

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

Reaktivität silylierter und stannylierter π -Systeme

Diplom-Ingenieurin Mirjam Herrlich

aus

Fulda

2001

Erklärung

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

Ehrenwörtliche Versicherung

Diese Dissertation wurde selbständig, ohne unerlaubte Hilfsmittel erarbeitet.

München, am 30.05.2001

Dissertation eingereicht am 30.05.2001

1. Gutachter Prof. Dr. H. Mayr

2. Gutachter Prof. Dr. P. Knochel

Mündliche Prüfung am 27.06.2001

Für meine Eltern

Teile dieser Arbeit sind publiziert in:

[1] M. Herrlich, N. Hampel, H. Mayr, *Org. Lett.* **2001**, 3, 1629-1632.

[2] M. Herrlich, H. Mayr, R. Faust, *Org. Lett.* **2001**, 3, 1633-1635.

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

Bei allen ehemaligen und derzeitigen Arbeitskreismitgliedern möchte ich mich für das kollegiale Verhalten und die vielen wertvollen Hinweise bedanken. Dies gilt insbesondere für Dipl.-Chem. Robert Loos, der mir bei der Lösung wissenschaftlicher Probleme stets eine Hilfe war und Dipl.-Chem. Bernhard Kempf für die Unterstützung bei der Korrektur dieser Arbeit.

Frau N. Hampel danke ich für die wertvolle Unterstützung bei den experimentellen Arbeiten.

Der Analytikabteilung des Hauses möchte ich für die schnelle Anfertigung der Spektren und Analysen danken. Mein besonderer Dank in diesem Zusammenhang geht an Herrn Dr. D. S. Stephenson für die Aufnahme von NMR-Spektren und der Hilfe bei deren Interpretation.

Mein besonderer Dank geht auch an Herrn Prof. Dr. Rudolf Faust für die herzliche Aufnahme in seine Arbeitsgruppe während meines USA-Aufenthaltes 1999 und die wissenschaftlich sehr anregenden Diskussionen. Nicht zuletzt gilt mein Dank dem DAAD, der diesen Aufenthalt durch ein Kurzstipendium gefördert hat.

Abkürzungen:

An	<i>p</i> -Methoxyphenyl
Ar	Arylrest
Äquiv.	Äquivalente
Ausb.	Ausbeute
'Bu	<i>tert</i> -Butyl
DTBP	Di- <i>tert</i> -butylpyridin
E ⁺	Einfach positiv geladenes Elektrophil
Fc	Ferrocenyl
Fur	Furanylrest (C ₂ H ₄ O)
Hex	<i>n</i> -Hexan
IB	Isobutylen
i. V.	im Vakuum
M	molar (mol L ⁻¹)
λ _{beo}	Beobachtungswellenlänge
OAc	Acetat
PIB	Polyisobutylen
PIB-Furan	2-(Polyisobutylen)furan
PIB-Furan-SnBu ₃	2-(Polyisobutylen)-5-(tributylstannyl)furan
PIB-Furan-SiMe ₃	2-(Polyisobutylen)-5-(trimethylsilyl)furan
Rkt.-temp.	Reaktionstemperatur
Rkt.-zeit	Reaktionszeit
r.t.	Raumtemperatur
THF	Tetrahydrofuran
TMEDA	<i>N,N,N',N'</i> -Tetramethylethylendiamin
TMPCl	Trimethylpentylchlorid
TMSOTf	Trifluormethansulfonsäuretrimethylsilylester
Nu	Nucleophil

