mol^{-1} s^{-1}.

Tabelle 7.46 Reaktion von **2b** mit **58a**-K (CH_3CN, 467 nm).

Nr.	$[E]_0$/ mol L^{-1}	$[Nu]_0$/ mol L^{-1}	[18-Krone-6]/ mol L^{-1}	Umsatz/ %	T/ °C	k/ L mol^{-1} s^{-1}
LO02079901	3.09×10^{-5}	3.15×10^{-4}	3.43×10^{4}	65.5	19.1	1.07×10^{1}
LO02079902	2.90×10^{-5}	5.92×10^{-4}	6.45×10^{-4}	75.8	19.1	1.11×10^{1}
LO02079903	3.19×10^{-5}	1.02×10^{-3}	1.11×10^{-3}	93.1	19.1	1.11×10^{1}
LO02079904	3.75×10^{-5}	7.37×10^{-4}	8.03×10^{-4}	91.2	8.8	6.04
LO02079905	2.88×10^{-5}	7.54×10^{-4}	8.21×10^{-4}	83.6	2.1	3.61
LO03079902	3.56×10^{-5}	7.14×10^{-4}	8.78×10^{-4}	88.4	-12.3	1.55
LO03079901	3.55×10^{-5}	9.90×10^{-4}	1.22×10^{-3}	83.5	-30.6	4.11×10^{-1}

Aus den Eyring-Parametern folgt: k_2 (20 °C) = 1.13 × 10^1 L mol^{-1} s^{-1}.

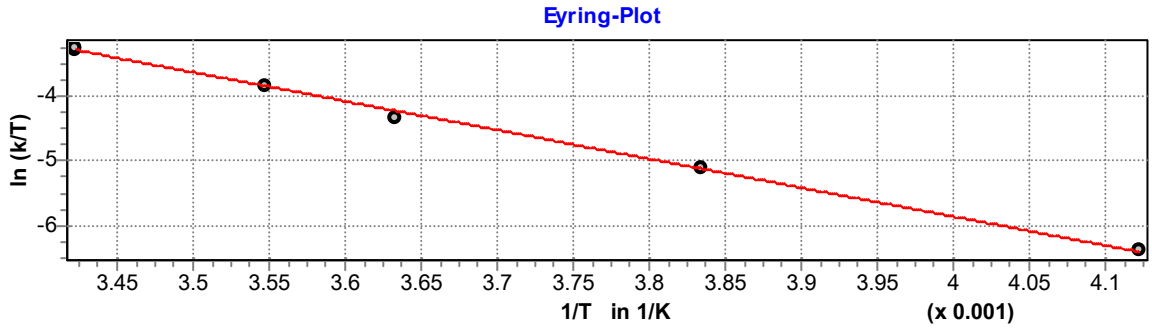


Arrhenius-Parameter:

Aktivierungsenergie: 39.06 ± 0.64 kJ mol^{-1}

ln (A): 18.45 ± 0.28

Korrelationskoeffizient: 0.9987



Aktivierungsdaten nach Eyring:

Enthalpie: 36.84 ± 0.62 kJ mol^{-1}

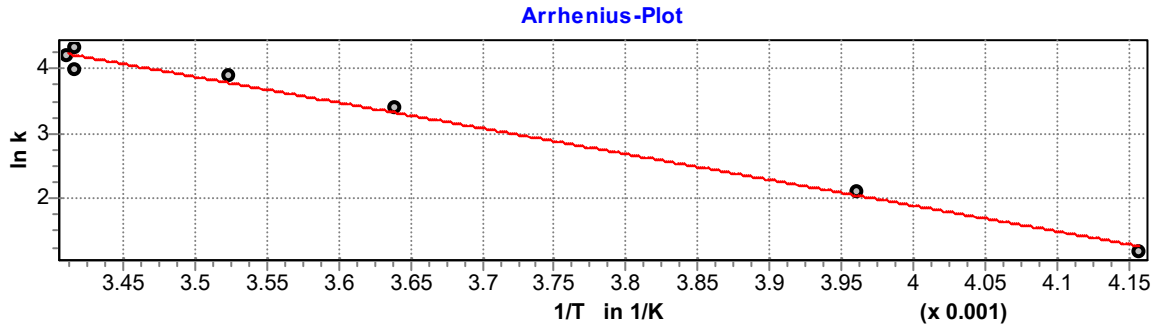
Entropie: -98.94 ± 2.27 J K^{-1} mol^{-1}

Korrelationskoeffizient: 0.9986

Tabelle 7.47 Reaktion von **2c** mit **58a**-K (CH_3CN, λ = 383 und 393 nm).

Nr.	$[E]_0$/ mol L^{-1}	$[Nu]_0$/ mol L^{-1}	[18-Krone-6]/ mol L^{-1}	Umsatz/ %	T/ °C	*k*/ L mol^{-1} s^{-1}
LO22069905	2.89×10^{-5}	1.82×10^{-4}	2.31×10^{-4}	89.6	20.0	6.54×10^{1}
LO11069901	6.16×10^{-5}	5.68×10^{-4}	6.25×10^{-4}	85.3	19.5	5.31×10^{1}
LO11069902	7.65×10^{-5}	2.35×10^{-3}	2.59×10^{-3}	92.2	19.5	7.51×10^{1}
LO11069903	7.65×10^{-5}	1.13×10^{-3}	1.24×10^{-3}	89.9	10.6	4.89×10^{1}
LO11069905	6.32×10^{-5}	1.12×10^{-3}	1.23×10^{-3}	89.8	1.6	2.95×10^{1}
LO11069906	5.67×10^{-5}	1.14×10^{-3}	1.25×10^{-3}	93.9	-20.7	8.31
LO11069904	7.62×10^{-5}	1.69×10^{-3}	1.86×10^{-3}	88.8	-32.6	3.25

Aus den Eyring-Parametern folgt: k_2 (20 °C) = 6.85×10^{1} L mol^{-1} s^{-1}.

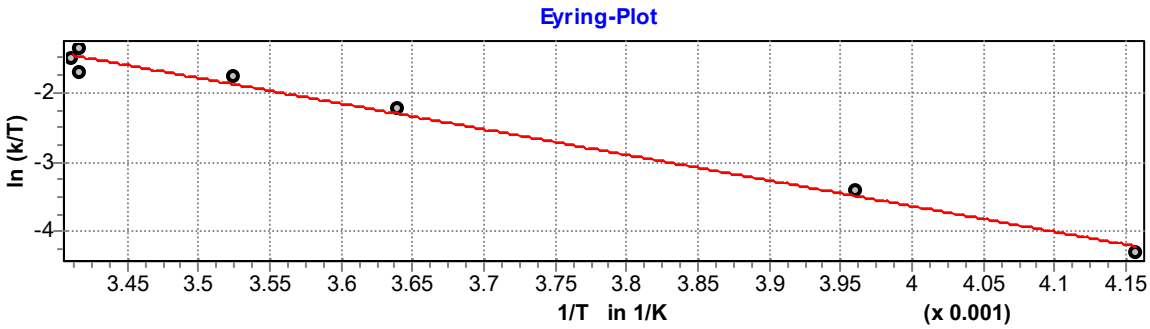


Arrhenius-Parameter:

Aktivierungsenergie: 32.97 ± 1.59 kJ mol^{-1}

ln (A): 17.8 ± 0.70

Korrelationskoeffizient: 0.9884



Aktivierungsdaten nach Eyring:

Enthalpie: 30.8 ± 1.61 kJ mol^{-1}

Entropie: -104.7 ± 5.88 J K^{-1} mol^{-1}

Korrelationskoeffizient: 0.9865

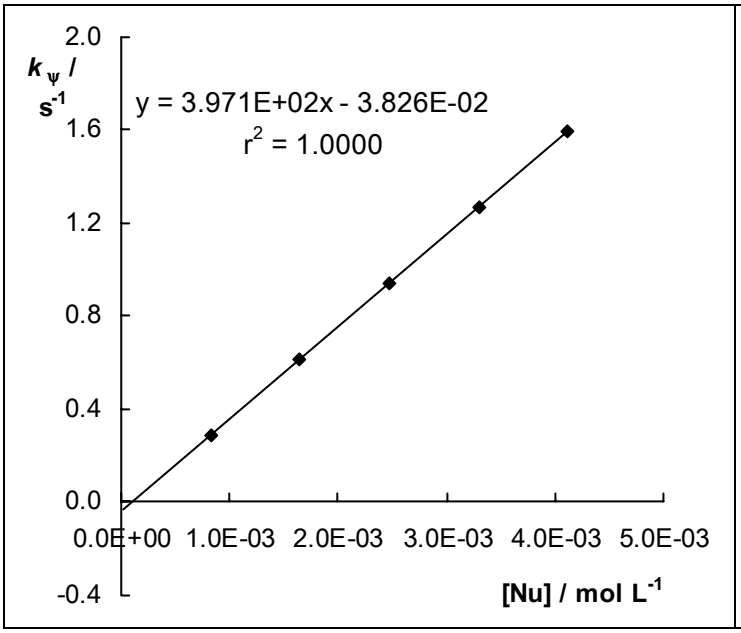
Tabelle 7.48 Reaktion von **62a** mit **58a**-K (DMSO, Zunahme von *A* bei 275 nm).

Nr.	$[E]_0$/ mol L^{-1}	$[Nu]_0$/ mol L^{-1}	[18-Krone-6]/ mol L^{-1}	k/ L mol^{-1} s^{-1}
LO08110203	8.52×10^{-5}	8.30×10^{-4}	8.71×10^{-4}	1.64
LO08110204	5.94×10^{-5}	1.54×10^{-3}	1.62×10^{-3}	1.65
LO08110201	1.18×10^{-4}	1.54×10^{-3}	1.61×10^{-3}	1.70
LO08110205	8.29×10^{-5}	2.42×10^{-3}	2.54×10^{-3}	1.69
LO08110202	7.79×10^{-5}	3.04×10^{-3}	3.18×10^{-3}	1.73

Mittelwert: k_2 (20 °C) = 1.68 ± 0.03 L mol^{-1} s^{-1}.

Tabelle 7.49 Reaktion von **62b** mit **58a**-K (DMSO, Zunahme von *A* bei 287 nm).

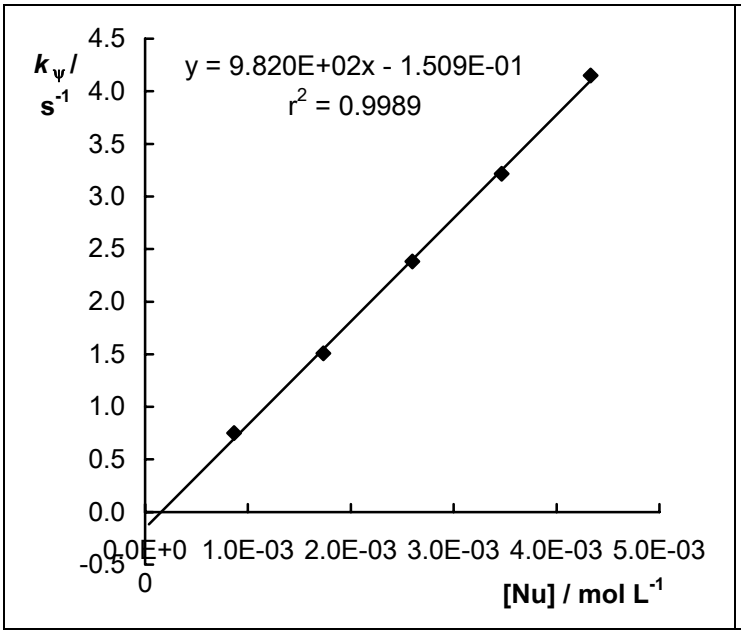
Nr.	$[E]_0$/ mol L^{-1}	$[Nu]_0$/ mol L^{-1}	[18-Krone-6]/ mol L^{-1}	$k_{1\psi}$/ s^{-1}
LO20110202	1.42×10^{-4}	8.24×10^{-4}	8.64×10^{-4}	2.88×10^{-1}
LO20110203	1.42×10^{-4}	1.65×10^{-3}	1.73×10^{-3}	6.17×10^{-1}
LO20110204	1.42×10^{-4}	2.47×10^{-3}	2.59×10^{-3}	9.44×10^{-1}
LO20110205	1.42×10^{-4}	3.29×10^{-3}	3.46×10^{-3}	1.27
LO20110206	1.42×10^{-4}	4.12×10^{-3}	4.32×10^{-3}	1.60



k_2(20 °C) = 3.97 × 10^2 L mol^{-1} s^{-1}
r^2 = 0.9999

Tabelle 7.50 Reaktion von **62c** mit **58a**-K (DMSO, Zunahme von *A* bei 310 nm).

Nr.	$[E]_0$/ mol L^{-1}	$[Nu]_0$/ mol L^{-1}	[18-Krone-6]/ mol L^{-1}	$k_{1\psi}$/ s^{-1}
LO19110207	1.03 × 10^{-4}	8.66 × 10^{-4}	9.31 × 10^{-4}	7.50 × 10^{-1}
LO19110203	1.03 × 10^{-4}	1.73 × 10^{-3}	1.86 × 10^{-3}	1.51
LO19110204	1.03 × 10^{-4}	2.60 × 10^{-3}	2.79 × 10^{-3}	2.38
LO19110205	1.03 × 10^{-4}	3.46 × 10^{-3}	3.72 × 10^{-3}	3.22
LO19110206	1.03 × 10^{-4}	4.33 × 10^{-3}	4.65 × 10^{-3}	4.15



k_2(20 °C) = 9.82 × 10^2 L mol^{-1} s^{-1}
r^2 = 0.9989

7.7.3 Reaktionen mit dem Carbanion des Diethyl(cyanomethyl)phosphonats (58b-K)

Tabelle 7.51 Reaktion von **2a** mit **58b**-K (DMSO, 520 nm, 20 °C).

Nr.	$[E]_0$/ mol L^{-1}	$[Nu]_0$/ mol L^{-1}	Umsatz / %	k/ L mol^{-1} s^{-1}
LO08119905	2.50×10^{-5}	6.23×10^{-4}	20.4	2.78
LO08119904	2.55×10^{-5}	3.18×10^{-3}	61.0	2.79
LO08119903	2.53×10^{-5}	1.57×10^{-3}	50.2	2.79

Mittelwert: k_2 (20 °C) = (2.78 ± 0.01) L mol^{-1} s^{-1}.

Tabelle 7.52 Reaktion von **2b** mit **58b**-K (DMSO, 480 nm, 20 °C).

Nr.	$[E]_0$/ mol L^{-1}	$[Nu]_0$/ mol L^{-1}	[18-Krone-6]/ mol L^{-1}	Umsatz/ %	k/ L mol^{-1} s^{-1}
LO04089904	2.93×10^{-5}	2.82×10^{-4}	3.65×10^{-4}	30.8	6.17
LO04089901	3.18×10^{-5}	6.11×10^{-4}	7.91×10^{-4}	52.9	6.28
LO04089903	2.80×10^{-5}	1.07×10^{-3}	1.39×10^{-3}	80.1	6.45
LO04089905	3.02×10^{-5}	1.94×10^{-3}	2.51×10^{-3}	80.2	6.55
LO04089902	3.04×10^{-5}	1.95×10^{-3}	2.53×10^{-3}	80.4	6.33

Mittelwert: k_2 (20 °C) = (6.36 ± 0.13) L mol^{-1} s^{-1}.

Tabelle 7.53 Reaktion von **2c** mit **58b**-K (DMSO, 393 nm, 20 °C).

Nr.	$[E]_0$/ mol L^{-1}	$[Nu]_0$/ mol L^{-1}	[18-Krone-6]/ mol L^{-1}	Umsatz/ %	k/ L mol^{-1} s^{-1}
LO08119902	3.77×10^{-5}	3.31×10^{-4}	-	80.6	4.39×10^{1}
LO05089903	4.63×10^{-5}	3.31×10^{-4}	3.79×10^{-4}	80.1	3.93×10^{1}
LO05089907	3.43×10^{-5}	4.57×10^{-4}	5.23×10^{-4}	80.6	4.03×10^{1}
LO05089901	3.48×10^{-5}	5.97×10^{-4}	6.83×10^{-4}	80.3	4.22×10^{1}
LO08119901	2.98×10^{-5}	7.83×10^{-4}	-	80.8	4.36×10^{1}
LO05089904	3.40×10^{-5}	1.30×10^{-3}	1.49×10^{-3}	80.1	4.30×10^{1}

Mittelwert: k_2 (20 °C) = (4.21 ± 0.17) × 10^1 L mol^{-1} s^{-1}.

Tabelle 7.54 Reaktion von **2d** mit **58b**-K (DMSO, 373 nm, 20 °C).

Nr.	$[E]_0$/ mol L^{-1}	$[Nu]_0$/ mol L^{-1}	[18-Krone-6]/ mol L^{-1}	Umsatz/ %	k/ L mol^{-1} s^{-1}
LO05089906	3.46×10^{-5}	2.44×10^{-4}	2.79×10^{-4}	80.8	6.27×10^{1}
LO14099901	3.44×10^{-5}	5.07×10^{-4}	5.62×10^{-4}	80.7	6.88×10^{1}
LO15099901	3.43×10^{-5}	7.05×10^{-4}	7.07×10^{-4}	80.3	6.65×10^{1}
LO05089908	2.48×10^{-5}	9.08×10^{-4}	1.04×10^{-3}	80.6	6.06×10^{1}
LO15099902	3.93×10^{-5}	1.08×10^{-3}	1.08×10^{-4}	80.5	6.20×10^{1}

Mittelwert: k_2 (20 °C) = $(6.41 \pm 0.30) \times 10^{1}$ L mol^{-1} s^{-1}.

Tabelle 7.55 Reaktion von **2g** mit **58b**-K (DMSO, 470 nm, 20 °C).

Nr.	$[E]_0$/ mol L^{-1}	$[Nu]_0$/ mol L^{-1}	[18-Krone-6]/ mol L^{-1}	k/ L mol^{-1} s^{-1}
LO04070201	3.98×10^{-5}	2.67×10^{-4}	2.81×10^{-4}	2.04×10^{4}
LO04070202	3.98×10^{-5}	5.35×10^{-4}	5.62×10^{-4}	1.98×10^{4}
LO04070203	3.98×10^{-5}	8.02×10^{-4}	8.43×10^{-4}	2.13×10^{4}
LO04070204	3.98×10^{-5}	1.07×10^{-3}	1.12×10^{-3}	2.17×10^{4}
LO04070205	3.98×10^{-5}	1.60×10^{-3}	1.69×10^{-3}	2.17×10^{4}

Mittelwert: k_2 (20 °C) = $(2.10 \pm 0.07) \times 10^{4}$ L mol^{-1} s^{-1}.

Tabelle 7.56 Reaktion von **1a**-BF_4 mit **58b**-K (DMSO, 637 nm, 20 °C).

Nr.	$[E]_0$/ mol L^{-1}	$[Nu]_0$/ mol L^{-1}	[18-Krone-6]/ mol L^{-1}	k/ L mol^{-1} s^{-1}
LO03070201	7.21×10^{-6}	5.35×10^{-5}	5.62×10^{-5}	3.56×10^{5}
LO03070202	7.21×10^{-6}	1.07×10^{-4}	1.12×10^{-4}	3.59×10^{5}
LO03070203	7.21×10^{-6}	1.60×10^{-4}	1.69×10^{-4}	3.69×10^{5}
LO03070204	7.21×10^{-6}	2.14×10^{-4}	2.25×10^{-4}	3.54×10^{5}
LO03070205	7.21×10^{-6}	2.67×10^{-4}	2.81×10^{-4}	3.67×10^{5}

Mittelwert: k_2 (20 °C) = $(3.61 \pm 0.06) \times 10^{5}$ L mol^{-1} s^{-1}.

7.7.4 Reaktionen mit dem Carbanion des (Diphenylphosphinoyl)essigsäureethylesters (58c-K)

Tabelle 7.57 Reaktion von **2a** mit **58c**-K (DMSO, 520 nm, 20 °C).

Nr.	$[E]_0$/ mol L^{-1}	$[Nu]_0$/ mol L^{-1}	[18-Krone-6]/ mol L^{-1}	Umsatz / %	k/ L mol^{-1} s^{-1}
LO19060207	3.45×10^{-5}	2.12×10^{-4}	2.67×10^{-4}	83.9	1.09×10^{1}
LO19060206	3.45×10^{-5}	4.40×10^{-4}	5.54×10^{-4}	92.6	1.09×10^{1}
LO19060208	3.45×10^{-5}	7.93×10^{-4}	1.00×10^{-3}	93.7	1.05×10^{1}
LO19060205	3.45×10^{-5}	1.13×10^{-3}	1.42×10^{-3}	93.0	1.06×10^{1}

Mittelwert: k_2 (20 °C) = $(1.07 \pm 0.02) \times 10^{1}$ L mol^{-1} s^{-1}.

Tabelle 7.58 Reaktion von **2b** mit **58c**-K (DMSO, 486 nm, 20 °C).

Nr.	$[E]_0$/ mol L^{-1}	$[Nu]_0$/ mol L^{-1}	[18-Krone-6]/ mol L^{-1}	Umsatz / %	k/ L mol^{-1} s^{-1}
LO27099901	3.10×10^{-5}	3.07×10^{-4}	3.41×10^{-4}	87.4	1.46×10^{1}
LO27099907	3.17×10^{-5}	6.63×10^{-4}	-	89.4	1.47×10^{1}
LO27099906	2.52×10^{-5}	7.58×10^{-4}	-	91.1	1.50×10^{1}
LO27099904	3.27×10^{-5}	1.00×10^{-3}	-	89.1	1.43×10^{1}
LO27099903	3.16×10^{-5}	1.24×10^{-3}	1.38×10^{-3}	87.5	1.44×10^{1}

Mittelwert: k_2 (20 °C) = $(1.46 \pm 0.02) \times 10^{1}$ L mol^{-1} s^{-1}.

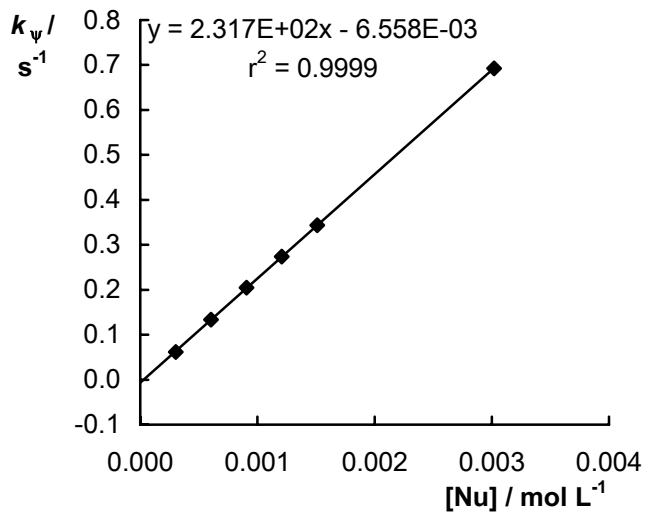
Tabelle 7.59 Reaktion von **2c** mit **58c**-K (DMSO, 393 nm, 20 °C).

Nr.	$[E]_0$/ mol L^{-1}	$[Nu]_0$/ mol L^{-1}	Umsatz / %	k/ L mol^{-1} s^{-1}
LO29099901	3.51×10^{-5}	3.29×10^{-4}	61.9	1.41×10^{2}
LO29099905	3.63×10^{-5}	4.77×10^{-4}	70.3	1.33×10^{2}
LO29099902	3.63×10^{-5}	6.14×10^{-4}	76.8	1.30×10^{2}
LO29099904	3.49×10^{-5}	9.16×10^{-4}	64.3	1.30×10^{2}
LO29099903	3.58×10^{-5}	1.21×10^{-3}	73.1	1.31×10^{2}

Mittelwert: k_2 (20 °C) = $(1.33 \pm 0.04) \times 10^{2}$ L mol^{-1} s^{-1}.

Tabelle 7.60 Reaktion von **2d** mit **58c**-K (DMSO, 371 nm, 20 °C).