Inhaltsverzeichnis

0	Zusammenfassung	1
1	Reaktivität silylierter und stannylierter Heteroarene.....	6
1.1	Einleitung.....	6
1.1.1	Elektronische Effekte der Trimethylsilylgruppe.....	6
1.1.1.1	+I- und -M-Effekt	6
1.1.1.2	Der α -Silyleffekt.....	7
1.1.1.3	Der β -Silyleffekt	9
1.1.2	Elektrophile aromatische Substitution an silylierten Arenen	15
1.1.3	Reaktivität von silylierten Arenen	18
1.1.4	Anwendung von Arylsilanen in der organischen Synthese	24
1.1.5	Anwendung silylierter Heteroarene in der organischen Synthese	30
1.1.6	(Hetero)-Arylstannane in der organischen Synthese	33
1.1.7	Aufgabenstellung.....	40
1.2	Nucleophilie silylierter und stannylierter Heteroarene.....	42
1.2.1	Darstellung der Heteroarene	42
1.2.2	Präparative Umsetzungen	43
1.2.3	2-(Diarylmethyl)furane.....	58
1.2.4	Reaktivität von 2-Phenylfuran	59
1.2.5	Kinetische Untersuchungen	61
1.2.5.1	Durchführung der Messungen	61
1.2.5.2	Auswertung.....	63
1.2.5.3	Silylierte Heteroarene	65
1.2.5.4	Stannylierte Heteroarene.....	69
1.2.5.5	Benzhydrylsubstituierte Furane	70
1.2.5.6	Phenylfuran.....	70
1.2.6	Diskussion.....	72
1.2.6.1	Reaktivität von 2-(Diarylmethyl)furanen	72
1.2.6.2	Produktselektivitäten	73
1.2.6.3	Lineare Freie-Enthalpie-Beziehungen	77

1.2.6.4	Zusammenhang zwischen Struktur und Nucleophilie - Reaktivität silylierter Furane und Thiophene.....	81
1.2.6.5	Elektrophiler Angriff an stannylierten Heteroarenen.....	88
1.3	Schlussfolgerung und Ausblick.....	94
1.4	Darstellung endgruppenfunktionalisierter Polymere.....	95
1.4.1	Einleitung.....	95
1.4.2	Aufgabenstellung.....	98
1.4.3	Charakterisierung der Capping-Produkte.....	98
1.4.4	Capping-Reaktionen in Gegenwart unterschiedlicher Titan-tetrachlorid- Konzentrationen.....	101
1.4.4.1	Einfluss von Titan-tetrachlorid auf den Reaktionsverlauf.....	101
1.4.4.2	Verbrauch an PIB-Cl.....	102
1.4.4.3	Produktverteilung.....	104
1.4.5	NMR-spektroskopische Untersuchungen.....	106
1.4.6	Sterische Aspekte.....	110
1.4.7	Darstellung einer Modellverbindung.....	111
1.4.8	Schlussfolgerung und Ausblick.....	115
2	Nucleophilie silylierter Styrole.....	116
2.1	Einleitung und Aufgabenstellung.....	116
2.2	Reaktivität silylierter Styrole.....	120
2.2.1	Darstellung von <i>trans</i> - β -(Trialkylsilyl)styrolen.....	120
2.2.2	Präparative Umsetzungen mit Benzhydrylkationen.....	120
2.2.3	Kinetische Untersuchungen.....	124
2.2.4	Diskussion.....	126
2.2.4.1	Einfluss von Silylgruppen auf die Reaktivität von Styrol.....	126
2.2.4.2	Einfluss der Silylgruppe auf den <i>s</i> -Parameter.....	129
2.2.4.3	Reaktionen des [(4-Methoxyphenyl-4'-methylphenyl)methyl]- tetrachloroborats.....	132
2.3	Die Borodesilylierungsreaktion.....	133
2.3.1	Einleitung.....	133
2.3.2	Geschwindigkeit der Borodesilylierungsreaktion.....	138

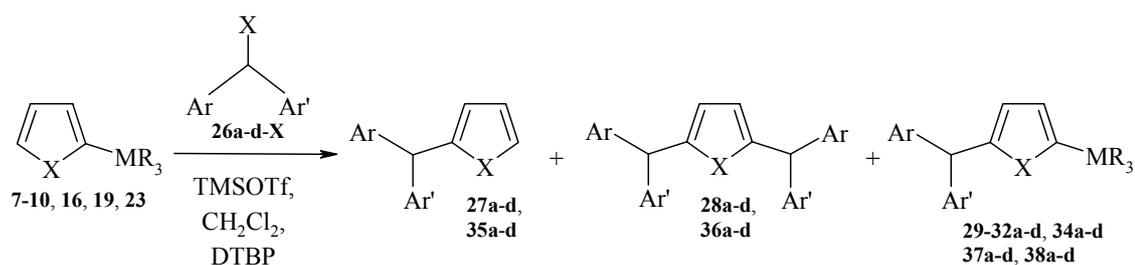
2.3.3	Borodesilylierung als Konkurrenz zu der Reaktion von β -(Trimethylsilyl)styrol mit Benzhydrylkationen.....	142
2.4	Schlussfolgerung und Ausblick.....	145
3	Nucleophilie silylierter Phenylacetylene	147
3.1	Einleitung.....	147
3.1.1	Stabilisierung von Vinylkationen	147
3.1.2	Aufgabenstellung	152
3.2	Reaktivität silylierter Phenylacetylene	154
3.2.1	Darstellung silylierter Phenylacetylene	154
3.2.2	Präparative Untersuchungen mit Benzhydrylkationen	155
3.2.3	Kinetische Untersuchungen	158
3.2.3.1	Vorversuche mit verschiedenen Lewissäuren.....	158
3.2.3.2	Kinetische Experimente.....	159
3.3	Diskussion	160
4	Experimenteller Teil.....	163
4.1	Allgemeine Angaben	163
4.2	Nucleophilie silylierter und stannylierter Heteroarene.....	166
4.2.1	Darstellung der Heteroarene	166
4.2.2	Präparative Untersuchungen	174
4.2.2.1	Reaktionen des Bis-[(4-methoxyphenyl)methyl]-Kations (26a)	175
4.2.2.2	Reaktionen des [Bis-(2,3-dihydrobenzo[<i>b</i>]furan-5-yl)methyl]-Kations (26b)	186
4.2.2.3	Reaktionen des Ferrocenylphenylmethyl-Kations (26c)	190
4.2.2.4	Reaktionen des Bis-[(4- <i>N,N</i> -dimethylaminophenyl)methyl]-Kations (26d) mit stannylierten Furanen	200
4.2.3	Kinetische Untersuchungen	203
4.3	Reaktionen mit nicht-silylierten/stannylierten Heteroarenen	219
4.3.1	Umsetzungen von Furan (41) mit dem Bis-[(4-methoxyphenyl)methyl]-Kation (26a)	219
4.3.2	Kinetische Untersuchungen zur Reaktivität von 27	220
4.3.3	Reaktionen von Phenylfuran (42).....	223

4.3.3.1	Darstellung von Phenylfuran (42).....	223
4.3.3.2	Umsetzungen mit Benzhydrylkationen.....	225
4.3.3.3	Kinetische Untersuchungen.....	228
4.4	Darstellung endgruppenfunktionalisierter Polymere.....	230
4.4.1	Capping von PIB.....	230
4.4.2	Capping-Reaktionen in Gegenwart unterschiedlicher Titan-tetrachlorid-Konzentrationen.....	233
4.4.3	NMR-spektroskopische Untersuchungen.....	236
4.4.4	Sterische Aspekte.....	239
4.4.5	Darstellung von Modellverbindungen.....	240
4.5	Reaktionen von silylierten Styrolen.....	243
4.5.1	Darstellung silylierter Styrole.....	243
4.5.2	Präparative Umsetzungen.....	244
4.5.3	Kinetische Untersuchungen.....	248
4.5.4	Die Borodesilylierung.....	256
4.6	Reaktionen von silylierten Phenylacetylenen.....	259
4.6.1	Darstellung silylierter Phenylacetylene.....	259
4.6.2	Präparative Untersuchungen.....	261
4.6.3	Kinetische Untersuchungen.....	264
5	Literatur.....	272

0 Zusammenfassung

1. Der Einfluss von **2-Silyl- und 2-Stannylgruppen** auf Furane und Thiophene (**7-10, 16, 19, 23**) wurde am Beispiel der Umsetzungen mit Benzhydrylkationen **26a-d** untersucht (Schema 0.1).