Nr.	$[E]_0$/ mol L^{-1}	$[Nu]_0$/ mol L^{-1}	[18-Krone-6]/ mol L^{-1}	k_ψ/ s^{-1}
LO18060201	6.76×10^{-5}	3.02×10^{-4}	3.81×10^{-4}	6.18×10^{-2}
LO18060202	6.76×10^{-5}	6.04×10^{-4}	7.61×10^{-4}	1.34×10^{-1}
LO18060203	6.76×10^{-5}	9.06×10^{-4}	1.14×10^{-3}	2.05×10^{-1}
LO18060204	6.76×10^{-5}	1.21×10^{-3}	1.52×10^{-3}	2.74×10^{-1}
LO18060205	6.76×10^{-5}	1.51×10^{-3}	1.90×10^{-3}	3.43×10^{-1}
LO18060206	6.76×10^{-5}	3.02×10^{-3}	3.81×10^{-3}	6.93×10^{-1}



k_2(20 °C) = 2.32×10^2 L mol^{-1} s^{-1}

r^2 = 0.9999

Tabelle 7.61 Reaktion von **2g** mit **58c**-K (DMSO, 470 nm, 20 °C).

Nr.	$[E]_0$/ mol L^{-1}	$[Nu]_0$/ mol L^{-1}	[18-Krone-6]/ mol L^{-1}	k/ L mol^{-1} s^{-1}
LO17060202	3.98×10^{-5}	2.39×10^{-4}	2.68×10^{-4}	8.50×10^4
LO17060203	3.98×10^{-5}	3.58×10^{-4}	4.03×10^{-4}	8.75×10^4
LO17060204	3.98×10^{-5}	4.78×10^{-4}	5.37×10^{-4}	8.92×10^4
LO17060205	3.98×10^{-5}	5.97×10^{-4}	6.71×10^{-4}	8.73×10^4
LO17060206	3.98×10^{-5}	1.19×10^{-3}	1.34×10^{-3}	8.90×10^4

Mittelwert: k_2 (20 °C) = (8.76 ± 0.15) × 10^4 L mol^{-1} s^{-1}.

Tabelle 7.62 Reaktion von **1a**-BF_4 mit **58c**-K (DMSO, 639 nm, 20 °C).

Nr.	$[E]_0$/ mol L^{-1}	$[Nu]_0$/ mol L^{-1}	[18-Krone-6]/ mol L^{-1}	k/ L mol^{-1} s^{-1}
LO15060201	9.01×10^{-6}	5.97×10^{-5}	6.71×10^{-5}	1.99×10^{6}
LO15060202	9.01×10^{-6}	1.19×10^{-4}	1.34×10^{-4}	2.03×10^{6}
LO15060203	9.01×10^{-6}	1.79×10^{-4}	2.01×10^{-4}	1.89×10^{6}
LO15060204	9.01×10^{-6}	2.99×10^{-5}	3.36×10^{-5}	2.15×10^{6}
LO15060205	9.01×10^{-6}	4.48×10^{-5}	5.03×10^{-5}	2.23×10^{6}

Mittelwert: k_2 (20 °C) = (2.02 ± 0.94) × 10^6 L mol^{-1} s^{-1}.

7.7.5 Reaktionen mit dem Carbanion des (Diphenylphosphinoyl)acetonitrils (58d-K)

Tabelle 7.63 Reaktion von **2b** mit **58d**-K (DMSO, 486 nm, 20 °C).

Nr.	$[E]_0$/ mol L^{-1}	$[Nu]_0$/ mol L^{-1}	[18-Krone-6]/ mol L^{-1}	k/ L mol^{-1} s^{-1}
LO23099903	2.71×10^{-5}	2.63×10^{-4}	2.81×10^{-4}	1.04×10^{1}
LO24099901	2.70×10^{-5}	5.32×10^{-4}	-	1.04×10^{1}
LO23099901	2.92×10^{-5}	5.66×10^{-4}	6.06×10^{-4}	1.12×10^{1}
LO24099902	2.65×10^{-5}	8.00×10^{-4}	-	1.06×10^{1}
LO23099902	2.63×10^{-5}	1.02×10^{-3}	1.09×10^{-4}	1.09×10^{1}

Mittelwert: k_2 (20 °C) = (1.08 ± 0.03) × 10^1 L mol^{-1} s^{-1}.

Tabelle 7.64 Reaktion von **2c** mit **58d**-K (DMSO, 420 nm, 20 °C).

Nr.	$[E]_0$/ mol L^{-1}	$[Nu]_0$/ mol L^{-1}	[18-Krone-6]/ mol L^{-1}	k/ L mol^{-1} s^{-1}
LO18109901	3.92×10^{-5}	3.94×10^{-4}	4.19×10^{-4}	7.04×10^{1}
LO18109902	4.03×10^{-5}	6.37×10^{-4}	6.78×10^{-4}	7.11×10^{1}
LO18109903	3.00×10^{-5}	7.32×10^{-4}	7.79×10^{-4}	6.78×10^{1}

Mittelwert: k_2 (20 °C) = (6.95 ± 0.16) × 10^1 L mol^{-1} s^{-1}.

Tabelle 7.65 Reaktion von **2g** mit **58d**-K (DMSO, 470 nm, 20 °C).

Nr.	$[E]_0$/ mol L^{-1}	$[Nu]_0$/ mol L^{-1}	[18-Krone-6]/ mol L^{-1}	k/ L mol^{-1} s^{-1}
LO28060205	3.98×10^{-5}	5.07×10^{4}	5.24×10^{-4}	3.98×10^{4}
LO28060204	3.98×10^{-5}	1.01×10^{-3}	1.05×10^{-3}	4.09×10^{4}
LO28060203	3.98×10^{-5}	1.52×10^{-3}	1.57×10^{-3}	4.14×10^{4}
LO28060202	3.98×10^{-5}	2.03×10^{-3}	2.09×10^{-3}	4.05×10^{4}
LO28060201	3.98×10^{-5}	3.04×10^{-3}	3.14×10^{-3}	4.13×10^{4}

Mittelwert: k_2 (20 °C) = (4.08 ± 0.06) × 10^4 L mol^{-1} s^{-1}.

Tabelle 7.66 Reaktion von **2d** mit **58d**-K (DMSO, 370 nm, 20 °C).

Nr.	$[E]_0$/ mol L^{-1}	$[Nu]_0$/ mol L^{-1}	[18-Krone-6]/ mol L^{-1}	k/ L mol^{-1} s^{-1}
LO27060201	6.76×10^{-5}	5.07×10^{-4}	5.24×10^{-4}	1.11×10^{2}
LO27060202	6.76×10^{-5}	1.01×10^{-3}	1.05×10^{-3}	1.19×10^{2}
LO27060203	6.76×10^{-5}	1.52×10^{-3}	1.57×10^{-3}	1.21×10^{2}
LO27060204	6.76×10^{-5}	2.03×10^{-3}	2.09×10^{-3}	1.21×10^{2}
LO27060205	6.76×10^{-5}	2.54×10^{-3}	2.62×10^{-3}	1.20×10^{2}
LO27060206	6.76×10^{-5}	3.04×10^{-3}	3.14×10^{-3}	1.20×10^{2}

Mittelwert: k_2 (20 °C) = (1.19 ± 0.03) × 10^2 L mol^{-1} s^{-1}.

Tabelle 7.67 Reaktion von **1a**-BF_4^- mit **58d**-K (DMSO, 637 nm, 20 °C).

Nr.	$[E]_0$/ mol L^{-1}	$[Nu]_0$/ mol L^{-1}	[18-Krone-6]/ mol L^{-1}	k/ L mol^{-1} s^{-1}
LO01070201	7.21×10^{-6}	5.27×10^{-5}	5.59×10^{-5}	1.98×10^{6}
LO01070205	7.21×10^{-6}	7.90×10^{-5}	8.38×10^{-5}	2.20×10^{6}
LO01070202	7.21×10^{-6}	1.05×10^{-4}	1.12×10^{-4}	2.15×10^{6}
LO01070204	7.21×10^{-6}	1.32×10^{-4}	1.40×10^{-4}	2.08×10^{6}
LO01070203	7.21×10^{-6}	1.58×10^{-4}	1.68×10^{-4}	1.99×10^{6}

Mittelwert: k_2 (20 °C) = (2.08 ± 0.08) × 10^6 L mol^{-1} s^{-1}.

7.7.6 Reaktionen mit Ethoxycarbonylmethylentriphenylphosphoran (57a)

Tabelle 7.68 Reaktion von **1a**-BF_4 mit **57a** (DMSO, 640 nm, 20 °C).

Nr.	$[E]_0$/ mol L^{-1}	$[Nu]_0$/ mol L^{-1}	Umsatz/ %	k/ L mol^{-1} s^{-1}
LO19060108*	1.82×10^{-5}	1.88×10^{-4}	89.1	2.21×10^{1}
LO19060105	1.78×10^{-5}	2.63×10^{-4}	93.1	2.36×10^{1}
LO19060104*	1.84×10^{-5}	5.43×10^{-4}	93.3	2.39×10^{1}
LO19060107	1.80×10^{-5}	7.98×10^{-4}	84.4	2.43×10^{1}
LO19060106*	1.77×10^{-5}	1.05×10^{-3}	83.0	2.48×10^{1}

* bei 620 nm am J&M 1 gemessen.

Mittelwert: k_2 (20 °C) = (2.37 ± 0.10) × 10^1 L mol^{-1} s^{-1}.

Tabelle 7.69 Reaktion von **1a**-BF_4 mit **57a** (CH_2Cl_2, 640 nm, 20 °C).

Nr.	$[E]_0$/ mol L^{-1}	$[Nu]_0$/ mol L^{-1}	Umsatz/ %	k/ L mol^{-1} s^{-1}
LO21060102	1.64×10^{-5}	1.66×10^{-4}	89.4	1.31×10^{2}
LO21060105	1.73×10^{-5}	3.07×10^{-4}	80.4	1.27×10^{2}
LO21060106	1.73×10^{-5}	4.40×10^{-4}	72.1	1.26×10^{2}
LO21060101	2.16×10^{-5}	4.57×10^{-4}	83.5	1.26×10^{2}
LO21060104	1.70×10^{-5}	6.49×10^{-4}	74.5	1.29×10^{2}
LO21060103	1.64×10^{-5}	8.34×10^{-4}	74.4	1.28×10^{2}

Mittelwert: k_2 (20 °C) = 1.28 ± 0.02 × 10^2 L mol^{-1} s^{-1}.

Tabelle 7.70 Reaktion von **2g** mit **57a** (DMSO, 424 nm, 20 °C).

Nr.	$[E]_0$/ mol L^{-1}	$[Nu]_0$/ mol L^{-1}	Umsatz/ %	k/ L mol^{-1} s^{-1}
LO22080104	3.82×10^{-5}	5.32×10^{-4}	90.2	1.10
LO22080101	4.16×10^{-5}	1.45×10^{-3}	89.9	1.08
LO22080103	3.77×10^{-5}	1.97×10^{-3}	59.6	1.11
LO22080102	3.85×10^{-5}	2.69×10^{-3}	89.6	1.06

Mittelwert: k_2 (20 °C) = 1.09 ± 0.02 L mol^{-1} s^{-1}.

Tabelle 7.71 Reaktion von **1c**-BF_4 mit **57a** (DMSO, 625 nm, 20 °C).

Nr.	$[E]_0$/ mol L^{-1}	$[Nu]_0$/ mol L^{-1}	k/ L mol^{-1} s^{-1}
LO24080104	1.02×10^{-5}	1.74×10^{-4}	1.07×10^{2}
LO24080101	1.02×10^{-5}	3.48×10^{-4}	1.06×10^{2}
LO24080105	1.02×10^{-5}	5.22×10^{-4}	1.05×10^{2}
LO24080103	1.02×10^{-5}	6.96×10^{-4}	1.06×10^{2}
LO24080102	1.02×10^{-5}	8.70×10^{-4}	1.05×10^{2}

Mittelwert: k_2 (20 °C) = (1.06 ± 0.01) × 10^2 L mol^{-1} s^{-1}.

Tabelle 7.72 Reaktion von **1c**-BF_4 mit **57a** (CH_2Cl_2, 625 nm, 20 °C).

Nr.	$[E]_0$/ mol L^{-1}	$[Nu]_0$/ mol L^{-1}	k/ L mol^{-1} s^{-1}
LO06110105	1.19×10^{-5}	1.31×10^{-4}	1.29×10^{3}
LO06110104	1.19×10^{-5}	2.62×10^{-4}	1.28×10^{3}
LO06110103	1.19×10^{-5}	3.93×10^{-4}	1.28×10^{3}
LO06110102	1.19×10^{-5}	5.24×10^{-4}	1.28×10^{3}
LO06110101	1.19×10^{-5}	6.55×10^{-4}	1.26×10^{3}

Mittelwert: k_2 (20 °C) = (1.28 ± 0.01) × 10^3 L mol^{-1} s^{-1}.

Tabelle 7.73 Reaktion von **1d**-BF_4 mit **57a** (CH_2Cl_2, 628 nm, 20 °C).

Nr.	$[E]_0$/ mol L^{-1}	$[Nu]_0$/ mol L^{-1}	k/ L mol^{-1} s^{-1}
LO05110105	1.09×10^{-5}	1.28×10^{-4}	3.71×10^{3}
LO05110104	1.09×10^{-5}	2.57×10^{-4}	3.67×10^{3}
LO05110103	1.09×10^{-5}	3.85×10^{-4}	3.69×10^{3}
LO05110102	1.09×10^{-5}	5.13×10^{-4}	3.64×10^{3}
LO05110101	1.09×10^{-5}	6.42×10^{-4}	3.71×10^{3}

Mittelwert: k_2 (20 °C) = (3.68 ± 0.03) × 10^3 L mol^{-1} s^{-1}.

Tabelle 7.74 Reaktion von **1f**-BF_4 mit **57a** (DMSO, 613 nm, 20 °C).

Nr.	$[E]_0$/ mol L^{-1}	$[Nu]_0$/ mol L^{-1}	k/ L mol^{-1} s^{-1}
LO25080105	1.43×10^{-5}	3.50×10^{-4}	1.97×10^{3}
LO25080101	1.43×10^{-5}	7.00×10^{-4}	1.80×10^{3}
LO25080104	1.43×10^{-5}	1.05×10^{-3}	1.88×10^{3}
LO25080102	1.43×10^{-5}	1.40×10^{-3}	1.91×10^{3}
LO25080103	1.43×10^{-5}	1.75×10^{-3}	1.85×10^{3}

Mittelwert: k_2 (20 °C) = (1.89 ± 0.06) × 10^3 L mol^{-1} s^{-1}.

Tabelle 7.75 Reaktion von **1f**-BF_4 mit **57a** (CH_2Cl_2, 613 nm, 20 °C).

Nr.	$[E]_0$/ mol L^{-1}	$[Nu]_0$/ mol L^{-1}	k/ L mol^{-1} s^{-1}
LO04090105	1.23×10^{-5}	1.60×10^{-4}	2.95×10^{4}
LO04090104	1.23×10^{-5}	3.19×10^{-4}	2.92×10^{4}
LO04090103	1.23×10^{-5}	4.79×10^{-4}	2.80×10^{4}
LO04090102	1.23×10^{-5}	6.38×10^{-4}	2.71×10^{4}
LO04090101	1.23×10^{-5}	7.98×10^{-4}	2.74×10^{4}

Mittelwert: k_2 (20 °C) = (2.82 ± 0.09) × 10^4 L mol^{-1} s^{-1}.

Tabelle 7.76 Reaktion von **1e**-BF_4 mit **57a** (DMSO, 620 nm, 20 °C).

Nr.	$[E]_0$/ mol L^{-1}	$[Nu]_0$/ mol L^{-1}	k/ L mol^{-1} s^{-1}
LO30080105	1.63×10^{-5}	2.48×10^{-4}	6.74×10^{2}
LO30080104	1.63×10^{-5}	4.96×10^{-4}	6.80×10^{2}
LO30080103	1.63×10^{-5}	7.44×10^{-4}	6.86×10^{2}
LO30080102	1.63×10^{-5}	9.92×10^{-4}	6.85×10^{2}
LO30080101	1.63×10^{-5}	1.24×10^{-3}	6.77×10^{2}

Mittelwert: k_2 (20 °C) = (6.81 ± 0.05) × 10^2 L mol^{-1} s^{-1}.

Tabelle 7.77 Reaktion von **2h** mit **57a** (DMSO, 441 nm, 20 °C).

Nr.	$[E]_0$/ mol L^{-1}	$[Nu]_0$/ mol L^{-1}	k/ L mol^{-1} s^{-1}
LO28080105	1.56×10^{-5}	2.35×10^{-4}	6.94×10^{2}
LO28080104	1.56×10^{-5}	4.71×10^{-4}	6.83×10^{2}
LO28080103	1.56×10^{-5}	7.06×10^{-4}	6.81×10^{2}
LO28080102	1.56×10^{-5}	9.42×10^{-4}	6.77×10^{2}
LO28080101	1.56×10^{-5}	1.18×10^{-3}	6.71×10^{2}

Mittelwert: k_2 (20 °C) = (6.81 ± 0.08) × 10^2 L mol^{-1} s^{-1}.

7.7.7 Reaktionen mit Carbethoxyethylidentriphenylphosphoran (57b)

Tabelle 7.78 Reaktion von **1f**-BF_4 mit **57b** (CH_2Cl_2, 613 nm, 20 °C).

Nr.	$[E]_0$/ mol L^{-1}	$[Nu]_0$/ mol L^{-1}	k/ L mol^{-1} s^{-1}
BJH019_5	1.28×10^{-5}	1.87×10^{-4}	2.59×10^{4}
BJH019_4	1.28×10^{-5}	3.74×10^{-4}	2.52×10^{4}
BJH019_3	1.28×10^{-5}	5.61×10^{-4}	2.53×10^{4}
BJH019_2	1.28×10^{-5}	7.48×10^{-4}	2.45×10^{4}
BJH019_1	1.28×10^{-5}	9.35×10^{-4}	2.38×10^{4}

Mittelwert: k_2 (20 °C) = (2.49 ± 0.07) × 10^4 L mol^{-1} s^{-1}.

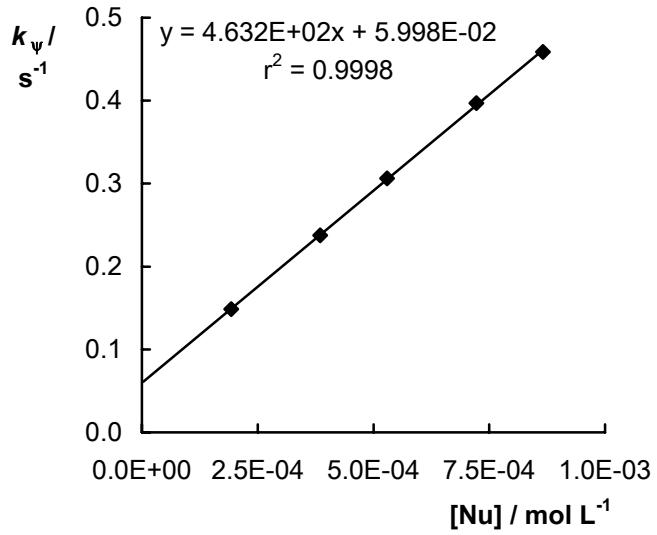
Tabelle 7.79 Reaktion von **1g**-BF_4 mit **57b** (CH_2Cl_2, 622 nm, 20 °C).

Nr.	$[E]_0$/ mol L^{-1}	$[Nu]_0$/ mol L^{-1}	k/ L mol^{-1} s^{-1}
BJH021_4	8.96×10^{-6}	1.74×10^{-4}	1.95×10^{5}
BJH021_3	8.96×10^{-6}	2.61×10^{-4}	1.90×10^{5}
BJH021_2	8.96×10^{-6}	3.48×10^{-4}	1.92×10^{5}
BJH021_1	8.96×10^{-6}	4.36×10^{-4}	2.00×10^{5}

Mittelwert: k_2 (20 °C) = (1.94 ± 0.04) × 10^5 L mol^{-1} s^{-1}.

Tabelle 7.80 Reaktion von **1b**-BF_4 mit **57b** (CH_2Cl_2, 642 nm, 20 °C).

Nr.	$[E]_0$/ mol L^{-1}	$[Nu]_0$/ mol L^{-1}	k_ψ/ s^{-1}
BJH023_5	9.09×10^{-6}	1.93×10^{-4}	1.48×10^{-1}
BJH023_4	9.09×10^{-6}	3.85×10^{-4}	2.38×10^{-1}
BJH023_3	9.09×10^{-6}	5.29×10^{-4}	3.07×10^{-1}
BJH023_2	9.09×10^{-6}	7.22×10^{-4}	3.97×10^{-1}
BJH023_1	9.09×10^{-6}	8.66×10^{-4}	4.59×10^{-1}



k_2(20 °C) = 4.63×10^2 L mol^{-1} s^{-1}

k_- = 6.00×10^{-2} s^{-1}

r^2 = 0.9998

Tabelle 7.81 Reaktion von **1d**-BF_4 mit **57b** (CH_2Cl_2, 628 nm, 20 °C).

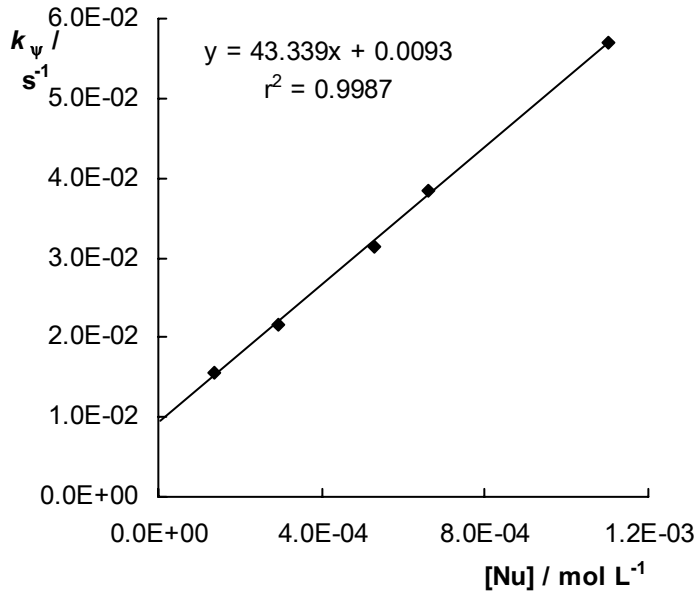
Nr.	$[E]_0$/ mol L^{-1}	$[Nu]_0$/ mol L^{-1}	k/ L mol^{-1} s^{-1}
BJH028_5	1.16×10^{-5}	1.87×10^{-4}	3.71×10^3
BJH028_4	1.16×10^{-5}	3.74×10^{-4}	3.71×10^3
BJH028_3	1.16×10^{-5}	5.61×10^{-4}	3.90×10^3
BJH028_2	1.16×10^{-5}	7.48×10^{-4}	3.80×10^3
BJH028_1	1.16×10^{-5}	9.34×10^{-4}	3.87×10^3

Mittelwert: k_2 (20 °C) = (3.80 ± 0.08) × 10^3 L mol^{-1} s^{-1}.

7.7.8 Reaktionen mit Cyanomethylentriphenylphosphoran (57c)

Tabelle 7.82 Reaktion von **1a**-BF_4 mit **57c** (CH_2Cl_2, 639 nm, 20 °C).

Nr.	$[E]_0$/ mol L^{-1}	$[Nu]_0$/ mol L^{-1}	Umsatz/ %	k_ψ/ s^{-1}
BJH007_2	1.81×10^{-5}	1.10×10^{-3}	67.0	5.71×10^{-2}
BJH007_3	1.48×10^{-5}	1.35×10^{-4}	22.6	1.57×10^{-2}
BJH007_4	1.61×10^{-5}	2.93×10^{-4}	44.7	2.17×10^{-2}
BJH007_1	1.74×10^{-5}	5.30×10^{-4}	49.8	3.14×10^{-2}
BJH007_5	1.45×10^{-5}	6.61×10^{-4}	58.1	3.85×10^{-2}



k_2(20 °C) = 4.33×10^1 L mol^{-1} s^{-1}

k_- = 9.29×10^{-3} s^{-1}

r^2 = 0.9987

Tabelle 7.83 Reaktion von **1f**-BF_4 mit **57c** (CH_2Cl_2, 613 nm, 20 °C).