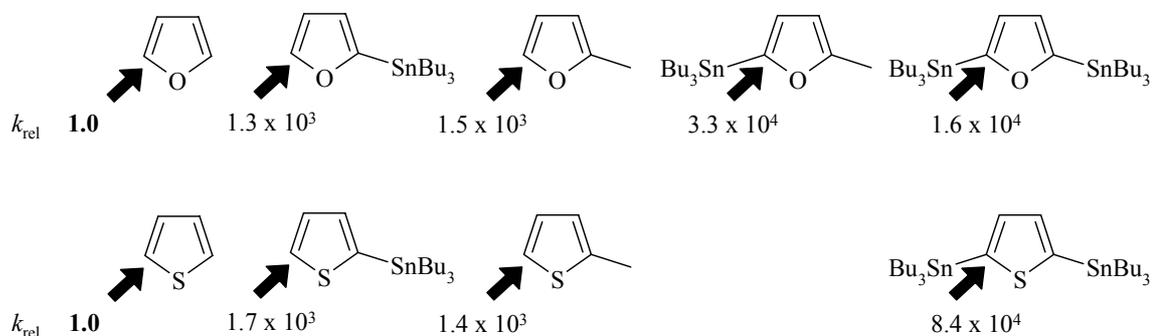
Schema 0.1



Während die Umsetzungen der Benzhydryltriflate mit 2-(Trimethylsilyl)furan (**7**) und -thiophen (**19**) ein Gemisch von **27/35** und **28/36** ergaben, erhält man in Gegenwart von Protonenschwamm (DTBP) eine nahezu quantitative Ausbeute an **29/37**. Daraus folgt, dass **27/35** und **28/36** durch Protodesilylierung von **29/37** gebildet werden.

Bei den Umsetzungen der Benzhydrylkationen **26** mit 2-(Tributylstannyl)furan (**16**) und -thiophen (**23**) wurde das durch Angriff in 5-Position gebildete **34/38** nur in 20-40 % Ausbeute isoliert, doch ist aufgrund der kinetischen Untersuchungen anzunehmen, dass auch **16/23** bevorzugt an C-5 angegriffen werden (Schema 0.2).

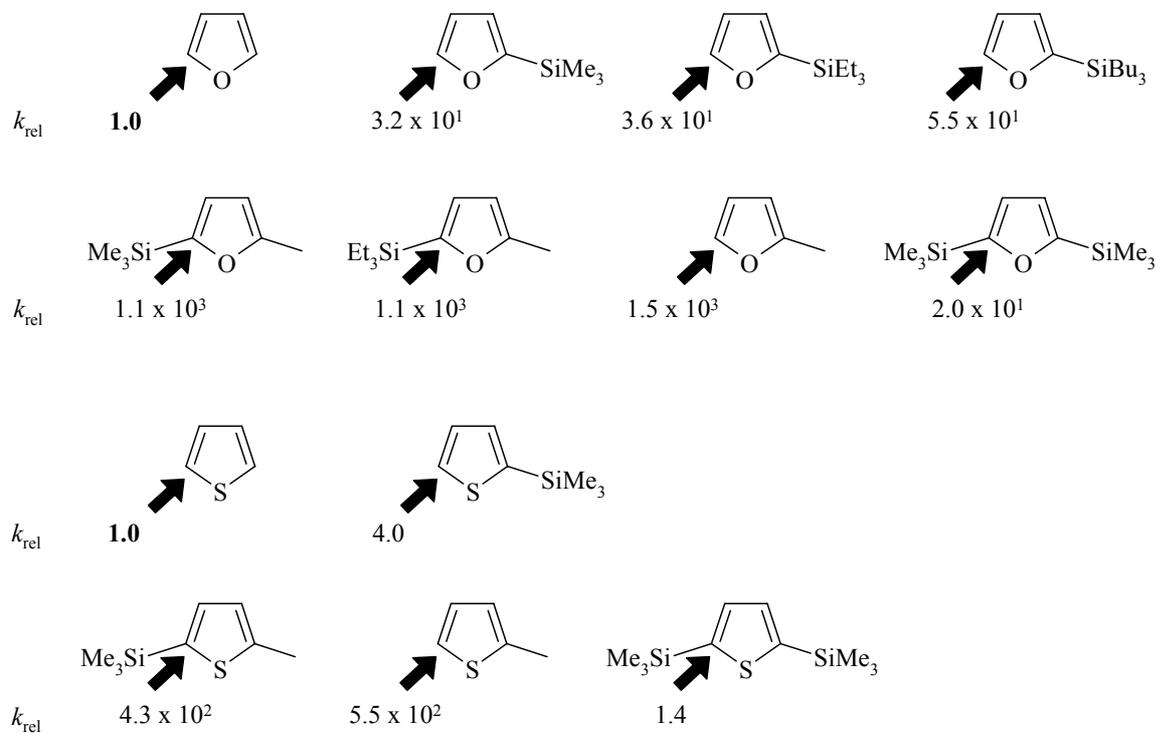
Schema 0.2



Die Einführung einer Tributylstannylgruppe erhöht die Reaktivität der 5-Position von Furan und Thiophen um ungefähr 3 Größenordnungen. Eine Methyl- und eine Stannylgruppe haben daher den gleichen Einfluss auf die Nucleophilie der Heteroarene. Ein deutlich geringerer Effekt (Faktor 5-22) wird dagegen bei Angriff auf die 2-Position (*ipso*-Substitution) beobachtet.

Durch kinetische Untersuchungen mit **26** wurden folgende relative Reaktivitäten (k_{rel} , 20 °C, CH₂Cl₂) für silylierte Furane und Thiophene bestimmt (Schema 0.3).

Schema 0.3

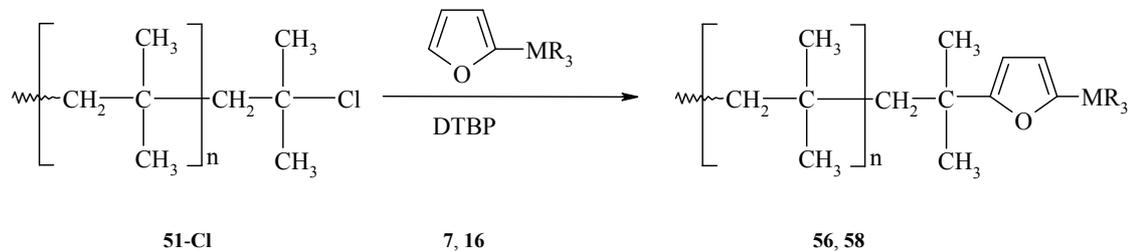


Aus dieser Reihung geht hervor, dass eine Trialkylsilylgruppe in 5-Position um den Faktor 4-55 beschleunigt, auf die Geschwindigkeit des Angriffs an die 2-Position (*ipso*-Angriff) dagegen kaum einen Einfluss hat.

2. Der elektrophile Angriff auf die 5-Position von 2-silylierten und 2-stannylierten Heteroarenen wurde durch **Untersuchungen der Capping-Reaktionen von Polyisobutylen (PIB, 51)** bestätigt. Die Reaktionen von PIB-Cl (**51-Cl**) mit 2-(Trimethylsilyl)furan (**7**) und 2-(Tributylstannyl)furan (**16**) lieferten in Gegenwart von Protonen-

schwamm (DTBP) nach Aufarbeitung mit Ammoniak die stannylierten und silylierten Polyisobutylenylfurane **56** und **58** (Schema 0.4).