Nr.	$[E]_0$/ mol L^{-1}	$[Nu]_0$/ mol L^{-1}	k/ L mol^{-1} s^{-1}
BJH008_1	9.88×10^{-6}	1.02×10^{-3}	1.21×10^4
BJH008_2	9.88×10^{-6}	8.15×10^{-4}	1.24×10^4
BJH008_3	9.88×10^{-6}	6.11×10^{-4}	1.24×10^4
BJH008_4	9.88×10^{-6}	4.08×10^{-4}	1.23×10^4
BJH008_5	9.88×10^{-6}	2.04×10^{-4}	1.18×10^4

Mittelwert: k_2 (20 °C) = $(1.22 \pm 0.02) \times 10^4$ L mol^{-1} s^{-1}.

Tabelle 7.84 Reaktion von **1i**-BF_4 mit **57c** (CH_2Cl_2, 672 nm, 20 °C).

Nr.	$[E]_0$/ mol L^{-1}	$[Nu]_0$/ mol L^{-1}	k/ L mol^{-1} s^{-1}
BJH009_5	7.61×10^{-6}	7.96×10^{-5}	4.58×10^{5}
BJH009_4	7.61×10^{-6}	1.59×10^{-4}	4.62×10^{5}
BJH009_3	7.61×10^{-6}	2.39×10^{-4}	4.64×10^{5}
BJH009_2	7.61×10^{-6}	3.19×10^{-4}	4.57×10^{5}
BJH009_1	7.61×10^{-6}	3.98×10^{-4}	4.36×10^{5}

Mittelwert: k_2 (20 °C) = (4.55 ± 0.10) × 10^5 L mol^{-1} s^{-1}.

Tabelle 7.85 Reaktion von **1d**-BF_4 mit **57c** (CH_2Cl_2, 628 nm, 20 °C).

Nr.	$[E]_0$/ mol L^{-1}	$[Nu]_0$/ mol L^{-1}	k/ L mol^{-1} s^{-1}
BJH027_5	1.16×10^{-5}	1.92×10^{-4}	1.31×10^{3}
BJH027_4	1.16×10^{-5}	3.83×10^{-4}	1.31×10^{3}
BJH027_3	1.16×10^{-5}	6.39×10^{-4}	1.27×10^{3}
BJH027_2	1.16×10^{-5}	8.94×10^{-4}	1.26×10^{3}
BJH027_1	1.16×10^{-5}	1.15×10^{-3}	1.23×10^{3}

Mittelwert: k_2 (20 °C) = (1.28 ± 0.03) × 10^3 L mol^{-1} s^{-1}.

7.7.9 Reaktionen mit Formylmethylentriphenylphosphoran (57d)

Tabelle 7.86 Reaktion von **1f**-BF_4 mit **57d** (CH_2Cl_2, 613 nm, 20 °C).

Nr.	$[E]_0$/ mol L^{-1}	$[Nu]_0$/ mol L^{-1}	k/ L mol^{-1} s^{-1}
BJH012_4	1.31×10^{-5}	1.99×10^{-4}	4.19×10^{1}
BJH012_3	1.34×10^{-5}	4.07×10^{-4}	4.25×10^{1}
BJH012_1	9.21×10^{-6}	8.38×10^{-4}	4.11×10^{1}
BJH012_2	1.60×10^{-5}	9.71×10^{-4}	4.02×10^{1}

Mittelwert: k_2 (20 °C) = (4.14 ± 0.09) × 10^1 L mol^{-1} s^{-1}.

Tabelle 7.87 Reaktion von **1d**-BF_4 mit **57d** (CH_2Cl_2, 628 nm, 20 °C).

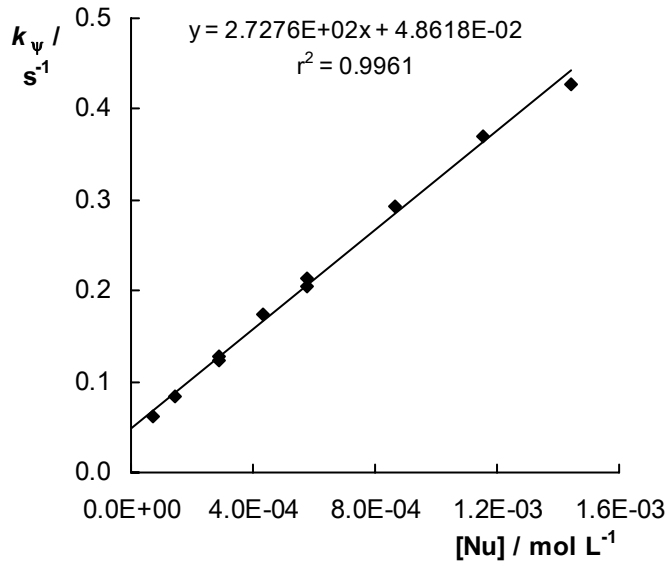
Nr.	$[E]_0$/ mol L^{-1}	$[Nu]_0$/ mol L^{-1}	k/ L mol^{-1} s^{-1}
BJH013_3	2.57×10^{-5}	3.78×10^{-4}	4.92
BJH013_4	2.09×10^{-5}	6.13×10^{-4}	5.09
BJH013_5	2.17×10^{-5}	9.55×10^{-4}	5.18
BJH013_1	2.52×10^{-5}	1.48×10^{-3}	4.96
BJH013_2	2.37×10^{-5}	2.09×10^{-3}	5.07

Mittelwert: k_2 (20 °C) = (5.04 ± 0.08) L mol^{-1} s^{-1}.

7.7.10 Reaktionen mit Benzoylmethylentriphenylphosphoran (57f)

Tabelle 7.88 Reaktion von **1f**-BF_4 mit **57f** (CH_2Cl_2, 613 nm, 20 °C).

Nr.	$[E]_0$/ mol L^{-1}	$[Nu]_0$/ mol L^{-1}	k_ψ/ s^{-1}
lo23010311	6.76×10^{-6}	7.21×10^{-5}	6.14×10^{-2}
lo23010310	6.76×10^{-6}	1.44×10^{-4}	8.30×10^{-2}
lo23010305	6.76×10^{-6}	2.88×10^{-4}	1.24×10^{-1}
lo23010309	6.76×10^{-6}	2.88×10^{-4}	1.27×10^{-1}
lo23010308	6.76×10^{-6}	4.32×10^{-4}	1.75×10^{-1}
lo23010307	6.76×10^{-6}	5.77×10^{-4}	2.13×10^{-1}
lo23010304	6.76×10^{-6}	5.77×10^{-4}	2.04×10^{-1}
lo23010303	6.76×10^{-6}	8.65×10^{-4}	2.93×10^{-1}
lo23010302	6.76×10^{-6}	1.15×10^{-3}	3.70×10^{-1}
lo23010301	6.76×10^{-6}	1.44×10^{-3}	4.28×10^{-1}



k_2 (20 °C) = 2.73×10^2 L mol^{-1} s^{-1}

k_- = 4.86×10^{-2} s^{-1}

r^2 = 0.9987

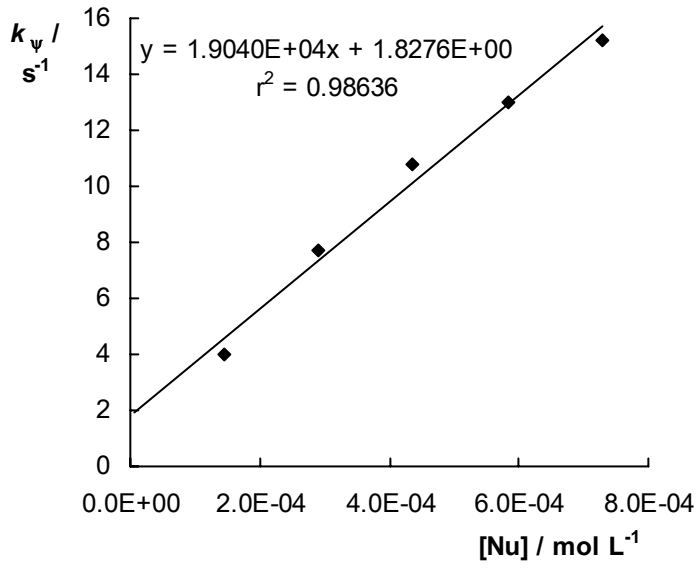
Tabelle 7.89 Reaktion von **1g**-BF_4 mit **57f** (CH_2Cl_2, 622 nm, 20 °C).

Nr.	$[E]_0$/ mol L^{-1}	$[Nu]_0$/ mol L^{-1}	k/ L mol^{-1} s^{-1}
lo15010301	1.17×10^{-5}	1.47×10^{-4}	3.27×10^3
lo15010302	1.17×10^{-5}	2.93×10^{-4}	3.25×10^3
lo15010303	1.17×10^{-5}	5.87×10^{-4}	3.24×10^3
lo15010304	1.17×10^{-5}	8.80×10^{-4}	3.20×10^3
lo15010305	1.17×10^{-5}	1.17×10^{-3}	3.54×10^3
lo15010306	1.17×10^{-5}	1.47×10^{-3}	3.28×10^3

Mittelwert: k_2 (20 °C) = $(3.30 \pm 0.12) \times 10^3$ L mol^{-1} s^{-1}.

Tabelle 7.90 Reaktion von **1i**-BF_4 mit **57f** (CH_2Cl_2, 672 nm, 20 °C).

Nr.	$[E]_0$/ mol L^{-1}	$[Nu]_0$/ mol L^{-1}	k_ψ/ s^{-1}
lo18120206	9.45×10^{-6}	1.46×10^{-4}	4.02
lo18120205	9.45×10^{-6}	2.91×10^{-4}	7.68
lo18120204	9.45×10^{-6}	4.37×10^{-4}	1.08×10^1
lo18120203	9.45×10^{-6}	5.82×10^{-4}	1.30×10^1
lo18120202	9.45×10^{-6}	7.28×10^{-4}	1.52×10^1



k_2 (20 °C) = 1.90 × 10^4 L mol^{-1} s^{-1}

k_- = 1.83 s^{-1}

r^2 = 0.9864

7.8 Umsetzungen und kinetische Untersuchungen mit anorganischen Anionen

7.8.1 Umsetzungen mit SCN^-

Bis(4-dimethylaminophenyl)methylisothiocyanat (**1k**-NCS)

(nhr 65_2)

Eine Lösung von *n*Bu$_4$N$^+$SCN$^-$ (**84a**) (301 mg, 1.0 mmol) in 1 mL trockenem CH_2Cl_2 wurde zu einer blauen Lösung von **1i**-BF_4 (588 mg, 1.0 mmol) in 50 mL trockenem CH_2Cl_2 bei Raumtemp. gegeben. Die Lösung entfärbte sich augenblicklich, nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum verblieb jedoch ein grün-blau gefärbter Feststoff. Er wurde 10 min lang in trockenem Et_2O gerührt und von dem unlöslichen *n*Bu$_4$N$^+$BF$_4^-$ abfiltriert. Nach dem Entfernen des Diethylethers im Vakuum verblieben 419 mg eines grün-blauen Feststoffes des Bis(4-diphenylaminophenyl)methylisothiocyanats (**1i**-NCS), welches noch durch Spuren von *n*Bu$_4$N$^+$BF$_4^-$ und nicht identifizierten Nebenprodukten verunreinigt war. Beim Versuch einer säulenchromatografischen Reinigung erfolgte quantitative Zersetzung zum korrespondierenden Benzhydrol.

^{1}H-NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ = 5.86 (s, 1 H, 1-H), 7.00–7.27 (m, 28 H, arom. C*H*).

^{13}C{^{1}H}-NMR (75.5 MHz, $CDCl_3$): δ = 63.88 (d, C-1), 123.05, 123.27, 124.69, 127.48, 129.32 (5d, arom. *C*H), 132.52, 147.40, 147.85 (3s, arom *C*).

IR (KBr) ν = 696 (m), 754 (m), 1175 (w), 1279 (s), 1314 (m), 1330 (m), 1491 (s), 1507 (s), 1589 (s), 2060 (s, br.) [-NCS].

MS (FAB^+), m: 501 [Basispeak, Ar_2CH^+]; MS (FAB^-), m: 58 (Basispeak, SCN^-).

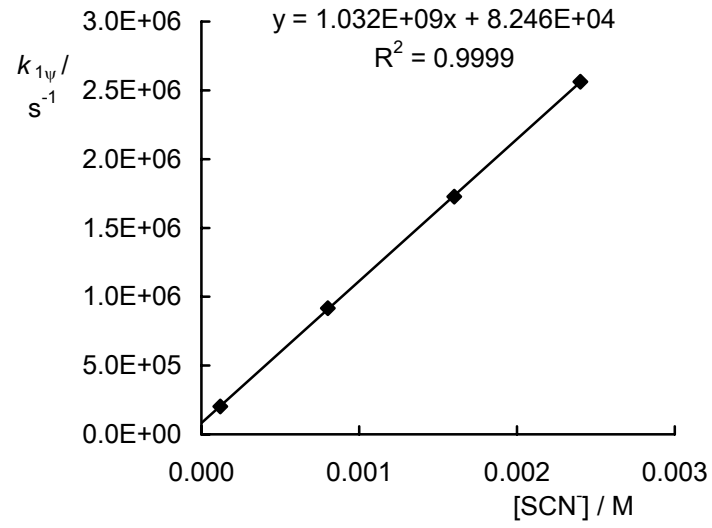
7.8.2 Kinetische Untersuchungen mit SCN^-

7.8.2.1 Kinetische Messungen mit SCN^- durch Laser-Flash-Experimente

Tabelle 7.91 Reaktion von **1k**-BF_4 (c = 7.16×10^{-5} mol L^{-1}) mit nBu$_4^+$SCN$^-$ (**84a**) in CH_3CN durch Laser-Flash (Lösung farblos vor dem Laserpuls, λ = 592 nm, 20 °C).

Nr.	$[SCN^-]_0$ / mol L^{-1}	k_ψ / s^{-1}
lo27030211	1.20×10^{-4}	2.02×10^5
lo27030212	8.01×10^{-4}	9.18×10^5
lo27030213	1.60×10^{-3}	1.73×10^6
lo27030214	2.40×10^{-3}	2.56×10^6
lo27030215	4.00×10^{-3}	$3.59 \times 10^{6[a]}$
lo27030216	6.01×10^{-3}	$4.96 \times 10^{6[a]}$
lo27030217	1.20×10^{-2}	$8.88 \times 10^{6[a]}$

[a] nicht zur Bestimmung von k_2 benutzt.



k_S (20 °C) = 1.03×10^9 L mol^{-1} s^{-1}

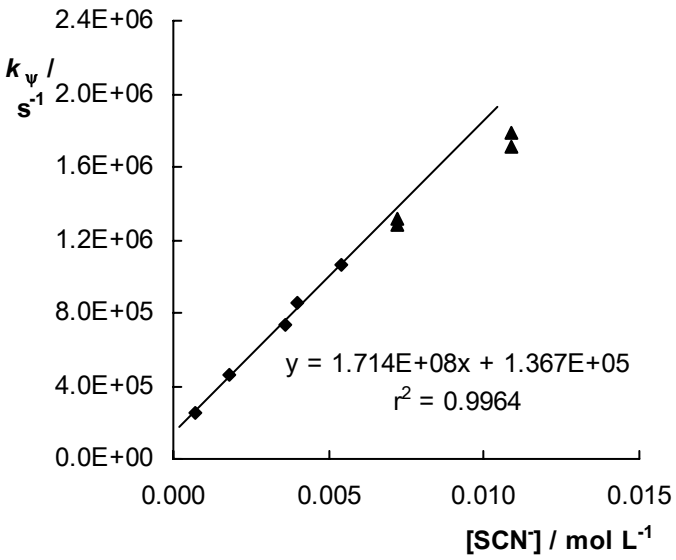
k_{-S} = 8.25×10^4 s^{-1}

r^2 = 0.9999

Tabelle 7.92 Reaktion von **1j**-BF_4 (c = 4.23×10^{-5} mol L^{-1}) mit $n$$Bu_4^+SCN^-$ (**84a**) in CH_3CN durch Laser-Flash (Lösung farblos vor dem Laserpuls, λ = 586 nm, 20 °C).

Nr.	$[SCN^-]_0$ / mol L^{-1}	k_ψ / s^{-1}
lo28030202	7.23×10^{-4}	2.54×10^5
lo28030203	1.81×10^{-3}	4.55×10^5
lo28030201	4.00×10^{-3}	8.50×10^5
lo28030204	3.62×10^{-3}	7.34×10^5
lo28030205	5.43×10^{-3}	1.06×10^6
lo28030206	7.23×10^{-3}	$1.28 \times 10^{6[a]}$
lo28030209	7.23×10^{-3}	$1.32 \times 10^{6[a]}$
lo28030207	1.09×10^{-2}	$1.78 \times 10^{6[a]}$
lo28030208	1.09×10^{-2}	$1.71 \times 10^{6[a]}$

[a] nicht zur Bestimmung von k_2 benutzt.



k_S (20 °C) = 1.71×10^8 L mol^{-1} s^{-1}

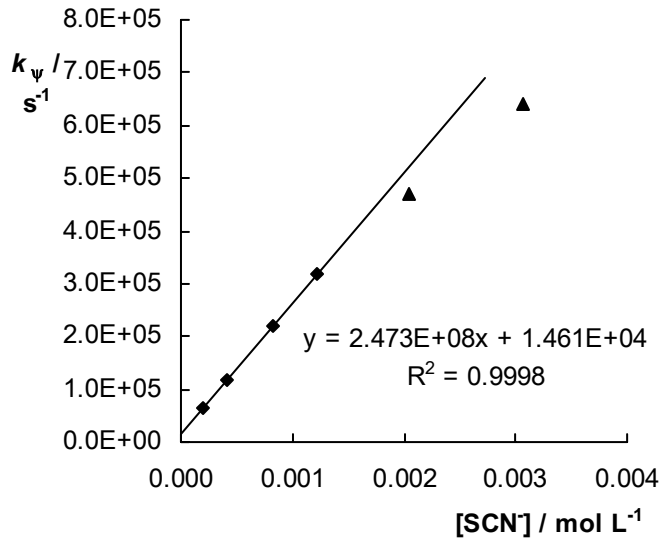
k_{-S} = 1.37×10^5 s^{-1}

r^2 = 0.9964

Tabelle 7.93 Reaktion von **1i**-BF_4 (c = 3.20×10^{-5} mol L^{-1}) mit nBu$_4^+$SCN$^-$ (**84a**) in CH_3CN durch Laser-Flash (Lösung farblos vor dem Laserpuls, λ = 645 nm, 20 °C).

Nr.	$[SCN^-]_0$ / mol L^{-1}	k_ψ / s^{-1}
lo03040202	2.05×10^{-4}	6.35×10^4
lo03040203	4.09×10^{-4}	1.17×10^5
lo03040204	8.18×10^{-4}	2.19×10^5
lo03040205	1.23×10^{-3}	3.17×10^5
lo03040206	2.05×10^{-3}	$4.71 \times 10^{5[a]}$
lo03040207	3.07×10^{-3}	$6.42 \times 10^{5[a]}$

[a] nicht zur Bestimmung von k_2 benutzt.



k_S (20 °C) = 2.47×10^8 L mol^{-1} s^{-1}

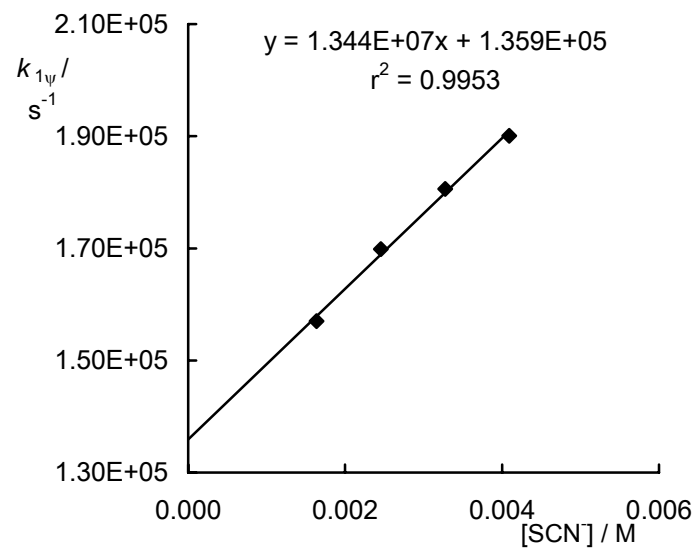
$k_{-S} = 1.46 \times 10^4$ s^{-1}

$r^2 = 0.9998$

Tabelle 7.94 Reaktion einer Mischung von **1h**-BF_4 (c = 5.03×10^{-5} mol L^{-1}) mit nBu$_4^+$SCN$^-$ (**84a**) in CH_3CN durch Laser-Flash (λ = 612 nm, 20 °C).

Nr.	$[SCN^-]_0$ / mol L^{-1}	k_ψ / s^{-1}
lo02040201	4.09×10^{-4}	$2.65^{[a,b]}$
lo02040202	8.18×10^{-4}	$4.62^{[a,b]}$
lo02040203	1.64×10^{-3}	$1.57 \times 10^{5[b]}$
lo02040204	2.46×10^{-3}	1.70×10^5
lo02040205	3.27×10^{-3}	1.81×10^5
lo02040206	4.09×10^{-3}	1.90×10^5
lo02040207	6.14×10^{-3}	$2.04 \times 10^{5[c]}$

[a] nur die langsame Reaktion am Stickstoff beobachtbar, $k_N = k_\psi/[SCN^-]_0 = 6.48 \times 10^3$ bzw. 5.85×10^3 L mol^{-1} s^{-1}. [b] Lösungen vor dem Laser-Puls noch farbig. [c] nicht zur Bestimmung von k_2 benutzt.



k_S (20 °C) = 1.34×10^7 L mol^{-1} s^{-1}

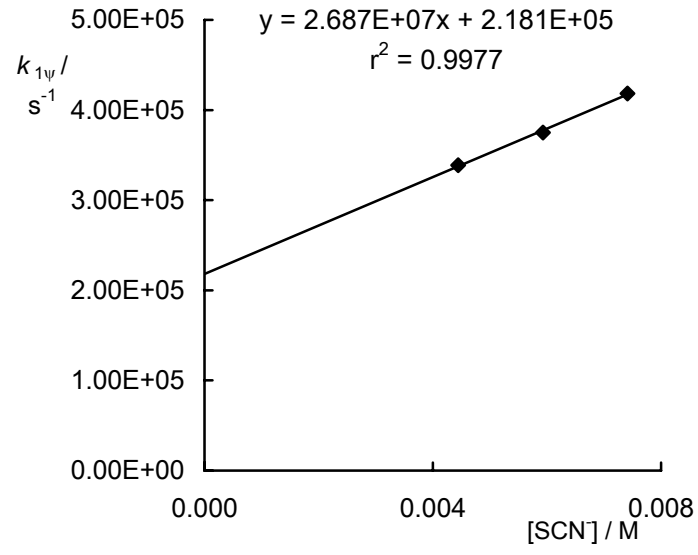
k_{-S} = 1.36×10^5 s^{-1}

r^2 = 0.9953

Tabelle 7.95 Reaktion von **1g**-BF_4 (c = 2.48×10^{-5} mol L^{-1}) mit nBu$_4^+$SCN$^-$ (**84a**) in CH_3CN durch Laser-Flash (Lösung noch farbig vor dem Laserpuls, λ = 613 nm, 20 °C).