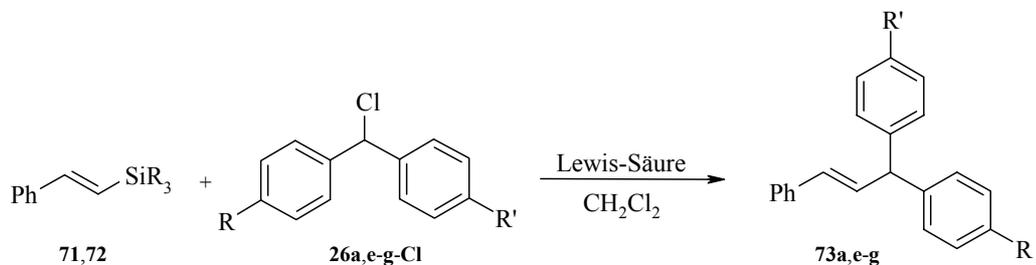
Schema 0.4



Die NMR-spektroskopischen Untersuchungen der Stabilität von 2-(Tributylstannyl)-furan (**16**) in Gegenwart von Titanetetrachlorid deuten auf die Demetallierung des Heteroarens unter Ausbildung des Dimers 2,2'-Bifuryl (**61**) hin.

3. Die Reaktionen der silylierten Styrole **71** und **72** mit den Benzhydrylkationen **26a,e-g** lieferten die erwarteten *ipso*-Substitutionsprodukte **73a,e-g** (Schema 0.5).

Schema 0.5



Dabei wurde bei Einführung einer Trialkylsilylgruppe in die β-Position von Styrol eine geringe Absenkung der Nucleophilie (Faktor 2-14) beobachtet (Abb. 0.1).

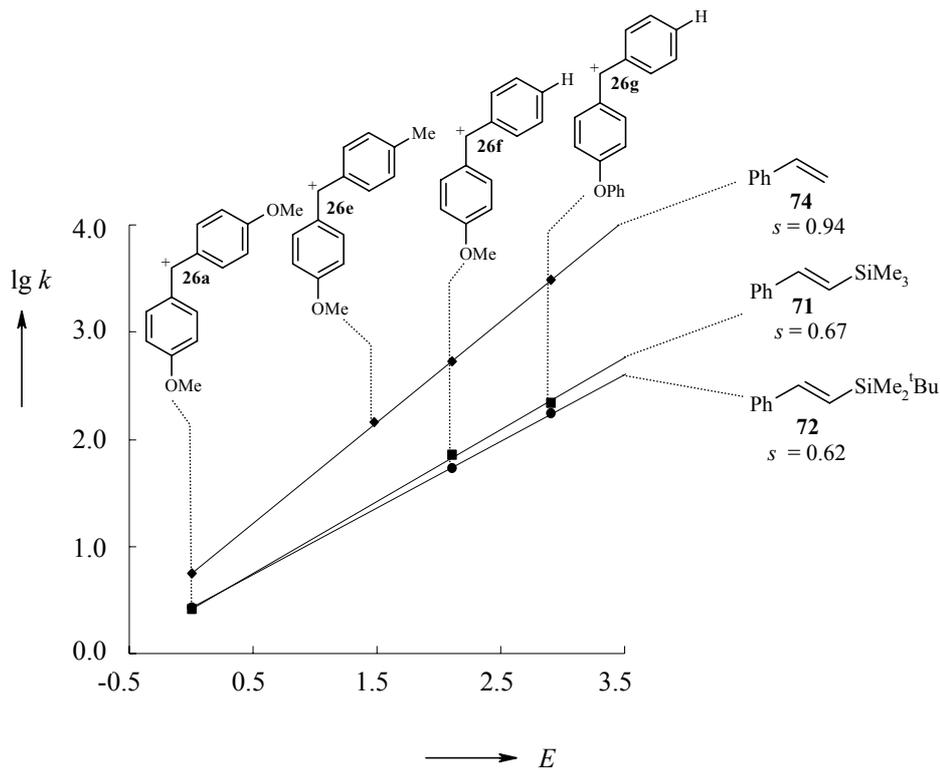


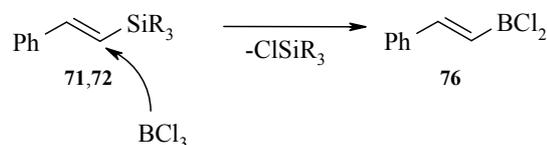
Abb. 0.1 Geschwindigkeitskonstanten der Reaktionen der Styrolen **71**, **72** und **74** mit den Benzhydrylkationen **26a,e-g** (CH_2Cl_2 , 20°C).