Nr.	$[SCN^-]_0$ / mol L^{-1}	k_ψ / s^{-1}
lo19040201	7.41×10^{-4}	7.23[a]
lo19040203	4.45×10^{-3}[b]	3.39×10^5
lo19040204	5.93×10^{-3}[b]	3.75×10^5
lo19040205	7.41×10^{-3}[b]	4.18×10^5

[a] nur die langsame Reaktion am Stickstoff beobachtbar, $k_N = k_\psi/[SCN^-]_0 = 9.75 \times 10^3$ L mol^{-1} s^{-1} [b] aufgrund der Gleichgewichtslage mussten hohe SCN^- Konzentrationen eingesetzt werden, um überhaupt den schnellen Abfall der Absorption aufgrund des Schwefel-Angriffs beobachten zu können.



k_S (20 °C) = 2.69×10^{7c} L mol^{-1} s^{-1}

k_{-S} = 2.18×10^5 s^{-1}[c]

r^2 = 0.9977

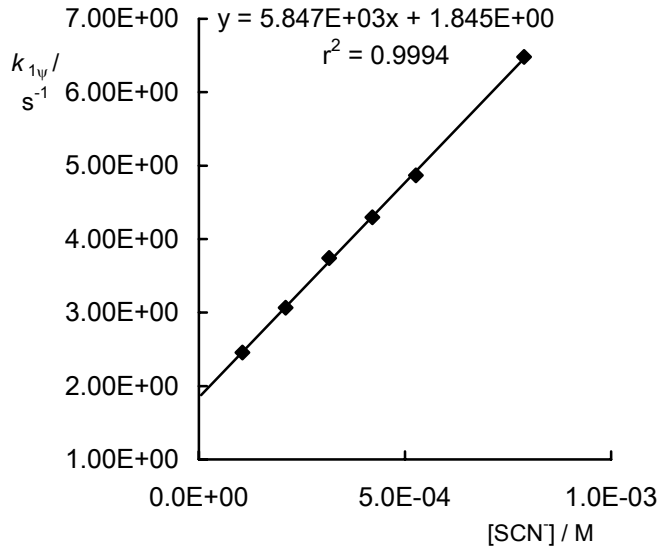
[c] Die Zuverlässigkeit der Geschwindigkeitskonstanten ist zweifelhaft, da hohe Konzentrationen (180–300 Äquiv.) an nNBu$_4^+$SCN$^-$ benutzt werden mussten, um den schnellen Abfall der Absorption aufgrund des Schwefel-Angriffs beobachten zu können. Dies führt zu einer Extrapolation für k_- über einen langen Bereich. k_S ist ev. ebenfalls fehlerbehaftet, da die Krümmung bei der Auftragung von $k_\psi/[SCN^-]_0$, die in den Reaktionen von **1h**–**k** bei hohen SCN^- Konzentrationen beobachtet wurde, hier zu einem zu geringen Wert führen könnte.

7.8.2.2 Kinetische Messungen mit SCN^- durch Stopped-Flow-Experimente:

Tabelle 7.96 Reaktion von **1g**-BF_4 (c = 1.44 × 10^{-5} mol L^{-1}) mit dem Stickstoff von nBu$_4^+$SCN$^-$ (**84a**) in CH_3CN durch Stopped-Flow (λ = 622 nm[a], 20 °C).

Nr.	$[SCN^-]_0$ / mol L^{-1}	k_ψ / s^{-1}
lo26070201	1.05 × 10^{-4}	2.46
lo26070202	2.10 × 10^{-4}	3.07
lo26070203	3.16 × 10^{-4}	3.74
lo26070204	4.21 × 10^{-4}	4.30
lo26070205	5.26 × 10^{-4}	4.87
lo26070206	7.89 × 10^{-4}	6.48

[a] die Reaktion wurde statt bei λ_{max} bei 622 nm verfolgt.



k_N(20 °C) = 5.85 × 10^3 L mol^{-1} s^{-1}

k_{-N} = 1.85 s^{-1}

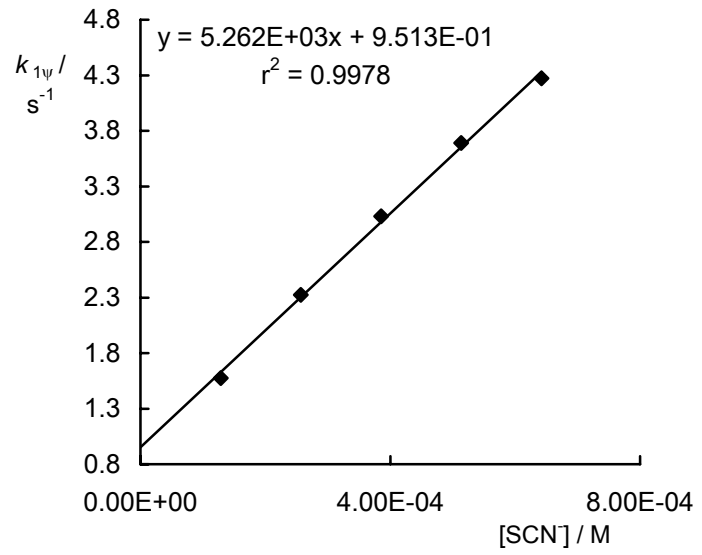
r^2 = 0.9994

$K_N = k_N/k_{-N}$ = 3.17 × 10^3 L mol^{-1}

Tabelle 7.97 Reaktion von **1h**-BF_4 (c = 1.47 × 10^{-5} mol L^{-1}) mit dem Stickstoff von nBu$_4^+$SCN$^-$ (**84a**) in CH_3CN durch Stopped-Flow (λ = 620 nm[a], 20 °C).

Nr.	$[SCN^-]_0$ / mol L^{-1}	k_ψ / s^{-1}
lo30070201	1.28 × 10^{-4}	1.58
lo30070202	2.57 × 10^{-4}	2.33
lo30070203	3.85 × 10^{-4}	3.03
lo30070204	5.14 × 10^{-4}	3.69
lo30070205	6.42 × 10^{-4}	4.27

[a] die Reaktion wurde statt bei λ_{max} bei 620 nm verfolgt.



k_N(20 °C) = 5.26 × 10^3 L mol^{-1} s^{-1}

k_{-N} = 9.51 × 10^{-1} s^{-1}

r^2 = 0.9978

$K_N = k_N/k_{-N}$ = 5.53 × 10^3 L mol^{-1}

Tabelle 7.98 Reaktion von **1j**-BF_4 (c = 1.97 × 10^{-5} mol L^{-1}) mit dem Stickstoff von $n$$Bu_4^+SCN^-$ (**84a**) in CH_3CN durch Stopped-Flow (λ = 593 nm[a], 20 °C).

Nr.	$[SCN^-]_0$ / mol L^{-1}	k_N[b] / L mol^{-1} s^{-1}	k_{-N}[b] / L mol^{-1} s^{-1}
0907031b	4.02 × 10^{-5}	1.53 × 10^5	7.80 × 10^{-1}
0907032	8.04 × 10^{-5}	1.40 × 10^5	9.10 × 10^{-1}
0907032b	8.04 × 10^{-5}	1.57 × 10^5	7.59 × 10^{-1}
0907033	1.61 × 10^{-4}	1.52 × 10^5	9.88 × 10^{-1}
0907033b	1.61 × 10^{-4}	1.56 × 10^5	6.40 × 10^{-1}
0907034	2.41 × 10^{-4}	1.48 × 10^5	7.44 × 10^{-1}
0907035	3.22 × 10^{-4}	1.53 × 10^5	7.59 × 10^{-1}
0907036	4.02 × 10^{-4}	1.50 × 10^5	6.95 × 10^{-1}
0907037	6.03 × 10^{-4}	1.48 × 10^5	5.53 × 10^{-1}

[a] die Reaktion wurde statt bei λ_{max} bei 593 nm verfolgt. [b] k_N und k_{-N} wurden durch ein numerisches Verfahren mit dem Programm Specfit[32] bestimmt, siehe Text.

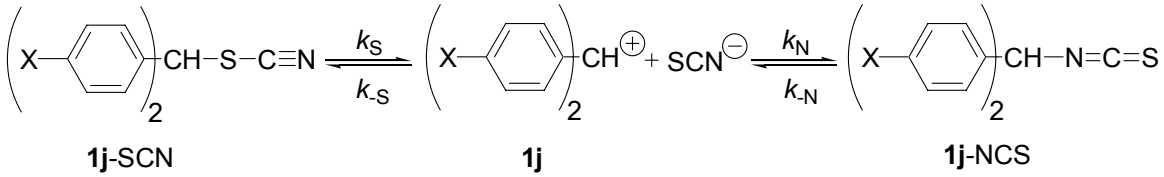
k_N (20 °C) = (1.51 ± 0.04) × 10^5 M^{-1} s^{-1}

k_{-N} (20 °C) = (7.59 ± 1.17) × 10^{-1} s^{-1}

Da vor der Bildung von **1j**-NCS bereits während der Mischzeit der Stopped-Flow eine beträchtliche Menge an **1j**-SCN durch die reversible Reaktion mit dem Schwefel des SCN^- verbraucht wurde, konnten k_N und k_{-N} nur durch eine numerische Auswertung der

exponentiellen Absorptionsverläufe bestimmt werden. Dies geschah mit der Software SPECFIT/32 und dem in Schema 7.1 angenommenen kinetischen Modell.[185]

Schema 7.1



Die Konzentrationen von **1j**, **1j**-SCN und SCN^- nach dem Mischvorgang in der Stopped-Flow wurden wie bei der Beschreibung der Gleichgewichtsmessungen durch Stopped-Flow-Experimente beschrieben erhalten (siehe Kapitel 7.8.3.2). Für den Schwefel-Angriff wurde k_S = 1.71 × 10^8 L mol^{-1} s^{-1} (aus dem Laser-Flash-Experiment) und k_{-S} = 3.36 × 10^4 L mol^{-1} s^{-1} (aus k_S und der Gleichgewichtskonstante K_S = 5110 L mol^{-1} aus der Stopped-Flow-Messung) angenommen. Die numerische Bestimmung von k_N und k_{-N} erfolgte dann durch einen optimierten Fit der beobachteten Absorptionsverläufe an das in Schema 7.1 gezeigt Reaktionsmodell durch das Programm SPECFIT^{32}.[185]

7.8.3 Gleichgewichtsmessungen mit SCN^-

7.8.3.1 Gleichgewichtskonstanten K_S aus Laser-Flash-Experimenten

Die Laser-Flash-Experimente erlauben die Berechnung der Gleichgewichtskonstanten K_S für den schnellen reversiblen Angriff des Schwefelatoms von SCN^- an die Benzhydrylkationen **1h**–**j**. Dazu wird nur der schnelle Abfall der Absorption zu Beginn der Messung betrachtet, der in ein Gleichgewicht mündet. Dieser schnellen Anfangsreaktion folgt die deutlich langsamere Reaktion mit dem Stickstoffatom von SCN^- unter kompletter Entfärbung. Mit dem bekannten molaren Absorptionskoeffizienten ε von **1h**–**j** und der Schichtdicke der Messzelle (1 cm), kann die Konzentration des durch den Laserpuls erzeugten Kations $[Ar_2CH^+]_0$ nach Gleichung (8.1) berechnet werden.

$$[Ar_2CH^+]_0 = A_0 / (d\,\varepsilon) \qquad (8.1)$$

Mit der Absorption A_{eq} im Gleichgewichtszustand berechnet sich die Konzentration des Kations im Gleichgewicht $[Ar_2CH^+]_{eq}$ nach Gleichung (8.2). Aus der Massenbilanz lässt sich die Gleichgewichtskonzentration $[SCN^-]_{eq}$ nach Gleichung (8.3) berechnen.

$$[Ar_2CH^+]_{eq} = (A_{eq}/A_0)\,[Ar_2CH^+]_0 \tag{8.2}$$

$$[SCN^-]_{eq} = [SCN^-]_0 - ([Ar_2CH\text{-}SCN]_{eq} + [Ar_2CH\text{-}NCS]_{eq}) =$$
$$= [SCN^-]_0 - ([Ar_2CH^+BF_4^-]_0 - [Ar_2CH^+]_{eq}) \tag{8.3}$$

Die Konzentration an Ar_2CH-SCN im Gleichgewicht folgt dann aus Gleichung (8.4).

$$[Ar_2CH\text{-}SCN]_{eq} = [Ar_2CH^+]_0 - [Ar_2CH^+]_{eq} \tag{8.4}$$

Mit:

$[Ar_2CH^+BF_4^-]_0$ Konzentration an eingesetztem Benzhydryl-Tetrafluoroborat.
$[SCN^-]_0$ Anfangskonzentration an eingesetztem nBu$_4^+$SCN$^-$ (**84a**).
$[Ar_2CH^+]_0$ Konzentration an Benzhydrylkation, welches durch den Laser-Puls aus [Ar_2CH-NCS] produziert wurde.

$[Ar_2CH^+]_{eq}$ Konzentration an Benzhydrylkation nachdem die Bildung von Ar_2CH-SCN den Gleichgewichtszustand erreicht hat.

$[Ar_2CH\text{-}SCN]_{eq}$ Gleichgewichtskonzentration an Benzhydryl-Thiocyanat.
$[Ar_2CH\text{-}NCS]_{eq}$ Gleichgewichtskonzentration an Benzhydryl-Isothiocyanat.

Da die aus den Laser-Flash-Experimenten erhaltenen Gleichgewichtskonstanten K_S = $[Ar_2CH\text{-}SCN]_{eq}$ / ($[Ar_2CH^+]_{eq}$ $[SCN^-]_{eq}$) nicht unter völligem Feuchtigkeitsausschluss erhalten werden konnten, lässt sich eine partielle Hydrolyse der reaktiven Benzhydrylkationen unter Bildung der korrespondierenden Benzhydrole nicht völlig ausschließen. Ferner kann es durch den Laser-Puls zur teilweisen Zerstörung des Benzhydrylsystems kommen, wie im Hauptteil der Arbeit beschreiben. Aus diesen Gründen wird für die aus Laser-Flash-Experimenten erhaltenen Gleichgewichtskonstanten K_S eine geringere Genauigkeit angenommen als für die K_S-Werte aus Stopped-Flow-Experimenten (siehe Kapitel 7.8.3.2).

Tabelle 7.99 Gleichgewichts-Messung von **1j**-BF_4 mit dem Schwefelatom von nBu$_4^+$SCN$^-$ (**84a**) in CH_3CN durch Laser-Flash (λ = 586 nm, 20 °C).

Molarer Absorptionskoeffizientε von **1j**-BF_4 in CH_3CN bei 593nm: **159199 M^{-1} cm^{-1}** Zellbreite: **1 cm**

Nummer	$[Ar_2CH^+BF_4^-]$ Beginn / M	$[SCN^-]_0$ Beginn / M	A_0 nach dem Laser Puls	$[Ar_2CH^+]_0$ nach dem Laser Puls	Quanten-ausbeute / %	A_{eq}	$[Ar_2CH\text{-}SCN]_{eq}$ / M	$[Ar_2CH^+]_{eq}$ / M	$[SCN^-]_{eq}$ / M	K_S / M^{-1}
28030201_1	4.23E-05	4.00E-03	0.40	2.51E-06	5.94%	0.027069	2.343E-06	1.700E-07	3.958E-03	3.481E+03
28030201_2	4.23E-05	4.00E-03	0.55	3.45E-06	8.17%	0.051949	3.128E-06	3.263E-07	3.958E-03	2.422E+03
28030201_3	4.23E-05	4.00E-03	0.45	2.83E-06	6.68%	0.049087	2.518E-06	3.083E-07	3.958E-03	2.064E+03
28030201_4	4.23E-05	4.00E-03	0.50	3.14E-06	7.42%	0.046615	2.848E-06	2.928E-07	3.958E-03	2.457E+03
28030201_5	4.23E-05	4.00E-03	0.50	3.14E-06	7.42%	0.044606	2.861E-06	2.802E-07	3.958E-03	2.579E+03
28030202_2	4.23E-05	7.23E-04	0.52	3.27E-06	7.72%	0.181120	2.129E-06	1.138E-06	6.818E-04	2.744E+03
28030202_3	4.23E-05	7.23E-04	0.43	2.70E-06	6.39%	0.150260	1.757E-06	9.439E-07	6.816E-04	2.731E+03
28030202_4	4.23E-05	7.23E-04	0.31	1.95E-06	4.60%	0.111130	1.249E-06	6.981E-07	6.814E-04	2.626E+03
28030202_5	4.23E-05	7.23E-04	0.32	2.01E-06	4.75%	0.146620	1.089E-06	9.210E-07	6.816E-04	1.735E+03
28030202_6	4.23E-05	7.23E-04	0.40	2.51E-06	5.94%	0.136960	1.652E-06	8.603E-07	6.816E-04	2.818E+03
28030203_1	4.23E-05	1.81E-03	0.31	1.95E-06	4.60%	0.056966	1.589E-06	3.578E-07	1.768E-03	2.512E+03
28030203_2	4.23E-05	1.81E-03	0.39	2.45E-06	5.79%	0.069906	2.011E-06	4.391E-07	1.768E-03	2.590E+03
28030203_3	4.23E-05	1.81E-03	0.37	2.32E-06	5.49%	0.065328	1.914E-06	4.104E-07	1.768E-03	2.638E+03
28030203_4	4.23E-05	1.81E-03	0.37	2.32E-06	5.49%	0.070677	1.880E-06	4.440E-07	1.768E-03	2.395E+03
28030203_5	4.23E-05	1.81E-03	0.35	2.20E-06	5.20%	0.068234	1.770E-06	4.286E-07	1.768E-03	2.335E+03
28030203_6	4.23E-05	1.81E-03	0.33	2.07E-06	4.90%	0.063260	1.676E-06	3.974E-07	1.768E-03	2.385E+03
28030204_1	4.23E-05	3.62E-03	0.34	2.14E-06	5.05%	0.036028	1.909E-06	2.263E-07	3.578E-03	2.358E+03
28030204_2	4.23E-05	3.62E-03	0.40	2.51E-06	5.94%	0.045019	2.230E-06	2.828E-07	3.578E-03	2.204E+03
28030204_3	4.23E-05	3.62E-03	0.47	2.95E-06	6.98%	0.050364	2.636E-06	3.164E-07	3.578E-03	2.329E+03
28030204_4	4.23E-05	3.62E-03	0.40	2.51E-06	5.94%	0.033788	2.300E-06	2.122E-07	3.578E-03	3.029E+03
28030204_5	4.23E-05	3.62E-03	0.40	2.51E-06	5.94%	0.036530	2.283E-06	2.295E-07	3.578E-03	2.781E+03
28030204_6	4.23E-05	3.62E-03	0.48	3.02E-06	7.13%	0.051949	2.689E-06	3.263E-07	3.578E-03	2.303E+03
28030205_1	4.23E-05	5.43E-03	0.37	2.32E-06	5.49%	0.030092	2.135E-06	1.890E-07	5.388E-03	2.096E+03
28030205_2	4.23E-05	5.43E-03	0.44	2.76E-06	6.53%	0.036798	2.533E-06	2.311E-07	5.388E-03	2.034E+03
28030205_3	4.23E-05	5.43E-03	0.40	2.51E-06	5.94%	0.032804	2.307E-06	2.061E-07	5.388E-03	2.078E+03
28030205_4	4.23E-05	5.43E-03	0.50	3.14E-06	7.42%	0.036224	2.913E-06	2.275E-07	5.388E-03	2.376E+03
28030205_5	4.23E-05	5.43E-03	0.38	2.39E-06	5.64%	0.025828	2.225E-06	1.622E-07	5.388E-03	2.545E+03
28030205_6	4.23E-05	5.43E-03	0.40	2.51E-06	5.94%	0.039566	2.26E-06	2.49E-07	5.388E-03	1.691E+03

Durchschnittliches K_S über alle Laser-Pulse: **2.441E+03 ° 3.65E+02 L mol^{-1}**

K_S (20 °C) = (2.44 ± 0.37) × 10^3

Tabelle 7.100 Gleichgewichts-Messung von **1i**-BF_4 mit dem Schwefelatom von nBu$_4^+$SCN$^-$ (**84a**) in CH_3CN durch Laser-Flash (λ = 645 nm, 20 °C).

Molarer Absorptionskoeffizient von**1i**-BF_4 in CH_3CN bei 645nm: **91080 M^{-1} cm^{-1}** Zellbreite: **1 cm**

Nummer	$[Ar_2CH^+]$ Beginn / M	[SCN$^-$] Beginn / M	A_0 nach dem Laser Puls	$[Ar_2CH^+]_0$ nach dem Laser Puls	Quanten-Ausbeute / %	A_{eq}	$[Ar_2CH\text{-}SCN]_{eq}$ / M	$[Ar_2CH^+]_{eq}$ / M	$[SCN^-]_{eq}$ / M	K_S / M^{-1}
03040201_1	6.40E-05	8.18E-05	0.86	9.44E-06	14.75%	0.514420	3.794E-06	5.648E-06	2.345E-05	2.865E+04
03040201_2	6.40E-05	8.18E-05	0.96	1.05E-05	16.47%	0.584040	4.128E-06	6.412E-06	2.421E-05	2.659E+04
03040201_3	6.40E-05	8.18E-05	0.90	9.88E-06	15.44%	0.575990	3.557E-06	6.324E-06	2.412E-05	2.332E+04
03040201_4	6.40E-05	8.18E-05	0.84	9.22E-06	14.41%	0.544800	3.241E-06	5.982E-06	2.378E-05	2.278E+04
03040201_5	6.40E-05	8.18E-05	0.92	1.01E-05	15.78%	0.598280	3.532E-06	6.569E-06	2.437E-05	2.207E+04
03040201_6	6.40E-05	8.18E-05	0.94	1.03E-05	16.13%	0.586390	3.882E-06	6.438E-06	2.424E-05	2.488E+04
03040202_1	3.20E-05	2.05E-04	1.00	1.10E-05	34.31%	0.163840	9.181E-06	1.799E-06	1.748E-04	2.920E+04
03040202_2	3.20E-05	2.05E-04	1.03	1.13E-05	35.34%	0.173130	9.408E-06	1.901E-06	1.749E-04	2.830E+04
03040202_3	3.20E-05	2.05E-04	1.00	1.10E-05	34.31%	0.162810	9.192E-06	1.788E-06	1.748E-04	2.942E+04
03040202_4	3.20E-05	2.05E-04	1.22	1.34E-05	41.86%	0.182930	1.139E-05	2.008E-06	1.750E-04	3.239E+04
03040202_5	3.20E-05	2.05E-04	1.00	1.10E-05	34.31%	0.166200	9.155E-06	1.825E-06	1.748E-04	2.870E+04
03040202_6	3.20E-05	2.05E-04	1.04	1.14E-05	35.68%	0.173080	9.518E-06	1.900E-06	1.749E-04	2.864E+04
03040203_1	3.20E-05	4.09E-04	0.98	1.08E-05	33.62%	0.081662	9.863E-06	8.966E-07	3.779E-04	2.911E+04
03040203_2	3.20E-05	4.09E-04	1.00	1.10E-05	34.31%	0.083604	1.006E-05	9.179E-07	3.779E-04	2.900E+04
03040203_3	3.20E-05	4.09E-04	1.00	1.10E-05	34.31%	0.082427	1.007E-05	9.050E-07	3.779E-04	2.946E+04
03040203_4	3.20E-05	4.09E-04	1.03	1.13E-05	35.34%	0.086098	1.036E-05	9.453E-07	3.779E-04	2.901E+04
03040203_5	3.20E-05	4.09E-04	1.00	1.10E-05	34.31%	0.088604	1.001E-05	9.728E-07	3.780E-04	2.721E+04
03040203_6	3.20E-05	4.09E-04	1.00	1.10E-05	34.31%	0.087606	1.002E-05	9.619E-07	3.780E-04	2.756E+04

Durchschnittliches K_S über alle Laser-Pulse:

2.757E+04	°	**2.62E+03**	**L mol^{-1}**

K_S (20 °C) = (2.76 ± 0.26) × 10^4

Tabelle 7.101 Gleichgewichts-Messung von **1h**-BF_4 mit dem Schwefelatom von nBu$_4^+$SCN$^-$ (**84a**) in CH_3CN durch Laser-Flash (λ = 612 nm, 20 °C); nur Experimente bei höheren Rhodanidkonzentrationen verwendet, wo fast farblose Lösungen vorlagen.

Molarer Absorptionskoeffizient$_\varepsilon$ von **1h**-BF_4 in CH_3CN bei 612nm: **104075 M^{-1} cm^{-1}** Zellbreite: **1 cm**

Nummer	$[Ar_2CH^+]$ Beginn / M	$[SCN^-]$ Beginn / M	A_0 nach dem Laser Puls	$[Ar_2CH^+]_0$ nach dem Laser Puls	Quanten-ausbeute / %	A_{eq}	$[Ar_2CH\text{-}SCN]_{eq}$ / M	$[Ar_2CH^+]_{eq}$ / M	$[SCN^-]_{eq}$ / M	K_S / M^{-1}
2040203_1	5.03E-05	1.64E-03	0.73	7.01E-06	13.94%	0.549420	1.735E-06	5.279E-06	1.595E-03	2.061E+02
2040203_2	5.03E-05	1.64E-03	0.69	6.63E-06	13.18%	0.512390	1.707E-06	4.923E-06	1.595E-03	2.174E+02
2040203_3	5.03E-05	1.64E-03	0.68	6.53E-06	12.99%	0.504570	1.686E-06	4.848E-06	1.595E-03	2.180E+02
2040203_4	5.03E-05	1.64E-03	0.72	6.92E-06	13.75%	0.560400	1.534E-06	5.385E-06	1.595E-03	1.785E+02
2040203_5	5.03E-05	1.64E-03	0.70	6.73E-06	13.37%	0.537650	1.560E-06	5.166E-06	1.595E-03	1.893E+02
2040203_6	5.03E-05	1.64E-03	0.69	6.63E-06	13.18%	0.523950	1.595E-06	5.034E-06	1.595E-03	1.987E+02
2040204_1	5.03E-05	2.46E-03	0.65	6.25E-06	12.42%	0.469190	1.737E-06	4.508E-06	2.414E-03	1.596E+02
2040204_2	5.03E-05	2.46E-03	0.68	6.53E-06	12.99%	0.485280	1.871E-06	4.663E-06	2.414E-03	1.662E+02
2040204_3	5.03E-05	2.46E-03	0.71	6.82E-06	13.56%	0.474190	2.266E-06	4.556E-06	2.414E-03	2.060E+02
2040204_4	5.03E-05	2.46E-03	0.68	6.53E-06	12.99%	0.440260	2.304E-06	4.230E-06	2.414E-03	2.256E+02
2040204_5	5.03E-05	2.46E-03	0.72	6.92E-06	13.75%	0.450170	2.593E-06	4.325E-06	2.414E-03	2.483E+02
2040204_6	5.03E-05	2.46E-03	0.76	7.30E-06	14.52%	0.446460	3.013E-06	4.290E-06	2.414E-03	2.909E+02
2040205_1	5.03E-05	3.27E-03	0.72	6.92E-06	13.75%	0.419150	2.891E-06	4.027E-06	3.224E-03	2.226E+02
2040205_2	5.03E-05	3.27E-03	0.73	7.01E-06	13.94%	0.413950	3.037E-06	3.977E-06	3.224E-03	2.368E+02
2040205_3	5.03E-05	3.27E-03	0.71	6.82E-06	13.56%	0.428190	2.708E-06	4.114E-06	3.224E-03	2.042E+02
2040205_4	5.03E-05	3.27E-03	0.70	6.73E-06	13.37%	0.419170	2.698E-06	4.028E-06	3.224E-03	2.078E+02
2040205_5	5.03E-05	3.27E-03	0.70	6.73E-06	13.37%	0.391200	2.967E-06	3.759E-06	3.223E-03	2.449E+02
2040205_6	5.03E-05	3.27E-03	0.70	6.73E-06	13.37%	0.429190	2.602E-06	4.124E-06	3.224E-03	1.957E+02
2040206_1	5.03E-05	4.09E-03	0.70	6.73E-06	13.37%	0.419650	2.694E-06	4.032E-06	4.044E-03	1.652E+02
2040206_2	5.03E-05	4.09E-03	0.67	6.44E-06	12.80%	0.460820	2.010E-06	4.428E-06	4.044E-03	1.122E+02
2040206_3	5.03E-05	4.09E-03	0.71	6.82E-06	13.56%	0.401380	2.965E-06	3.857E-06	4.044E-03	1.902E+02
2040206_4	5.03E-05	4.09E-03	0.69	6.63E-06	13.18%	0.433200	2.467E-06	4.162E-06	4.044E-03	1.466E+02
2040206_5	5.03E-05	4.09E-03	0.66	6.34E-06	12.61%	0.414380	2.360E-06	3.982E-06	4.044E-03	1.466E+02
2040206_6	5.03E-05	4.09E-03	0.66	6.34E-06	12.61%	0.407680	2.424E-06	3.917E-06	4.044E-03	1.531E+02

Durchschnittliches K_S über alle Laser-Pulse: **1.971E+02** ° **3.87E+01** **L mol^{-1}**

K_S (20 °C) = (1.97 ± 0.39) × 10^2

7.8.3.2 Gleichgewichtskonstanten K_S aus Stopped-Flow-Experimenten

Die Gleichgewichtskonstante K_S für den schnellen reversiblen Angriff des Schwefelatoms von SCN^- an das Benzhydrylkation **1j** lässt sich aus Stopped-Flow-Experimenten berechnen. Während der Mischzeit des Stopped-Flow-Messinstrumentes (3 ms) erreicht die schnelle reversible Reaktion zwischen **1j** und dem Schwefel von SCN^- bereits die Gleichgewichtslage, sogar bevor das Stopped-Flow-Messinstrument mit der Aufzeichnung der Absorptionen beginnt. Somit wird A_0 als die Absorption definiert, die eine Lösung von **1j**-BF_4 in Acetonitril aufweist, wenn sie im Stopped-Flow-Messinstrument mit demselben Volumen an reinem Acetonitril verdünnt wird. A_{eq} wird definiert als die erste vom Stopped-Flow-Messinstrument aufgenommene Absorption, nachdem gleiche Volumina zweier Lösungen von **1j**-BF_4 und nBu$_4$N$^+$SCN$^-$ in Acetonitril vermischt wurden. Die Gleichgewichtskonstante K_S berechnet sich dann aus den Gleichungen (8.5) und (8.6).

$$K_S = [Ar_2CH\text{-}SCN]_{eq} / ([Ar_2CH^+]_{eq}\,[SCN^-]_{eq}) =$$
$$= ([Ar_2CH^+BF_4^-]_0 - [Ar_2CH^+]_{eq})/[Ar_2CH^+]_{eq}([SCN^-]_0 - [Ar_2CH^+BF_4^-]_0 + [Ar_2CH^+]_{eq}) \qquad (8.5)$$

Ersetzt man $[Ar_2CH^+]_{eq}$ mit $(A_{eq}/A_0)[Ar_2CH^+BF_4^-]_0$, so erhält man:

$$K_S = (1 - A_{eq}/A_0) / (A_{eq}/A_0\,([SCN^-]_0 - (1 - A_{eq}/A_0)\,[Ar_2CH^+BF_4^-]_0)) \qquad (8.6)$$

Mit:

$[Ar_2CH^+BF_4^-]_0$ Konzentration an eingesetztem Benzhydrylium-Tetrafluoroborat.

$[SCN^-]_0$ Anfangskonzentration an eingesetztem nBu$_4^+$SCN$^-$ (**84a**)

$[Ar_2CH^+]_{eq}$ Konzentration an Benzhydrylkation, nachdem die Bildung von Ar_2CH-SCN den Gleichgewichtszustand erreicht hat (aus der ersten vom Stopped-Flow-Messinstrument aufgezeichneten Absorption).

$[Ar_2CH\text{-}SCN]_{eq}$ Gleichgewichtskonzentration an Benzhydryl-Thiocyanat.

Tabelle 7.102 Gleichgewichts-Messung von **1j**-BF_4 mit dem Schwefelatom von nBu$_4^+$SCN$^-$ (**84a**) in CH_3CN durch Stopped-Flow (λ = 586 nm, 20 °C).

Nr.	$[Ar_2CH^+BF_4^-]_0$ / mol L^{-1}	$[SCN]_0$ / mol L^{-1}	A_0	A_{eq}	$[Ar_2CH^+]_{eq}$ / mol L^{-1}	K_S / L mol^{-1}
0907031b	1.37×10^{-5}	4.02×10^{-5}	2.05	1.74	1.16×10^{-5}	4.67×10^3
0907032	1.37×10^{-5}	8.04×10^{-5}	2.05	1.52	1.01×10^{-5}	4.54×10^3
0907032b	1.37×10^{-5}	8.04×10^{-5}	2.05	1.48	9.87×10^{-6}	5.03×10^3
0907033	1.37×10^{-5}	1.61×10^{-4}	2.05	1.14	7.60×10^{-6}	5.16×10^3
0907033b	1.37×10^{-5}	1.61×10^{-4}	2.05	1.13	7.54×10^{-6}	5.27×10^3
0907034	1.37×10^{-5}	2.41×10^{-4}	2.05	0.95	6.30×10^{-6}	5.00×10^3
0907035	1.37×10^{-5}	3.22×10^{-4}	2.05	0.78	5.17×10^{-6}	5.26×10^3
0907036	1.37×10^{-5}	4.02×10^{-4}	2.05	0.66	4.37×10^{-6}	5.42×10^3
0907037	1.37×10^{-5}	6.03×10^{-4}	2.05	0.48	3.17×10^{-6}	5.60×10^3

K_S (20 °C) = (5.11 ± 0.32) × 10^3 L mol^{-1}

7.8.3.3 Gleichgewichtskonstanten K_N aus konventionellen UV-Vis-Experimenten mit dem J&M-Spektrometer

Für **1g**,**h** liegt das Gleichgewicht für den Schwefelangriff des SCN^- weit auf der Seite der Edukte und kann somit vernachlässigt werden, sodass die Gleichgewichtskonstante für den Angriff des Stickstoffatoms von SCN^- in Acetonitril, $K_N = [Ar_2CH\text{-}NCS]_{eq} / ([Ar_2CH^+]_{eq} [SCN^-]_{eq})$, bestimmt werden kann. In mindestens 3 getrennten Experimenten wurde die Abnahme der Absorption des Benzhydrylkations nach der Zugabe unterschiedlicher Mengen einer Thiocyanat-Lösung an einem J&M-UV-Vis-Diodenarray-Spektrometer aufgezeichnet. Mit den bekannten Konzentrationen $[Ar_2CH^+BF_4^-]_0$ und $[SCN^-]_0$ lassen sich die Gleichgewichtskonstanten K_N durch die Gleichungen (8.7) und (8.8) berechnen.

$$K_N = [Ar_2CH\text{-}NCS]_{eq} / ([Ar_2CH^+]_{eq}\,[SCN^-]_{eq}) =$$
$$= ([Ar_2CH^+BF_4^-]_0 - [Ar_2CH^+]_{eq})/([Ar_2CH^+]_{eq}([SCN^-]_0 - [Ar_2CH^+BF_4^-]_0 + [Ar_2CH^+]_{eq}) \quad (8.7)$$

Ersetzt man $[Ar_2CH^+]_{eq}$ durch $(A_{eq}/A_0)[Ar_2CH^+BF_4^-]_0$, so erhält man:

$$K_N = (1 - A_{eq}/A_0) / (A_{eq}/A_0\,([SCN^-]_0 - (1 - A_{eq}/A_0)\,[Ar_2CH^+BF_4^-]_0)) \quad (8.8)$$

Mit:

$[Ar_2CH^+BF_4^-]_0$ Konzentration an eingesetztem Benzhydrylium-Tetrafluoroborat.

$[SCN^-]_0$ Anfangskonzentration an eingesetztem $nBu_4^+SCN^-$ (**84a**).

$[Ar_2CH^+]_{eq}$ Konzentration an Benzhydrylkation, nachdem die Bildung von Ar_2CH-NCS den Gleichgewichtszustand erreicht hat.

$[Ar_2CH\text{-}NCS]_{eq}$ Gleichgewichtskonzentration an Benzhydryl-Isothiocyanat.

Tabelle 7.103 Gleichgewichts-Messung von **1g**-BF_4 mit dem Stickstoff von $nBu_4^+SCN^-$ (**84a**) in CH_3CN mit J&M-Spektrometer (λ = 613 nm, 20 °C).

Nr.	$[Ar_2CH^+]_0$ / M	$[SCN^-]_0$ / M	A_0	A_{eq}	$[Ar_2CH^+]_{eq}$ / M	K_N / M^{-1}
1302032a	2.60×10^{-5}	1.07×10^{-4}	1.42	1.02	1.88×10^{-5}	3.82×10^3
1302032b	2.58×10^{-5}	2.12×10^{-4}	1.42	0.79	1.46×10^{-5}	3.80×10^3
1302033a	2.62×10^{-5}	2.70×10^{-4}	1.45	0.72	1.34×10^{-5}	3.76×10^3
1302034a	2.61×10^{-5}	2.69×10^{-4}	1.46	0.73	1.33×10^{-5}	3.77×10^3
1302033b	2.57×10^{-5}	5.29×10^{-4}	1.45	0.49	9.03×10^{-6}	3.61×10^3
1302034b	2.56×10^{-5}	5.27×10^{-4}	1.46	0.49	9.02×10^{-6}	3.61×10^3
1302035	2.57×10^{-5}	5.29×10^{-4}	1.48	0.50	9.11×10^{-6}	3.56×10^3

K_N (20 °C) = $(3.70 \pm 0.10) \times 10^3$ L mol^{-1}

Tabelle 7.104 Gleichgewichts-Messung von **1h**-BF_4 mit dem Stickstoff von $nBu_4^+SCN^-$ (**84a**) in CH_3CN mit J&M-Spektrometer (λ = 613 nm, 20 °C).

Nr.	$[Ar_2CH^+]_0$ / mol L^{-1}	$[SCN]_0$ / mol L^{-1}	A_0	A_{eq}	$[Ar_2CH^+]_{eq}$ / mol L^{-1}	K_S / L mol^{-1}
03040302a	2.12×10^{-5}	5.26×10^{-5}	1.18	0.82	1.47×10^{-5}	9.53×10^3
03040302b	2.10×10^{-5}	1.31×10^{-4}	1.18	0.54	9.72×10^{-6}	9.76×10^3
03040303	2.08×10^{-5}	2.58×10^{-4}	1.18	0.35	6.27×10^{-6}	9.50×10^3
03040304a	2.11×10^{-5}	1.31×10^{-4}	1.18	0.54	9.77×10^{-6}	9.69×10^3
03040305a	2.11×10^{-5}	1.31×10^{-4}	1.18	0.54	9.77×10^{-6}	9.70×10^3
03040304b	2.09×10^{-5}	2.60×10^{-4}	1.18	0.35	6.31×10^{-6}	9.45×10^3
03040305b	2.09×10^{-5}	2.60×10^{-4}	1.18	0.35	6.31×10^{-6}	9.44×10^3

K_N (20 °C) = $(9.58 \pm 0.12) \times 10^3$ L mol^{-1}

7.8.4 Analyse der Bindungslängen organischer Thiocyanate, organischer Isothiocyanate sowie von „freien“ Thiocyanat-Ionen

Tabelle 7.105 Bindungslängen in pm von organischen Isothiocyanaten $C(sp^3)$–N=C=S aus kristallografischen Daten (Suche vom 13.05.2003 in der Datenbank des „Cambridge Crystallographic Data Centre“ mit der Bedingung R < 0.1).

CCD-Nummer	$C(sp_3)$–N / pm	N=C / pm	C=S / pm	R-Faktor/ %
YEKFEZ	144.5	116.8	155.6	4.00
XIGBOE	144.2	110.1	156.9	7.21
WIPFAC	141.5	110.6	154.2	5.05
VEDTIH	146.2	117.6	155.1	6.30
SARCIX	141.5	114.8	156.6	8.50
	(148.0)[a]	(107.3)[a]	(165.9)[a]	(8.50)[a]
NUYPOM	142.5	116.2	156.6	5.56
	146.0	115.2	154.7	5.56
JOYDEG	145.5	114.1	157.2	3.60
JAJVUL	144.8	112.5	157.3	8.40
FEHBEZ	143.0	115.3	158.6	6.10
CUQSIQ	145.7	114.8	157.5	3.53

[a] Werte aufgrund offensichtlicher Abweichungen ignoriert.

Durchschnittliche Bindungslängen: S=C: 156.4 ± 1.3 pm

C=N: 114.4± 2.3 pm

N–$C(sp^3)$: 144.1 ± 1.7 pm

Tabelle 7.106 Bindungslängen in pm von organischen Thiocyanaten $C(sp^3)$–S–C≡N aus kristallografischen Daten (Suche vom 13.05.2003 in der Datenbank des „Cambridge Crystallographic Data Centre“ mit der Bedingung R < 0.1).

CCD-Nummer	$C(sp^3)$–S	S–C≡	–C≡N	R-Faktor/ %
YACCAG	180.6	168.1	113.7	2.80
	183.2	170.5	112.3	2.80
UBIWOR	187.4	166.4	114.9	8.10
	187.4	166.4	114.9	8.10
TCYPRE	182.3	167.0	113.7	9.00
	181.2	160.1	119.4	9.00
TCNPNA	183.4	166.8	115.2	6.10
SARCET	185.3	164.5	116.5	8.70
PAGHIO	184.0	168.4	114.0	3.20
MEDTCN	180.8	167.6	119.4	7.30
LINPAZ	181.6	168.4	114.3	3.73
	181.8	167.0	116.0	3.73
KECSAM	181.5	168.1	112.9	5.20
KAVQUT	185.7	168.8	114.5	3.81
JUFLIF	184.5	169.1	114.6	5.20
GIMTUR	184.5	169.2	114.7	3.06
	184.7	168.8	115.3	3.06
GIMTOL	185.1	169.3	115.6	2.64
FEPWOM	183.5	169.3	114.6	4.00
FAGFUO	180.9	168.2	113.9	3.90
ETTHCY	179.7	162.5	117.9	4.70
DEHPAH	184.0	169.3	113.1	3.49
CIGGII	182.2	168.0	113.8	3.90
CASSAQ	181.6	164.6	116.9	6.20

Durchschnittliche Bindungslängen: –S–C: 167.4 ± 2.3 pm
–C≡N: 115.0 ± 1.9 pm
$C(sp^3)$–S: 183.3 ± 2.3 pm

Aufgrund der Vielzahl der im „Cambridge Crystallographic Data Centre“ gespeicherten ionischen Thiocyanate, bei denen die Koordination an ein Übergangsmetallzentrum oft nicht ausgeschlossen werden kann, wurden einige Kristallstrukturen von Alkali- und Ammoniumthiocyanaten als typische Vertreter ionischer Thiocyanate ausgewählt.

Tabelle 7.107 Bindungslängen einiger ausgewählter „freier“ Thiocyanat-Ionen S–C≡N$^-$ aus kristallografischen Daten.

S–C	C≡N	R-Faktor (%)	Literatur-Stelle
1.649	1.172	2.0	[186] [a]
1.643	1.170	3.4	[187] [b]
1.645	1.165	6.41	[188]
1.654	1.154	5.89	[189]
1.607	1.145	7.10	[190]
1.630	1.160	5.48	[191]

[a] Werte aus der konventionellen Röntenstrukturanalyse. [b] Werte aus der konventionellen Röntgenstruktur-analyse bei 150 K.

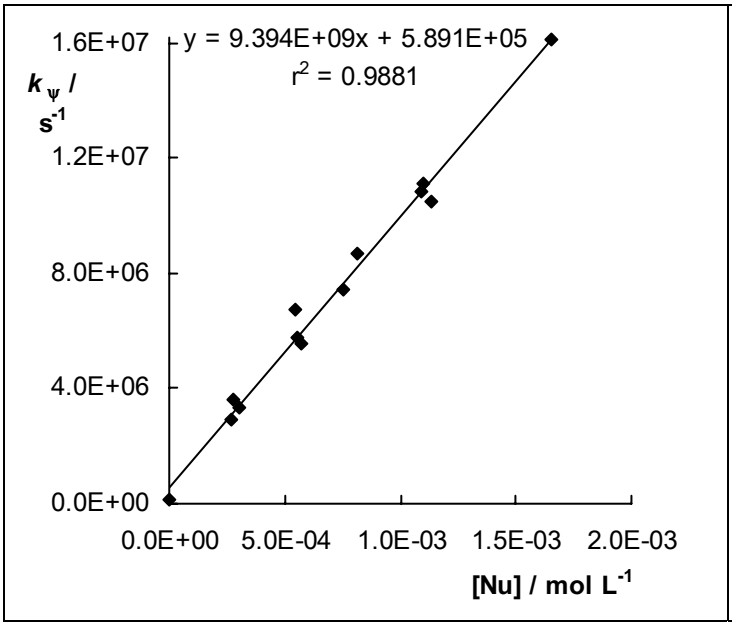
Durchschnittliche Bindungslängen: S–C: 163.8 ± 1.6 pm

–C≡N: 116.1 ± 0.9 pm

7.8.5 Kinetische Untersuchungen mit Halogenid-Ionen

Tabelle 7.108 Reaktion von **1l**-Cl mit nBu$_4$N$^+$Cl$^-$ (**84b**) in CH_3CN durch Laser-Flash (λ = 520 nm, 20 °C).

Nr.	$[E]_0$/ mol L^{-1}	$[Nu]_0$/ mol L^{-1}	k_ψ/ s^{-1}
14030201	3.59×10^{-5}	0.00	1.16×10^{5}
14030202	3.59×10^{-5}	2.72×10^{-4}	2.89×10^{6}
13030207	7.17×10^{-5}	2.76×10^{-4}	3.60×10^{6}
19030207	7.17×10^{-5}	3.03×10^{-4}	3.31×10^{6}
14030203	3.59×10^{-5}	5.43×10^{-4}	6.78×10^{6}
13030204	7.17×10^{-5}	5.51×10^{-4}	5.78×10^{6}
19030208	7.17×10^{-5}	5.68×10^{-4}	5.59×10^{6}
19030209	7.17×10^{-5}	7.57×10^{-4}	7.46×10^{6}
14030204	3.59×10^{-5}	8.15×10^{-4}	8.66×10^{6}
14030205	3.59×10^{-5}	1.09×10^{-3}	1.09×10^{7}
13030205	7.17×10^{-5}	1.10×10^{-3}	1.11×10^{7}
19030210	7.17×10^{-5}	1.14×10^{-3}	1.05×10^{7}
13030206	7.17×10^{-5}	1.65×10^{-3}	1.62×10^{7}

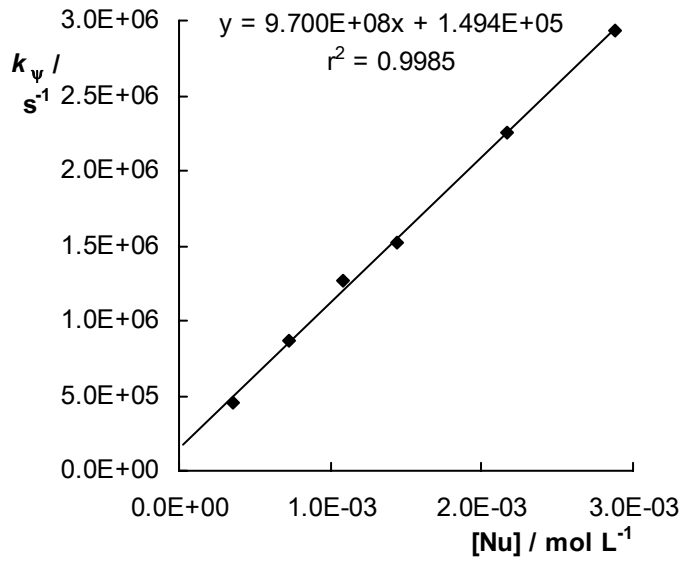


k(20 °C) = 9.39×10^{9} L mol^{-1} s^{-1}

r^2 = 0.9881

Tabelle 7.109 Reaktion von **1k**-BF_4 mit nBu$_4$N$^+$Cl$^-$ (**84b**) in CH_3CN durch Laser-Flash (λ = 592 nm, 20 °C).

Nr.	$[E]_0$/ mol L^{-1}	$[Nu]_0$/ mol L^{-1}	k_ψ/ s^{-1}
01040201	7.16×10^{-5}	3.61×10^{-4}	4.58×10^{5}
01040202	7.16×10^{-5}	7.21×10^{-4}	8.61×10^{5}
01040203	7.16×10^{-5}	1.08×10^{-3}	1.26×10^{6}
01040204	7.16×10^{-5}	1.44×10^{-3}	1.52×10^{6}
01040205	4.30×10^{-5}	2.16×10^{-3}	2.25×10^{6}
01040206	4.30×10^{-5}	2.89×10^{-3}	2.94×10^{6}

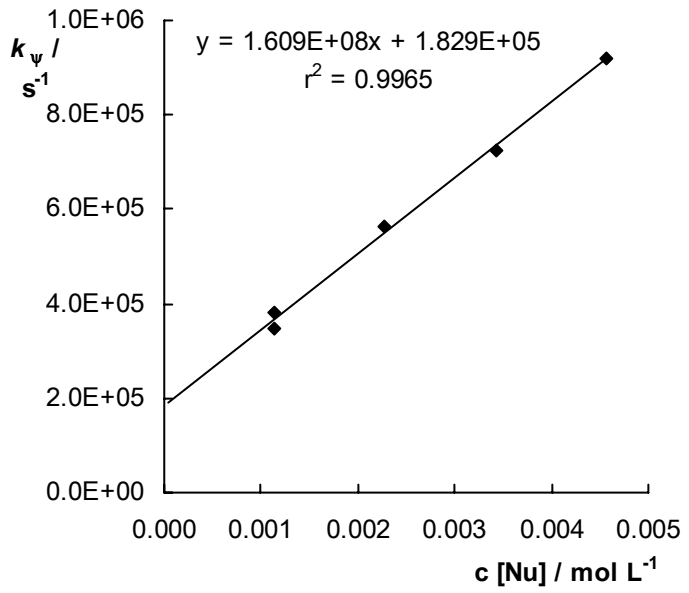


k_2(20 °C) = 9.70×10^{8} L mol^{-1} s^{-1}

r^2 = 0.9985

Tabelle 7.110 Reaktion von **1j**-BF_4 mit nBu$_4$N$^+$Cl$^-$ (**84b**) in CH_3CN durch Laser-Flash (λ = 586 nm, 20 °C).

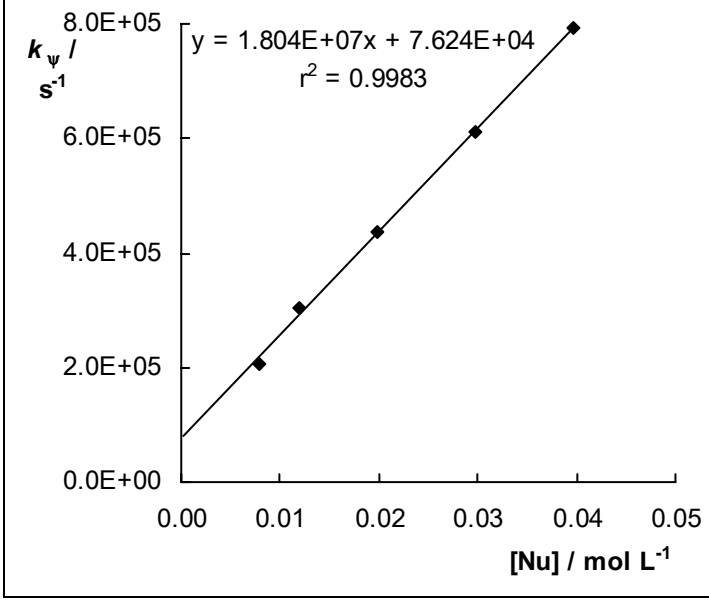
Nr.	$[E]_0$/ mol L^{-1}	$[Nu]_0$/ mol L^{-1}	k_ψ/ s^{-1}
08040201	4.23×10^{-5}	1.14×10^{-3}	3.82×10^{5}
08040202	2.11×10^{-5}	1.14×10^{-3}	3.47×10^{5}
08040204	2.11×10^{-5}	2.28×10^{-3}	5.62×10^{5}
08040205	2.11×10^{-5}	3.42×10^{-3}	7.25×10^{5}
08040206	2.11×10^{-5}	4.57×10^{-3}	9.20×10^{5}



k_2(20 °C) = 1.61×10^8 L mol^{-1} s^{-1}
r^2 = 0.9965

Tabelle 7.111 Reaktion von **1i**-BF_4 mit nBu$_4$N$^+$Cl$^-$ (**84b**) in CH_3CN durch Laser-Flash (λ = 586 nm, 20 °C).

Nr.	$[E]_0$/ mol L^{-1}	$[Nu]_0$/ mol L^{-1}	k_ψ/ s^{-1}
25030202	7.16×10^{-5}	7.94×10^{-3}	2.07×10^5
25030203	7.16×10^{-5}	1.19×10^{-2}	3.05×10^5
25030204	7.16×10^{-5}	1.98×10^{-2}	4.38×10^5
25030205	7.16×10^{-5}	2.98×10^{-2}	6.10×10^5
25030206	7.16×10^{-5}	3.97×10^{-2}	7.92×10^5



k_2(20 °C) = 1.80×10^7 L mol^{-1} s^{-1}
r^2 = 0.9983

Tabelle 7.112 Gleichgewichts-Messung von **1k**-BF_4 mit nBu$_4$N$^+$Cl$^-$ (**84b**) in CH_3CN mit J&M-Spektrometer (λ = 592 nm, 20 °C).

Nr.	$[E]_0$ / mol L^{-1}	$[Nu]_0$ / mol L^{-1}	$[E]_{eq}$ / mol L^{-1}	K / L mol^{-1}
12020302a	1.88×10^{-5}	6.16×10^{-6}	1.34×10^{-5}	6.08×10^{5}
12020303a	1.84×10^{-5}	1.05×10^{-5}	9.50×10^{-6}	5.91×10^{5}
12020302b	1.88×10^{-5}	1.23×10^{-5}	8.29×10^{-6}	7.24×10^{5}
12020302c	1.88×10^{-5}	1.84×10^{-5}	4.65×10^{-6}	7.14×10^{5}
12020303b	1.84×10^{-5}	2.11×10^{-5}	3.68×10^{-6}	6.33×10^{5}
12020305	1.87×10^{-5}	2.14×10^{-5}	3.75×10^{-6}	6.19×10^{5}

K (20 °C) = $(6.48 \pm 0.52) \times 10^5$

Tabelle 7.113 Gleichgewichts-Messung von **1j**-BF_4 mit nBu$_4$N$^+$Cl$^-$ (**84b**) in CH_3CN mit J&M-Spektrometer (λ = 586 nm, 20 °C).

Nr.	$[E]_0$ / mol L^{-1}	$[Nu]_0$ / mol L^{-1}	$[E]_{eq}$ / mol L^{-1}	K / L mol^{-1}
09010303	1.08×10^{-5}	7.56×10^{-5}	7.42×10^{-6}	6.37×10^{3}
09010302	1.11×10^{-5}	1.29×10^{-4}	6.58×10^{-6}	5.48×10^{3}
09010305	1.18×10^{-5}	1.64×10^{-4}	6.16×10^{-6}	5.75×10^{3}
09010304	1.10×10^{-5}	2.56×10^{-4}	4.56×10^{-6}	5.67×10^{3}

K (20 °C) = $(5.82 \pm 0.33) \times 10^3$

Tabelle 7.114 Gleichgewichts-Messung von **1j**-BF_4 mit nBu$_4$N$^+$Cl$^-$ (**84b**) in CH_3CN mit J&M-Spektrometer (λ = 586 nm, 20 °C). (Wiederholung der Messung in Tabelle 7.113).

Nr.	$[E]_0$ / mol L^{-1}	$[Nu]_0$ / mol L^{-1}	$[E]_{eq}$ / mol L^{-1}	K / L mol^{-1}
08030302	1.31×10^{-5}	5.91×10^{-5}	9.79×10^{-6}	6.05×10^{3}
08030305	1.31×10^{-5}	5.91×10^{-5}	9.86×10^{-6}	5.85×10^{3}
08030303	1.26×10^{-5}	1.71×10^{-4}	6.50×10^{-6}	5.70×10^{3}
08030306	1.27×10^{-5}	1.71×10^{-4}	6.12×10^{-6}	6.48×10^{3}
08030304	1.27×10^{-5}	3.44×10^{-4}	4.44×10^{-6}	5.54×10^{3}
08030307	1.25×10^{-5}	3.39×10^{-4}	4.37×10^{-6}	5.63×10^{3}

K (20 °C) = $(5.88 \pm 0.32) \times 10^3$

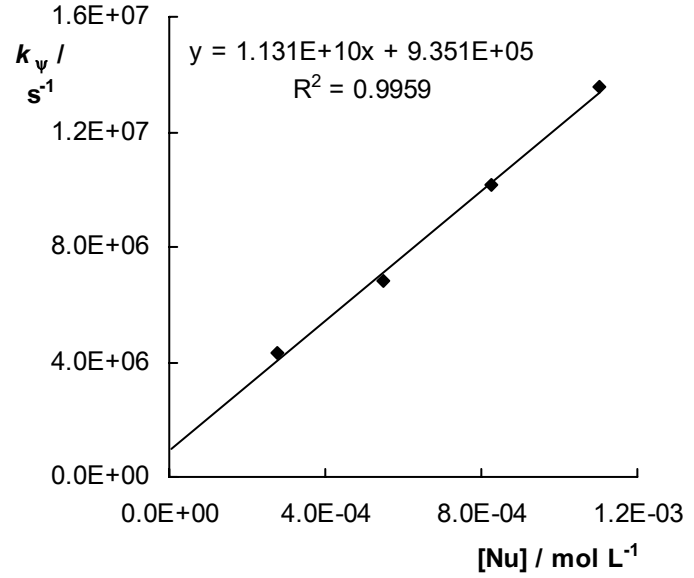
Tabelle 7.115 Gleichgewichts-Messung von **1i**-BF_4 mit nBu$_4$N$^+$Cl$^-$ (**84b**) in CH_3CN mit J&M-Spektrometer (λ = 645 nm, 20 °C).

Nr.	$[E]_0$ / mol L^{-1}	$[Nu]_0$ / mol L^{-1}	$[E]_{eq}$ / mol L^{-1}	K / L mol^{-1}
1001033a	2.65×10^{-5}	1.78×10^{-5}	1.66×10^{-5}	7.51×10^{4}
1001032a	2.54×10^{-5}	2.56×10^{-5}	1.31×10^{-5}	7.09×10^{4}
1001035a	2.54×10^{-5}	2.85×10^{-5}	1.21×10^{-5}	7.30×10^{4}
1001033b	2.64×10^{-5}	3.56×10^{-5}	1.05×10^{-5}	7.76×10^{4}
1001032b	2.53×10^{-5}	5.11×10^{-5}	7.32×10^{-6}	7.42×10^{4}
1001034a	2.66×10^{-5}	5.38×10^{-5}	7.27×10^{-6}	7.73×10^{4}
1001035b	2.53×10^{-5}	5.67×10^{-5}	6.52×10^{-6}	7.58×10^{4}

K (20 °C) = $(7.49 \pm 0.22) \times 10^4$

Tabelle 7.116 Reaktion von **1l**-Cl mit nBu$_4$N$^+$Br$^-$ (**84c**) in CH_3CN durch Laser-Flash (λ = 520 nm, 20 °C).

Nr.	$[E]_0$/ mol L^{-1}	$[Nu]_0$/ mol L^{-1}	k_ψ/ s^{-1}
15030208	3.59×10^{-5}	2.75×10^{-4}	4.30×10^{6}
15030206	3.59×10^{-5}	5.50×10^{-4}	6.84×10^{6}
15030209	3.59×10^{-5}	8.25×10^{-4}	1.02×10^{7}
15030207	3.59×10^{-5}	1.10×10^{-3}	1.36×10^{7}

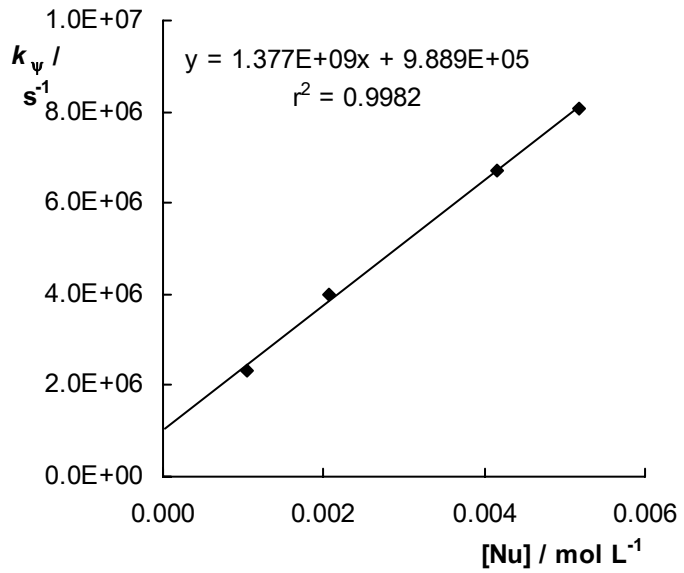


k_2 (20 °C) = 1.13×10^{10} L mol^{-1} s^{-1}

r^2 = 0.9959

Tabelle 7.117 Reaktion von **1k**-BF_4 unter Zusatz von 1.12 Äquiv. *p*-CN-$C_6H_4O^-Na^+$ mit *n*$Bu_4N^+Br^-$ (**84c**) in CH_3CN durch Laser-Flash (λ = 592 nm, 20 °C).

Nr.	$[E]_0$/ mol L^{-1}	[p-CN-PhO^-Na^+]/ mol L^{-1}	$[Nu]_0$/ mol L^{-1}	k_ψ/ s^{-1}
09040220	4.78×10^{-5}	5.34×10^{-5}	1.04×10^{-3}	2.23×10^{6}
09040221	4.78×10^{-5}	5.34×10^{-5}	2.07×10^{-3}	3.99×10^{6}
09040222	4.78×10^{-5}	5.34×10^{-5}	4.15×10^{-3}	6.73×10^{6}
09040223	4.78×10^{-5}	5.34×10^{-5}	5.19×10^{-3}	8.07×10^{6}



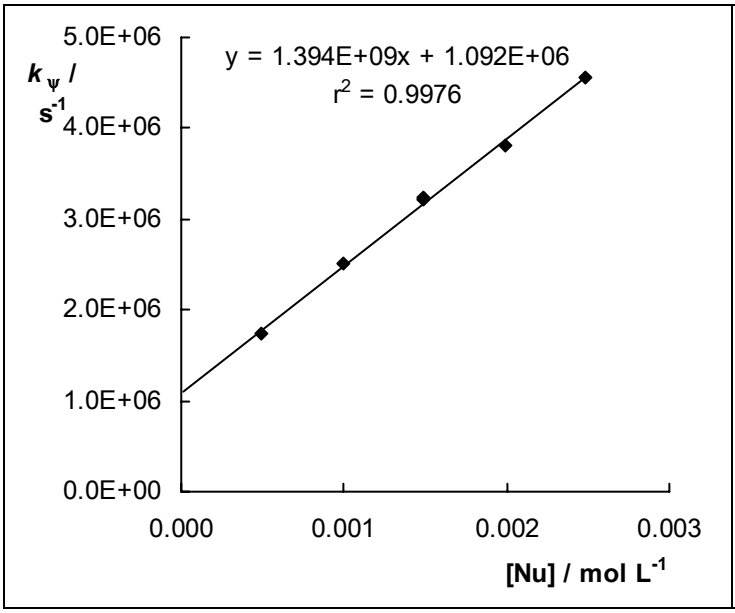
k_2 (20 °C) = 1.38×10^9 L mol^{-1} s^{-1}

$r^2 = 0.9982$

Tabelle 7.118 Reaktion von **1k**-BF_4 mit *n*$Bu_4N^+Br^-$ (**84c**)[a] in CH_3CN durch Laser-Flash (λ = 592 nm, 20 °C).

Nr.	$[E]_0$/ mol L^{-1}	$[Nu]_0$/ mol L^{-1}	k_ψ/ s^{-1}
02050209	2.88×10^{-5}	4.98×10^{-4}	1.74×10^{6}
02050201	2.88×10^{-5}	9.96×10^{-4}	2.50×10^{6}
02050202	2.88×10^{-5}	1.49×10^{-3}	3.21×10^{6}
02050204	2.88×10^{-5}	1.49×10^{-3}	3.23×10^{6}
02050203	2.88×10^{-5}	1.99×10^{-3}	3.81×10^{6}
02050208	2.88×10^{-5}	2.49×10^{-3}	4.55×10^{6}

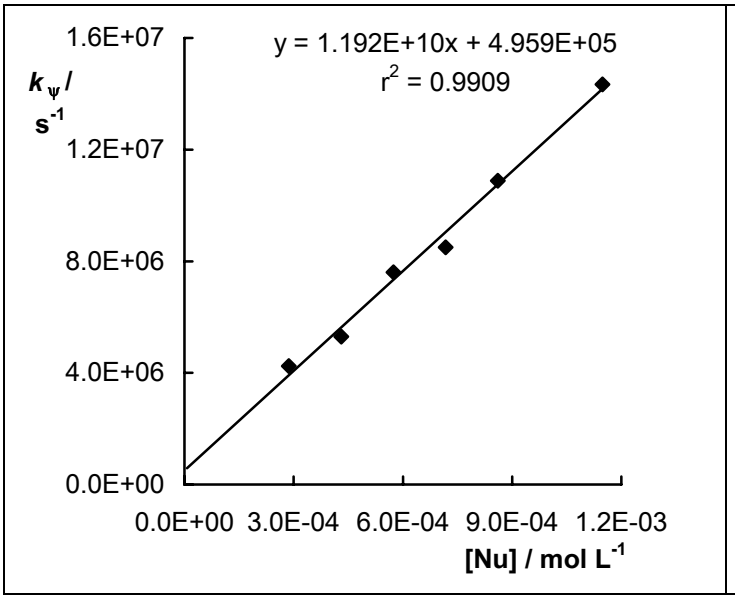
[a] Lösungen vor dem Laser-Puls noch blau gefärbt.



k_2 (20 °C) = 1.39×10^9 L mol^{-1} s^{-1}
r^2 = 0.9976

Tabelle 7.119 Reaktion von **1l**-Cl mit nBu$_4$N$^+$I$^-$ (**84e**) in CH_3CN durch Laser-Flash (λ = 520 nm, 20 °C).

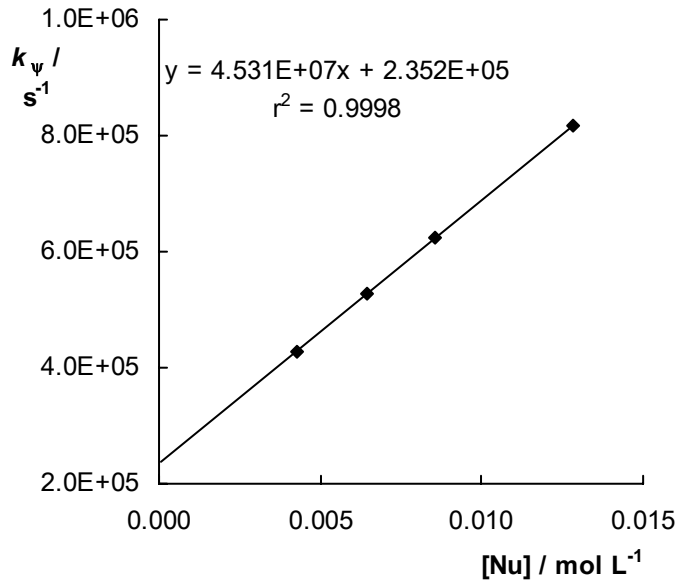
Nr.	$[E]_0$/ mol L^{-1}	$[Nu]_0$/ mol L^{-1}	k_ψ/ s^{-1}
19030201	7.17×10^{-5}	2.87×10^{-4}	4.25×10^6
19030205	7.17×10^{-5}	4.31×10^{-4}	5.30×10^6
19030202	7.17×10^{-5}	5.74×10^{-4}	7.60×10^6
19030206	7.17×10^{-5}	7.18×10^{-4}	8.50×10^6
19030203	7.17×10^{-5}	8.61×10^{-4}	1.09×10^7
19030204	7.17×10^{-5}	1.15×10^{-3}	1.43×10^7



k_2 (20 °C) = 1.19×10^{10} L mol^{-1} s^{-1}
r^2 = 0.9909

Tabelle 7.120 Reaktion von **1j**-BF_4 unter Zusatz von 1.12 Äquiv. *p*-CN- $C_6H_4O^-Na^+$ mit $nBu_4N^+F^- \times 3\ H_2O$ (**84d**) in CH_3CN durch Laser-Flash (λ = 586 nm, 20 °C).

Nr.	$[E]_0$/ mol L^{-1}	$[Nu]_0$/ mol L^{-1}	k_ψ/ s^{-1}
18040216	2.63×10^{-5}	4.28×10^{-3}	4.27×10^{5}
18040217	2.63×10^{-5}	6.42×10^{-3}	5.29×10^{5}
18040218	2.63×10^{-5}	8.56×10^{-3}	6.23×10^{5}
18040214	2.63×10^{-5}	1.28×10^{-2}	8.16×10^{5}

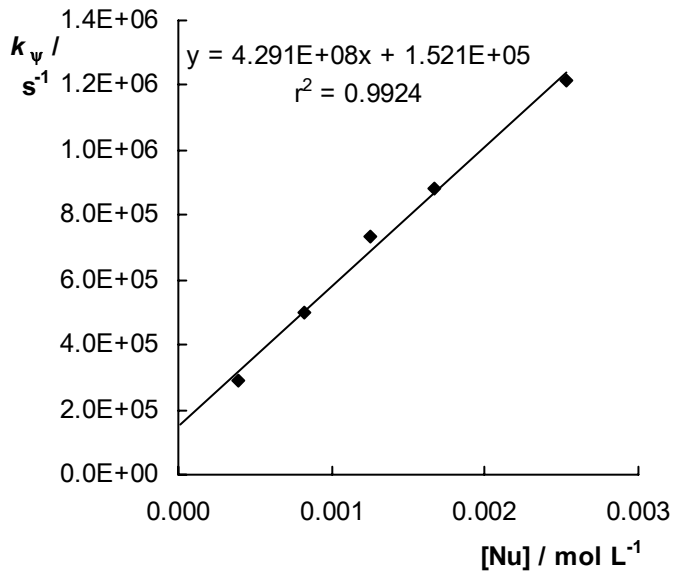


k_2 (20 °C) = 4.53×10^7 L mol^{-1} s^{-1}

r^2 = 0.9998

Tabelle 7.121 Reaktion von **1k**-BF_4 unter Zusatz von 1.12 Äquiv. *p*-CN- $C_6H_4O^-Na^+$ mit $nBu_4N^+F^-$ (**84d**) in CH_3CN durch Laser-Flash (λ = 592 nm, 20 °C).

Nr.	$[E]_0$/ mol L^{-1}	$[Nu]_0$/ mol L^{-1}	k_ψ/ s^{-1}
18040201	3.59×10^{-5}	3.92×10^{-4}	2.90×10^{5}
18040202	3.59×10^{-5}	8.20×10^{-4}	5.01×10^{5}
18040203	3.59×10^{-5}	1.25×10^{-3}	7.32×10^{5}
18040204	3.59×10^{-5}	1.68×10^{-3}	8.85×10^{5}
18040205	3.59×10^{-5}	2.53×10^{-3}	1.21×10^{6}



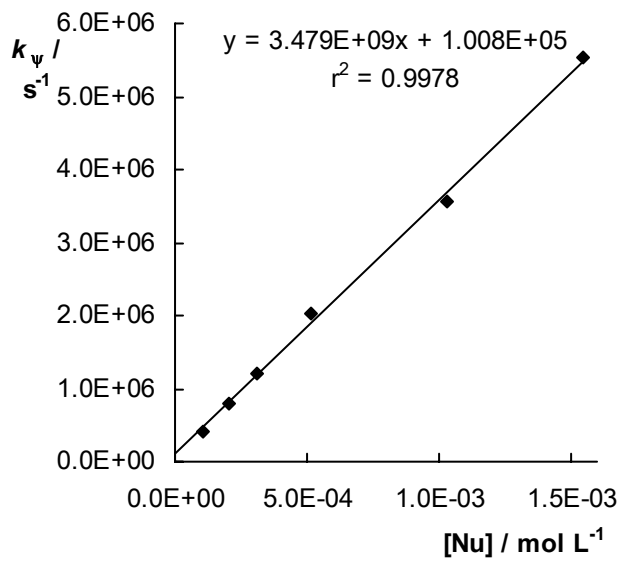
k_2 (20 °C) = 4.29×10^8 L mol^{-1} s^{-1}

$r^2 = 0.9924$

7.8.6 Kinetische Untersuchungen mit weiteren einfachen Anionen

Tabelle 7.122 Reaktion von **1k**-BF_4 mit nBu$_4$N$^+$Ac$^-$ (**84g**) in CH_3CN durch Laser-Flash (λ = 592 nm, 20 °C).

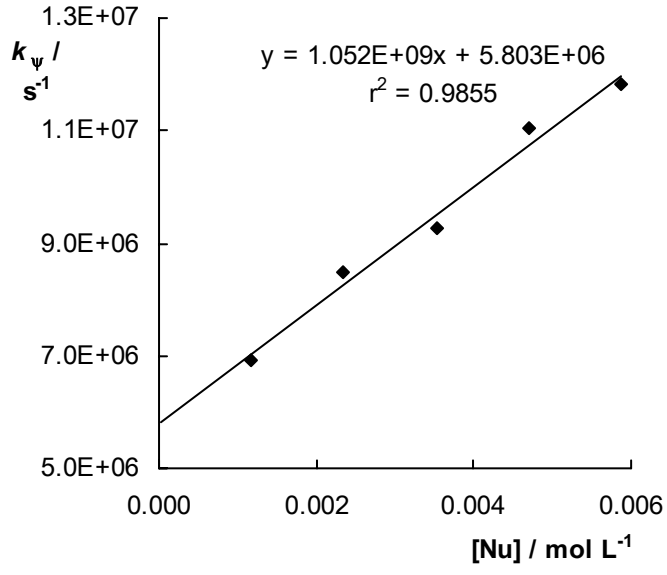
Nr.	$[E]_0$/ mol L^{-1}	$[Nu]_0$/ mol L^{-1}	k_ψ/ s^{-1}
19040210	1.43×10^{-5}	1.03×10^{-4}	4.08×10^5
19040211	1.43×10^{-5}	2.06×10^{-4}	7.88×10^5
19040212	1.43×10^{-5}	3.10×10^{-4}	1.21×10^6
19040213	1.43×10^{-5}	5.16×10^{-4}	2.03×10^6
19040214	1.43×10^{-5}	1.03×10^{-3}	3.56×10^6
19040215	1.43×10^{-5}	1.55×10^{-3}	5.53×10^6



k_2 (20 °C) = 3.48×10^9 L mol^{-1} s^{-1}
$r^2 = 0.9978$

Tabelle 7.123 Reaktion von **1o**-Cl mit nBu$_4$N$^+$OTf$^-$ (**84h**) in CH_3CN durch Laser-Flash (λ = 435 nm, 20 °C).

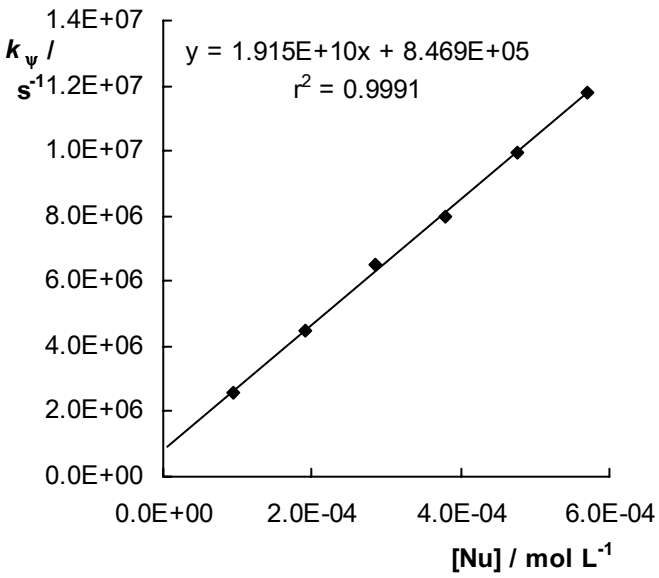
Nr.	$[E]_0$/ mol L^{-1}	$[Nu]_0$/ mol L^{-1}	k_ψ/ s^{-1}
01050206	1.08×10^{-3}	1.17×10^{-3}	6.92×10^6
01050205	1.08×10^{-3}	2.35×10^{-3}	8.50×10^6
01050207	1.08×10^{-3}	3.52×10^{-3}	9.27×10^6
01050208	1.08×10^{-3}	4.70×10^{-3}	1.10×10^7
01050209	1.08×10^{-3}	5.87×10^{-3}	1.18×10^7



k_2 (20 °C) = 1.05×10^9 L mol^{-1} s^{-1}
$r^2 = 0.9855$

Tabelle 7.124 Reaktion von **1n**-Cl mit nBu$_4$N$^+$Tos$^-$ (**84i**) in CH_3CN durch Laser-Flash (λ = 464 nm, 20 °C).

Nr.	$[E]_0$/ mol L^{-1}	$[Nu]_0$/ mol L^{-1}	k_ψ/ s^{-1}
30040211	1.49×10^{-4}	9.50×10^{-5}	2.60×10^{6}
30040206	1.49×10^{-4}	1.90×10^{-4}	4.50×10^{6}
30040207	1.49×10^{-4}	2.85×10^{-4}	6.49×10^{6}
30040208	1.49×10^{-4}	3.80×10^{-4}	8.00×10^{6}
30040209	1.49×10^{-4}	4.75×10^{-4}	9.94×10^{6}
30040210	1.49×10^{-4}	5.70×10^{-4}	1.18×10^{7}

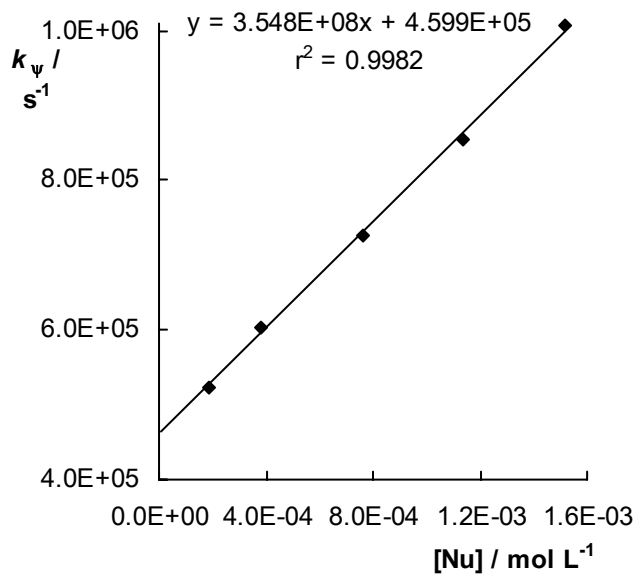


k_2 (20 °C) = 1.92×10^{10} L mol^{-1} s^{-1}

r^2 = 0.9991

Tabelle 7.125 Reaktion von **1m**-Cl mit nBu$_4$N$^+$Tos$^-$ (**84i**) in CH_3CN durch Laser-Flash (λ = 500 nm, 20 °C).

Nr.	$[E]_0$/ mol L^{-1}	$[Nu]_0$/ mol L^{-1}	k_ψ/ s^{-1}
30040214	1.15×10^{-4}	1.90×10^{-4}	5.24×10^{5}
30040215	1.15×10^{-4}	3.80×10^{-4}	6.04×10^{5}
30040216	1.15×10^{-4}	7.60×10^{-4}	7.26×10^{5}
30040217	1.15×10^{-4}	1.14×10^{-3}	8.54×10^{5}
30040218	1.15×10^{-4}	1.52×10^{-3}	1.01×10^{6}

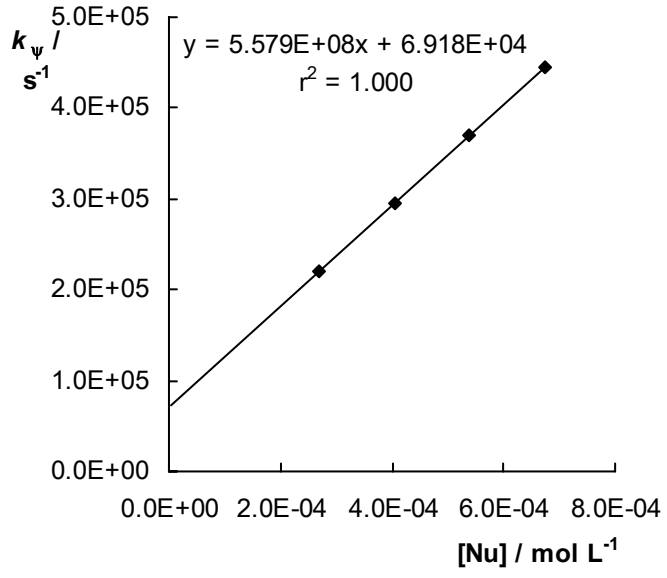


k_2 (20 °C) = 3.55×10^8 L mol^{-1} s^{-1}

$r^2 = 0.9982$

Tabelle 7.126 Reaktion von **1k**-BF_4 unter Zusatz von 1.12 eq. p-CN- $C_6H_4O^-Na^+$ mit nBu$_4$N$^+$H$_2$PO$_4^-$ (**84f**) in CH_3CN durch Laser-Flash (λ = 500 nm, 20 °C).

Nr.	$[E]_0$/ mol L^{-1}	$[Nu]_0$/ mol L^{-1}	k_ψ/ s^{-1}
22040201	1.43×10^{-5}	2.69×10^{-4}	2.19×10^5
22040202	1.43×10^{-5}	4.04×10^{-4}	2.95×10^5
22040203	1.43×10^{-5}	5.39×10^{-4}	3.70×10^5
22040204	1.43×10^{-5}	6.74×10^{-4}	4.45×10^5



k_2 (20 °C) = 5.58×10^8 L mol^{-1} s^{-1}

$r^2 = 1.000$

8 Literaturverzeichnis

[1] a) C. K. Ingold, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1929**, *42*, 797–812. b) C. K. Ingold, *J. Chem. Soc.* **1933**, 1120–1127. c) C. K. Ingold, *Chem. Rev.* **1934**, *15*, 225–274.

[2] a) C. D. Ritchie, *Acc. Chem. Res.* **1972**, *5*, 348–354. b) C. D. Ritchie, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 1170–1179. c) C. D. Ritchie, M. Sawada, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 3754–3761. d) C. D. Ritchie, J. E. Van Verth, P. O. I. Virtanen, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 3491–3497. e) C. D. Ritchie, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 7187–7194. f) C. D. Ritchie, *Can. J. Chem.* **1986**, *64*, 2239–2250.

[3] L. A. P. Kane-Maguire, E. D. Honig, D. A. Sweigart, *Chem. Rev.* **1984**, *84*, 525–543.

[4] R. D. Pike, D. A. Sweigart, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *187*, 183–222.

[5] H. Mayr, R. Schneider, U. Grabis, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 4460–4467.

[6] H. Mayr, M. Patz, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 990–1010; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 938–957.

[7] M. A. Funke, H. Mayr, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 1214–1222.

[8] H. Mayr, K.-H. Müller, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1999**, *64*, 1770–1779.

[9] H. Mayr, O. Kuhn, C. Schlierf, A. R. Ofial, *Tetrahedron* **2000**, *56*, 4219–4229.

[10] M. F. Gotta, H. Mayr, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 9769–9775.

[11] J. Burfeindt, M. Patz, M. Müller, H. Mayr, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 3629–3634.

[12] H. Mayr, J. Henninger, T. Sigmund, *Res. Chem. Intermed.* **1996**, *22*, 821–838.

[13] G. M. Böttger, R. Fröhlich, E.-U. Würthwein, *Eur. J. Org. Chem.* **2000**, 1589–1593.

[14] H. Mayr, A. R. Ofial, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 3503–3606.

[15] O. Kuhn, D. Rau, H. Mayr, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 900–907.

[16] T. J. J. Müller, M. Ansorge, K. Polborn, *Organometallics* **1999**, *18*, 3690–3701.

[17] A. Netz, T. J. J. Müller, *Tetrahedron* **2000**, *56*, 4149–4155.

[18] R. Lucius, H. Mayr, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 2086–2089; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 1995–1997.

[19] R. Schmid, V. N. Sapunov, *Non-Formal Kinetics*, Verlag Chemie, Weinheim, 1981.

[20] H. Mayr, R. Schneider, C. Schade, J. Bartl, R. Bederke, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 4446–4454.

[21] H. Mayr, M. Patz, M. F. Gotta, A. R. Ofial, *Pure Appl. Chem.* **1998**, *70*, 1993–2000.

[22] H. Mayr, O. Kuhn, M. F. Gotta, M. Patz, *J. Phys. Org. Chem.* **1998**, *11*, 642–654.

[23] 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.

[24] Das Team umfasste noch: Thorsten Bug, Dr. Bernhard Kempf, Dr. Armin Ofial, Dr. Grigori Remennikov.

[25] C. Jutz, *Chem. Ber.* **1958**, *91*, 850–861.

[26] A. N. Kost, L. G. Yudin, *J. Gen. Chem. U.S.S.R.* **1955**, *25*, 1891–1893.

[27] G. Hallas, D. C. Taylor, *J. Chem. Soc.* **1964**, 1518–1519.

[28] A. Šilhánková, M. Ferles, J. Malý, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1978**, *43*, 1484–1487.

[29] X. Jiang, A. Tiwari, M. Thompson, Z. Chen, T. P. Cleary, T. B. K. Lee, *Org. Proc. Res. Dev.* **2001**, *5*, 604–608.

[30] P. R. Carlier, M. P. Lockshin, M.P. Filosa, *J. Org. Chem.* **1994**, *11*, 3232–3236.

[31] A. P. Terent´ev, G. Ban-Lun, M. N. Preobrazhenskaya, *J. Gen. Chem. USSR (Engl. Trans.)* **1962**, *32*, 1311–1312; *Zh. Obshch. Khim.* **1962**, *32*, 1335–1336.

[32] a) C. C. Barker, G. Hallas, *J. Chem. Soc. B* **1969**, 1068–1071. b) R. W. Castelino, G. Hallas, D. C. Taylor, *J. Soc. Dyers Colour.* **1972**, *88*, 25–27.

[33] a) H. Mayr, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1415–1428. c) M. Roth, C. Schade, H. Mayr, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 169–172. d) H. Mayr, R. Schneider, B Irrgang, C. Schade, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 4454–4459. e) B. Irrgang, H. Mayr, *Tetrahedron* **1991**, *47*, 219–228. f) H. Mayr. M. Hartnagel, *Liebigs Ann. Chem.* **1996**, 2015–2018.

[34] H. Mayr, J. L. Gonzalez, K. Lüdtke, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 525–531.

[35] H. Mayr, J. Bartl, G. Hagen, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1689–1691.

[36] G. Hagen, H. Mayr, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 4954–4961.

[37] J. Bartl, S. Steenken, H. Mayr, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 7710–7716.

[38] R. A. McClelland, V. M. Kanagasabapathy, N. S. Banait, S. Steenken, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 1816–1823.

[39] R. A. McClelland, V. M. Kanagasabapathy, S. Steeken, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 6913–6914.

[40] a) H. Mayr, N. Basso, G. Hagen, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 3060–3066. b) N. Basso, S Görs, E. Popowski, H. Mayr, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 6025–6028.

[41] H. Mayr, N. Basso, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1103–1105.

[42] a) H. Mayr, G. Lang, A. R. Ofial, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 4076–4083. b) G. Lang, *Dissertation*, Ludwig-Maximilians-Universität München, **1998**.

[43] M. A. Funke, H. Mayr, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 1214–1222.

[44] B. Kempf, *Dissertation*, Ludwig-Maximilians-Universität München, **2003**.

[45] Der nichtlineare Solver von What's*Best!*'s beinhaltet sowohl SLP-(successive linear programming) als auch GRG (generalized reduced gradient)-Algorithmen. Die Minimierung von Δ^2 wurde durch mehrfaches Lösen des Modells mit verschiedenen Anfangswerten von *E*, *N*, und *s* durchgeführt.

[46] O. Exner, *Correlation Analysis of Chemical Data*, Plenum Press, New York, 1988.

[47] Thermodynamik von Carbokation-Carbanion-Kombinationen: a) K. Okamoto, K. Takeuchi, T. Kitagawa, *Adv. Phys. Org. Chem.* **1995**, *30*, 173–221. b) T. Kitagawa, K. Takeuchi, *J. Phys. Org. Chem.* **1998**, *11*, 157–170.

[48] Frühere Untersuchungen zur Kinetik von Carbokation-Carbanion-Kombinationen: E. M. Arnett, K. E. Molter, *Acc. Chem. Res.* **1985**, *18*, 339–346.

[49] R. Lucius, R. Loos, H. Mayr, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 97–102; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 91–95.

[50] R. Lucius, *Dissertation*, Ludwig-Maximilians-Universität München, **2001**.

[51] B. Kempf, persönliche Mitteilung.

[52] T. Ruppert, *Diplomarbeit*, Ludwig-Maximilians-Universität München, **1998**.

[53] T. Zincke, W. Walter, *Liebigs Ann. Chem.* **1904**, *334*, 367–385.

[54] D. E. Pearson, R. D. Wysong, C. V. Breder, *J. Org. Chem.* **1967**, *32*, 2358–2360.

[55] a) Oxidation mit DDQ oder Ag_2O: L. Jurd, R. L. Fye, J. Morgan Jr., *J. Acrig. Food Chem.* **1979**, *27 (5)*, 1007–1016. b) Oxidation mit $K_3[Fe(CN)_6]$: V. N. Komissarov, L. Yu. Ukhin, L. V. Vetoshkina, A. M. Dupin, A. N. Erin, *Russ. J. Org. Chem.* ***1995***, *31 (5)*, 700–706. *Zh. Org. Khim.* **1995**, *31(5)*, 758–64.

[56] M. O. F. Goulart, J. H. P. Utley, *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 2520–2525.

[57] G. Brunow, S. Raiskila, J Sipilä, *Act. Chem. Scand.* **1998**, *52*, 1338–1342.

[58] S. Minegishi, H. Mayr, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 286–295.

[59] P. Grünanger, *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl) 4. Aufl.*, 1979, Band VII/3b, S. 505–511.

[60] L. Jurd, *J. Hetrocyclic Chem.* **1984**, *21*, 81–83.

[61] S. Evans, P. Nesvadba, S. Allenbach (Ciba-Geigy AG), EP 744392, **1996** [*Chem. Abstr.* **1997**, *126*, 46968v].

[62] G. Remennikov, persönliche Mitteilung.

[63] a) F. G. Bordwell, *Acc. Chem. Res*. **1988**, *21*, 456–463. b) W. S. Matthews, J. E. Bares, J. E. Bartmess, F. G. Bordwell, F. J. Cornforth, G. E. Drucker, Z. Margolin, R. J. McCallum, G. J. McCallum, N. R. Vanier, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 7006–7014. c) F. G. Bordwell, H. E. Fried, *J. Org. Chem.* **1981**, *46*, 4327–4331.

[64] R. Schwesinger, persönliche Mitteilung.

[65] E. M. Arnett, S. G. Maroldo, G. W. Schriver, S. L. Schilling, A. Harrelson, *J. Am.Chem. Soc.* **1984**, *106*, 6759–6767.

[66] B. Kempf, N. Hampel, A. R. Ofial, H. Mayr, *Chem. Eur. J.*, **2003**, *9*, 2209–2218.

[67] T. Lemek, H. Mayr, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 6880–6886.

[68] Es wurde allerdings gezeigt, dass die Geschwindigkeiten der Reaktionen von Carbokationen mit ungeladenen π-Nucleophilen nur geringfügig von der Lösungsmittelpolarität beeinflusst werden: siehe Ref. [23].

[69] C. Reichardt, *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*, 2. Aufl., VCH, Weinheim, 1988, S. 147–160.

[70] T. Lemek, H. Mayr, unpublizierte Ergebnisse.

[71] Vgl. Tabellen 2 und 3 in Ref. [23]. Sterische Faktoren können bei raumerfüllenden Kationen nicht vernachlässigt werden, wie z.B. bei Tritylium- (vgl. Ref. [72c]) oder Alkyldiarylcarbenium-Ionen (M. Roth, H. Mayr, R. Faust, *Macromolecules* **1996**, *29*, 6110–6113).

[72] a) K. N. Houk, N. G. Rondan, J. Mareda, *Tetrahedron* **1985**, *41*, 1555–1563. b) M. Patz, H. Mayr, J. Bartl, S. Steenken, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 519–521; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 490–492. c) H. Mayr in *Ionic Polymerizations and Related Processes*, *Vol. 359* (Hrsg.: J. E. Puskas, A. Michel, S. Barghi, C. Paulo), NATO Science Series: E Applied Sciences, Kluwer Academic Publishers, Dortrecht, **1999**, S. 99–115.

[73] a) R. M. Roberts, A. A. Khalaf, *Friedel-Crafts Alkylation Chemistry: A Century of Discovery*, Marcel Dekker, New York, 1984. b) G. A. Olah, *Friedel-Crafts Chemistry*, Wiley-Interscience, New York, 1973. c) G. A. Olah, *Friedel-Crafts and Related Reactions*, *Vol. I-IV*, Wiley-Interscience, New York, 1963-1965.

[74] a) H. Sakurai, *Pure Appl. Chem.* **1982**, *54*, 1–22. b) H. Sakurai, *Pure Appl. Chem.* **1985**, *57*, 1759–1770. c) A. Hosomi, *Acc. Chem. Res.* **1988**, *21*, 200–206. d) I. Fleming, J. Dunoguès, R. Smithers in *Organic Reactions***,** *Vol. 37*, Wiley, New York, **1989**, S. 57–575.

[75] J. R. Green, *Curr. Org. Chem.* **2001**, *5*, 809–826.

[76] a) T. Mukaiyama, M. Murakami, *Synthesis* **1987**, 1043–1054. b) R. Mahrwald, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 1095–1120.

[77] M. Arend, B. Westermann, N. Risch, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1096–1122; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1998**, *37*, 1045–1070.

[78] H. Zollinger, *Diazo Chemistry I: Aromatic And Heteroaromatic Compounds*, VCH, Weinheim, 1994, S. 305–380.

[79] a) S. Godleski in *Comprehensive Organic Synthesis*, *Vol. 4*, (Hrsg.: B. M. Trost, I. Fleming, M. F. Semmelhack), Pergamon, Oxford, 1991, S. 585–659. b) B. M. Trost, D. L. Van Vranken, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 395–422. c) B. M. Trost, *Acc. Chem. Res.* **1996**, *29*, 355–364.

[80] N. Krause, A. Hoffmann-Röder, *Synthesis* **2001**, 171–196 und Zitate.

[81] Experimenteller Nachweis für das Verschwinden von intermolekularer Selektivität: M. Roth, H. Mayr, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2428–2430; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2250–2252.

[82] R. G. Pearson, *Chemical Hardness*, John Wiley & Sons, New York, 1997.

[83] G. Wittig, W. Haag, *Chem. Ber.* **1955**, *88*, 1654–1666.

[84] a) G. Wittig, G. Geissler, *Liebigs. Ann. Chem.* **1953**, *580*, 44–57. b) G. Wittig, U. Schöllkopf, *Chem. Ber.* **1954**, *87*, 1318–1330.

[85] E. Vedejs, M. J. Peterson in *Advances in Carbanion Chemistry*, *Vol. 2*, (Hrsg.: V. Snieckus), JAI Press London, 1996, S. 1–87 und die darin zitierte Literatur.

[86] B. E. Maryanoff, A. B. Reitz, *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 863–927 und die darin zitierte Literatur.

[87] B. E. Maryanoff, A. B. Reitz, *Phosphorus and Sulfur* **1986**, *27*, 167–189.

[88] E. Vedejs, K. A. J. Snoble, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 5778–5780.

[89] a) E. Vedejs, G. P. Meier, K. A. Snoble, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 2823–2831. b) E. Vedejs, C. F. Marth, R. Ruggeri, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 3940–3948. c) E. Vedejs, T. J. Fleck, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 5861–5871.

[90] a) A. B. Reitz, M. S. Mutter, B. E. Maryanoff, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 1873–1875. b) B. E. Maryanoff, A. B. Reitz, M. S. Mutter, R. R. Inners, H. R. Almond Jr., R. R. Whittle, R. A. Olofson, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 7664–7678. c) B. E. Maryanoff, A. B. Reitz, D. W. Graden, H. R. Almond Jr., *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 1361–1364.

[91] a) H. J. Bestmann, J. Chandrasekhar, W. G. Downey, P. von R. Schleyer, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1980**, 978–980. b) F. Volatron, O. Eisenstein, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 1–4. c) T. Naito, S. Nagase, H. Yamataka, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 10080–10088.

[92] a) H. S. Rzepa, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1989**, 2115–2119. b) F. Mari, P. M. Lahti, W. E. McEwen, *Heteroatom Chem.* **1991**, *2*, 265–276. c) H. Yamataka, T. Hanafusa, S. Nagase, T. Kurakake, *Heteroatom Chem.* **1991**, *2*, 465–468. d) F. Mari, P. M. Lahti, W. E. McEwen, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 813–821.

[93] H. Yamataka, S. Nagase, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 7530–7536.

[94] E. Vedejs, C. F. Marth, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 3905–3909.

[95] C. Geletneky, F.-H. Försterling, W. Bock, S. Berger, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 2397–2401.

[96] E. Vedejs, T. Fleck, S. Hara, *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 4637–4639.

[97] E. Vedejs, W.-F. Huang *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 210–212.

[98] a) L. Horner, H. Hoffmann, H. G. Wippel, *Chem. Ber.* **1958**, *91*, 61–63. b) L. Horner, H. Hoffmann, H. G. Wippel, G. Klahre, *Chem. Ber.* **1959**, *92*, 2499–2505.

[99] W. S. Wadsworth Jr., W. D. Emmons, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 1733–1738.

[100] a) A. D. Buss, W. B. Cruse, O. Kennard, S. Warren, *J. Chem. Soc., Perkin Trans 1* **1984**, 243–247 b) A. D. Buss, S. Warren, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1985**, 2307–2325. c) P. M. Ayrey, M. A. Bolton, A. D. Buss, N. Greeves, D. Levin, P. Wallace, S. Warren, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1992**, 3407–3417. d) J. Clayden, S. Warren, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 261–291.

[101] a) D. Danion, R. Carrie, *Tetrahedron* **1972**, *28*, 4223–2229. b) E. W. Collington, J. G. Knight, C. J. Wallis, S. Warren, *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 877–880. c) A. D. Buss, S. Warren, J. S. Leake, G. H. Whitham, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1983**, 2215–2218.

[102] a) J. Motoyoshiya, T. Kusaura, K. Kokin, S. Yokoya, Y. Takaguchi, S. Narita, H. Yoyama, *Tetrahedron* **2001**, *57*, 1715–1721. b) K. Ando, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 6815–6821.

[103] a) P. Brandt, P.-O. Norrby, I. Martin, T. Rein, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 1280–1289. b) P.-O. Norrby, P. Brandt, T. Rein, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 5845–5852.

[104] a) X. M. Zhang, F. G. Bordwell, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 968–972. b) Werte unter http://www.chem.wisc.edu/areas/reich/pkatable/index.htm.

[105] L. D. Quin, H. G. Anderson, *J. Org. Chem.* **1963**, *29*, 1859–1861.

[106] M. Regitz, W. Anschütz, *Chem. Ber.* **1969**, *102*, 2216–2229.

[107] T. Bottin-Strzalko, J. Seyden-Penne, M.-J. Pouet, M.-P. Simonnin, *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 4346–4351.

[108] M. Mauduit, C. Kouklovsky, Y. Langlois, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 6857–6860.

[109] M. M. Kayser, K. L. Hatt, D. L. Hooper, *Can. J. Chem.* **1991**, *69*, 1929–1939.

[110] T. Lemek, persönliche Mitteilung.

[111] L. Horner, W. Klink, H. Hoffmann, *Chem. Ber.* **1963**, *93*, 3133–3140.

[112] J. N. Brønsted, K. Pedersen, *Z. Phys. Chem.* **1924**, *108*, 185–235.

[113] F. G. Bordwell, T. A. Cripe, D. L. Hughes in *Nucleophilicity – Advances in Chemistry Series 215* (Hrsg.: J. M. Harris, S. P. McManus), ACS, Washington DC, 1987, S. 137–153.

[114] a) F. G. Bordwell, J. A. Harrelson Jr., A. V. Satish, *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 3101–3105. b) F.G. Bordwell, J. A. Harrelson Jr., X. Zhang, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 4448–4450. c) pK_S-Werte von **58a**,**b**,**d** entnommen von Lit. [104b].

[115] S. Fliszár, R. F. Hudson, G. Salvadori, *Helv. Chim. Acta* **1963**, *172*, 1580–1588.

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

[117] C. Rüchardt, P. Panse, S. Eichler, *Chem. Ber.* **1967**, *100*, 1144–1164.

[118] M. Kuchař, B. Kakáč, O. Němeček, E. Kraus, J. Holubek, *Collect. Czech.*, *Chem. Commun.* **1973**, *38*, 447–454.

[119] G. Aksnes, F. Y. Khalil, *Phosphorous* **1972**, *2*, 105–109.

[120] a) R. O. Larsen, G. Aksnes, *Phosphorus and Sulfur* **1983**, *15*, 219–228. b) R. O. Larsen, G. Aksnes, *Phosphorus and Sulfur*, **1983**, *15*, 229–237.

[121] B. Deschamps, G. Lefebrvre, J. Seyden-Penne, *Tetrahedron* **1972**, *28*, 4209–4222.

[122] T. Bottin-Strzalko, *Tetrahedron* **1973**, *29*, 4199–4204.

[123] N. Kornblum, R. A. Smiley, R. K. Blackwood, D. C. Iffland, *J. Am. Chem. Soc*. **1955**, *77*, 6269–6280.

[124] G. Gerlich, *Justus Liebigs Ann*. *Chem.* **1875**, *178*, 80–91.

[125] O. Billeter, *Ber*. *Dtsch. Chem. Ges.* **1875**, *8*, 462–466.

[126] A. Iliceto, A. Fava, U. Mazzucato, *Tetrahedron Lett.* **1960**, *11*, 27–35.

[127] P. A. S. Smith, D. W. Emerson, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 3076–3082.

[128] P. A. S. Smith in *Open Chain Nitrogen Compounds*, *Vol. 1*, (Hrsg.: W. A. Benjamin), New York, 1965, S. 233–287.

[129] U. Tonellato, G. Levorato, *Boll. Sci. Fac. Chim. Ind. Bologna* **1969**, *27*, 261–268 (*Chem. Abs.* **1970**, *72*, 110525).

[130] A. Fava, A. Iliceto, S. Bresadola, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87,* 4791–4794.

[131] a) A. Iliceto, A. Fava, U. Mazzucato, O. Rossetto, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 2729–2734. b) A. Fava, A. Iliceto, A. Ceccon, P. Koch, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 1045–1049. c) A. Ceccon, A. Fava, I. Papa, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 5547–5550.

[132] L. G. Cannell, R. W. Taft Jr., *Abstr. Pap. Am. Chem. Soc. (ISSN: 0065-7727)* **1956**, *129*, S. 46N.

[133] E. H. White, M. Li, S. Lu, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 1252–1258.

[134] E. S. Lewis, J. E. Cooper, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84*, 3847–3852.

[135] U. Tonellato, *Boll. Sci. Fac. Chim. Ind. Bologna* **1969**, *27*, 249–259 (*Chem. Abs.* **1970**, *72*, 110485).

[136] A. Fava in *The chemistry of Organic Sulfur Compounds*, *Vol. 2*, (Hrsg.: N. Kharasch, C. Y. Meyers), Pergamon Press: London, 1966, S. 73–92.

[137] D. S. Kemp, M. L. Casey, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 6670–6680.

[138] J. Bartl, S. Steenken, H. Mayr, R. A. McClelland, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 6918–6928.

[139] Bei geringen SCN^- -Konzentrationen liegt **1h**-NCS teilweise ionisch vor und der Laser-Puls erhöhte den Anteil an ionischem Material.

[140] Die Beobachtung, dass die 2s nach dem Laser-Puls gemessene Absorption kleiner als vor dem Laser-Puls ist, deutet auf eine teilweise Zerstörung des Benzhydrylsystems hin. Die Ursache liegt vermutlich in einer homolytischen Bindungsspaltung der C-NCS Bindung und anschließender Dimerisierung der entstandenen Radikale.

[141] Eine analoge Umkehr der Elektrophilie von **1h** und **1g** in Acetonitril/Wasser verglichen mit Dichlormethan wurde bereits früher bei den Reaktionen mit anderen Nucleophilen beobachtet. Es scheint, dass v.a. Benzhydrylkationen mit Phenyl-Substituenten am *para*-ständigen Stickstoff eine zu hohe Reaktivität in diesen Lösungsmitteln aufweisen.

[142] R. A. Marcus, *J. Phys. Chem.* **1968**, *72*, 891–899.

[143] a) I.-S. Han Lee, E. H. Jeoung, M. M. Kreevoy, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 2722–2728. b) M. M. Kreevoy, I.-S. Han Lee, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 2550–2553.

[144] a) J. P. Richard, T. L. Amyes, M. M. Toteva, *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 981–988. b) J. P. Richard, T. L. Amyes, K. B. Williams, *Pure Appl. Chem.* **1998**, *70*, 2007–2014.

[145] J. P. Guthrie, J. Guo, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 11472–11487.

[146] C. F. Bernasconi, J. X. Ni, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 4910–4916.

[147] a) C. F. Bernasconi, R. B. Killion Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 7506–7512. b) C. F. Bernasconi, R. A. Renfrow, *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 3035–3041.

[148] J. Hine, *Adv. Phys. Org. Chem.* **1977**, *15*, 1–61.

[149] Der *E*-Parameter für das 4-Chlorbenzhydrylkation sollte zwischen $E = 5.90$ für **1o** und $E = 6.02$ für das 4,4'-Dichlorbenzhydrylkation (aus Lit. [23]) liegen.

[150] H. Schimmel, *Dissertation*, Ludwig-Maximilians Universität, München, **2000**.

[151] A. Iliceto, A. Fava, U. Mazzuccato, *J. Org. Chem.* **1960**, *25*, 1445–1447.

[152] A. Ceccon, A. Gambaro, D. Paolucci, A. Venzo, *Polyhedron* **1983**, *2*, 183–184.

[153] M. Feigel, H. Kessler, A. Walter, *Chem. Ber.* **1978**, *111*, 2947–2959.

[154] H. Kessler, A. Walter, *Angew. Chem.* **1973**, *85*, 821–822, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1973**, *12*, 773–774.

[155] H. Kessler, M. Feigel, *Acc. Chem. Res.* **1982**, *15*, 2–8.

[156] C. D. Ritchie, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 3573–3580, und darin zitierte Literatur.

[157] S. Minegishi, persönliche Mitteilung.

[158] R. A. McClelland, V. M. Kanagasabapathy, N. S. Banait, S. Steenken, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 1009–1014.

[159] Y. Chiang, A. J. Kresge, Y. Zhu, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 8089–8094.

[160] J. W. Bunting, J. M. Mason, C. K. M. Heo, *J. Chem. Soc., Perkin Trans 2* **1994**, 2291–2300.

[161] J. P. Richard, M. M. Toteva, J. Crugeiras, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 1664–1674.

[162] a) O. Exner, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1993**, 973–979. b) J. E. Leffler, E. Grunwald, *Rates and Equilibria of Chemical Reactions*, Wiley: New York, 1963, S. 162–168. c) S. J. Formosinho, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1988**, 839–846. d) E. M. Arnett, K. E. Molter, *Acc. Chem. Res.* **1985**, *18*, 339–346. e) W. P. Jencks, *Chem. Rev.* **1985**, *85*, 511–527. f) A. Pross, *Adv. Phys. Org. Chem.* **1977**, *14*, 69–132. g) I. Lee, *Chem. Soc. Rev.* **1990**, *19*, 317–333.

[163] a) J. P. Richard, W. P. Jencks, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 4689–4691. b) R. Ta-Shma, Z. Rappoport, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 6082–6095. c) Z. Rappoport, *Tetrahedron Lett.* **1979**, *27*, 2559–2562.

[164] C. D. Johnson, B. Stratton, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1988**, 1903–1907.

[165] B. Giese, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1977**, *16*, 125–136.

[166] E. Buncel, H. Wilson, *J. Chem. Educ.* **1987**, *64*, 475–480.

[167] C. Schade, H. Mayr, *Tetrahedron* **1988**, *44*, 5761–5770.

[168] S. Winstein, A. H. Fainberg, E. Grunwald, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 4146–4155.

[169] a) C. K. Ingold, E. Rothstein, *J. Chem. Soc.* **1928**, 1217–1221. b) C. K. Ingold, *Structure and Mechanism in Organic Chemistry*, *Vol. 2*, Cornell Universiät, New York, 1969.

[170] a) T. V. Pham, R. A. McClelland, *Can. J. Chem.* **2001**, *79*, 1887–1897. b) R. A. McClelland, N. Banait, S. Steenken, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 7023–7027.

[171] a) R. J. Sujdak, R. L. Jones, L. M. Dorfman, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 4875–4879. b) L. M. Dorfman, R. J. Sujdak, B. Bockrath, *Acc. Chem. Res.* **1976**, *9*, 352–357. c) K. P. Kundu, L. M. Dorfman, *Radiat. Phys. Chem.* **1982**, *20*, 247–251. d) L. M. Dorfman, Y. Wang, H.–Y. Wang, R. J. Sujdak, *Faraday Discuss.* **1977**, *63*, 149–156.

[172] F. I. M. Van Ginkel, R. J. Visser, C. A. G. O. Varma, G. Lodder, *J.Photochem.* **1985**, *30*, 453–473.

[173] a) E. O. Alonso, L. J. Johnston, J. C. Scainano, V. G. Toscano, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 1270–1271. b) E. O. Alonso, L. J. Johnston, J. C. Scainano, V. G. Toscano, *Can. J. Chem.* **1992**, *70*, 1784–1794.

[174] N. L. Lancaster, P. A. Salter, T. Welton, G. B. Young, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 8855–8861.

[175] C. Reichardt, *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*, 3. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, **2003**, S. 245.

[176] G. W. Gokel, D. J. Cram, C. L. Liotta, H. P. Harris, F. L. Cook, *J. Org. Chem.* **1974**, *39*, 2445–2446.

[177] M. A. Funke, *Dissertation*, Technische Hochschule Darmstadt, **1997**.

[178] R. Schneider, H. Mayr, P. H. Plesch, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1987**, *91*, 1369–1374.

[179] A. P. Venkov, I. I. Ivanov, *Synth. Commun.* **1998**, *28(8)*, 1433–1438.

[180] C. L. Shaffer, M. D. Morton, R. P. Hanzlik, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 8502–8508.

[181] P. Uriac, J. Bonnic, J. Huet, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1986**, *5*, 801–806.

[182] T. Itaya, Y. Hozumi, T. Kanai, T. Ohta, *Chem. Pharm. Bull.* **1999**, *47*, 1297–1300.

[183] E. M. Arnett, G. M. Klingensmith, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 1023–1031.

[184] O. Dahl, F. K. Jensen, *Acta Chem. Scand. B* **1975**, *29*, 863–866.

[185] SPECFIT/32 3.0 von Spectrum Software Associates ist eine Software zur Analyse und Simulation komplexer Reaktionsfolgen.

[186] J. W. Bats, P. Coppens, Å. Kvick, *Acta Cryst. B* **1977**, *33*, 1534–1542.

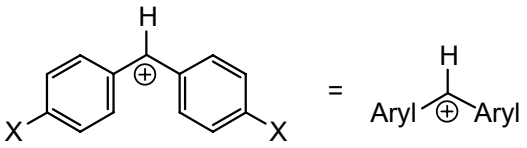
[187] J. W. Bats, P. Coppens, *Acta Cryst. B* **1977**, *33*, 1542–1548.

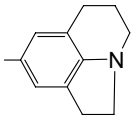
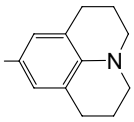
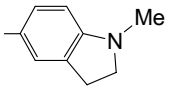
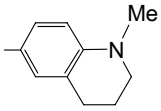
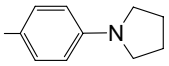
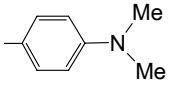
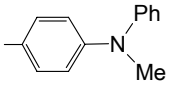
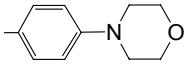
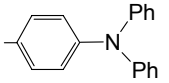
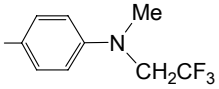
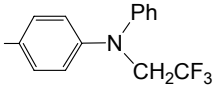
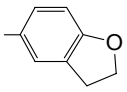
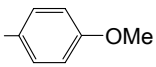
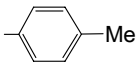
[188] J. M. Pringle, J. Golding, C. M. Forsyth, G. B. Deacon, M. Forsyth, D. R. MacFarlane, *J. Mater. Chem.* **2002**, *12*, 3475–3480.

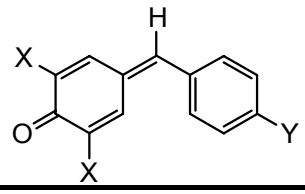
[189] A. Kornath, O. Blecher, R. Z. Ludwig, *Anorg. Allg. Chem.* **2000**, *626*, 731–735.

[190] M. G. B. Drew, K. F. Mok, *Acta Cryst. C* **1987**, *43*, 773–775.

[191] R. Weis, K. Schweiger, W. Seebacher, F. Belaj, *Tetrahedron* **1998**, *54*, 14015–14022.

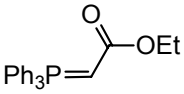


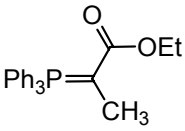
Aryl	Abk.	Nr.	*E*
	$(lil)_2CH^+$	**1a**	-10.04
	$(jul)_2CH^+$	**1b**	-9.45
	$(ind)_2CH^+$	**1c**	-8.76
	$(thq)_2CH^+$	**1d**	-8.22
	$(pyr)_2CH^+$	**1e**	-7.69
	$(dma)_2CH^+$	**1f**	-7.02
	$(mpa)_2CH^+$	**1g**	-5.89
	$(mor)_2CH^+$	**1h**	-5.53
	$(dpa)_2CH^+$	**1i**	-4.72
	$(mfa)_2CH^+$	**1j**	-3.85
	$(pfa)_2CH^+$	**1k**	-3.14
	$(fur)_2CH^+$	**1l**	-1.36
	$(ani)_2CH^+$	**1m**	0.00
	$(tol)_2CH^+$	**1n**	3.63
	$(phe)_2CH^+$	**1o**	5.90

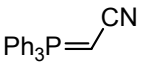


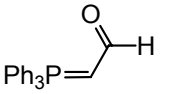
X	Y	Nr.	*E*
*t*Bu	Jul[a]	**2a**	-17.90
*t*Bu	NMe_2	**2b**	-17.29
*t*Bu	OMe	**2c**	-16.11
*t*Bu	Me	**2d**	-15.83
*t*Bu	NO_2	**2e**	
Ph	NMe_2	**2f**	-13.39
Ph	OMe	**2g**	-12.18
Br	OMe	**2h**	-8.63
Br	H	**2i**	

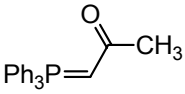
[a] C_6H_4Y = Julolidyl, vgl. Tabelle links bei **1b**.

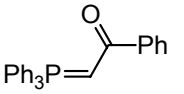
 **57a**

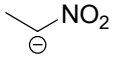
 **57b**

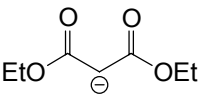
 **57c**

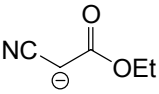
 **57d**

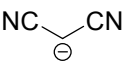
 **57e**

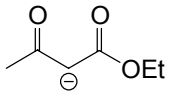
 **57f**

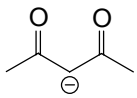
 **3a**

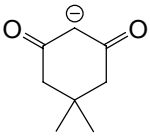
 **3b**

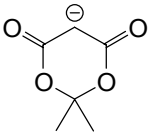
 **3c**

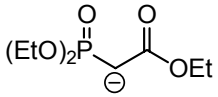
 **3d**

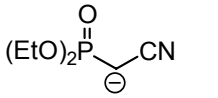
 **3e**

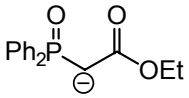
 **3f**

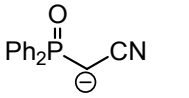
 **3g**

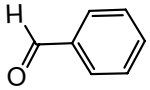
 **3h**

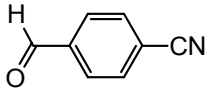
 **58a**

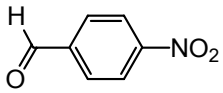
 **58b**

 **58c**

 **58d**

 **62a**

 **62b**

 **62c**

Lebenslauf

Persönliche Daten:

Robert Loos
Deutsche Staatsangehörigkeit
geboren am 02.09.1972 in München
verheiratet mit Fr. Dr. Mirjam Herrlich-Loos, keine Kinder

Schulbildung/Studium:

1978 – 1982	Grundschule in Taufkirchen
1982 – 1991	Gymnasium in Unterhaching
1991	Erwerb der Allgemeine Hochschulreife
10/1991 – 10/1997	Chemiestudium an der Ludwig-Maximilians-Universität München
05/1994	Vordiplom
04/1997 – 10/1997	Diplomarbeit am Institut für Organische Chemie der Ludwig-Maximilians-Universität München mit dem Thema: „*Untersuchungen zur Reaktivität des Bis(p-dimethyl-amino-o-methyl-phenyl)methylium-Ions*“
10/1997	Abschluss als Diplom-Chemiker-Universität
seit 03/1999	Promotion an der Ludwig-Maximilians-Universität München in organischer Chemie im Arbeitskreis von Prof. Mayr mit dem Thema: „*Nucleophile Reaktivität von Wittig-Yliden, phosphorylstabilisierten Carbanionen und anorganischen Anionen“*.
03/2002 – 05/2002	Forschungsaufenthalt im Rahmen der Promotion an der Kyushu-Universität, Fukuoka / Japan mit dem Forschungsinhalt: „*Laser-Flash kinetische Studien anorganischer Anionen“*

Zivildienst:

02/98 – 03/99	Zivildienst in der Abteilung Medizinische Genetik an der Kinderpoliklinik München

Berufstätigkeit:

seit 01/03/99	Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Department für Chemie der Ludwig-Maximilians-Universität München: Assistent im Grundpraktikum für Mediziner, Betreuung von Chemiestudenten im Grund-, Literatur und Forschungspraktikum.

München, den 18.11.2003