Dieser Effekt wird wie bei den silylierten Heteroarenen auf sterische Wechselwirkungen zurückgeführt.

Zur Interpretation der geringen Steigung in Abb. 0.1 wurde ein Modell vorgeschlagen, das die Größe des s -Parameters beim elektrophilen Angriff auf Vinylsilane und Alkene mit der Lage des Übergangszustandes auf der Reaktionskoordinate korreliert.

In Reaktionen von **71** und **72** mit **26e** wurde als Nebenreaktion eine Umsetzung der silylierten Styrole mit der im Überschuss vorhandenen Lewis-Säure (BCl_3) beobachtet (Schema 0.6).

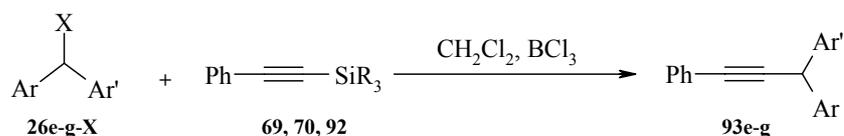
Schema 0.6



Es wurden NMR-spektroskopische Untersuchungen zur Bestimmung der Geschwindigkeit dieser Borodesilylierungsreaktion durchgeführt.

4. Die Reaktivität von silylierten Phenylacetylenen wurde am Beispiel der trialkylsilyl-substituierten Alkine **69**, **70** und **92** in Reaktionen mit den Benzhydrylkationen **26e-g** untersucht (Schema 0.7).

Schema 0.7



Während die Reaktionen mit den sterisch weniger anspruchsvollen Alkinen **69** und **92** die erwarteten *ipso*-Substitutionsprodukte lieferten, war die Produktidentifikation in Reaktionen mit **70** nicht möglich, was mit der geringen Geschwindigkeit des Desilylierungsschrittes erklärt wurde.

Die kinetischen Untersuchungen der Reaktionen zeigten, dass die Einführung einer Trimethylsilylgruppe in Phenylacetylen zu einer geringfügigen Reaktivitätssteigerung führte.

1 Reaktivität silylierter und stannylierter Heteroarene

1.1 Einleitung

1.1.1 Elektronische Effekte der Trimethylsilylgruppe

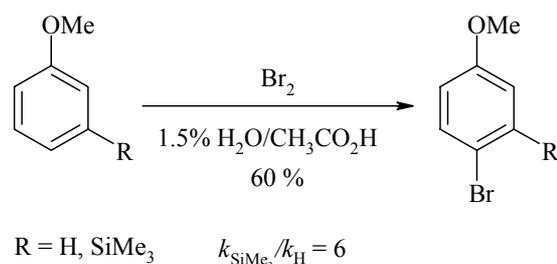
1.1.1.1 +I- und -M-Effekt

Der Elektronegativitätsunterschied zwischen dem elektronegativeren Kohlenstoff und dem elektropositiveren Silicium hat die Polarisierung der σ_{CSi} -Bindung zur Folge. Daraus resultiert ein +I-Effekt. Dieser Effekt wurde unter anderem von Sommer mittels der Ionisationskonstanten von Essigsäuren^[1] und aliphatischen Aminen^[2] nachgewiesen. Roberts et al.^[3] bestätigten die schwachen elektronenliefernden Eigenschaften der Trimethylsilylgruppe mittels Dipolmomentbestimmungen von *p*-Fluor(trimethylsilyl)benzol und *p*-Chlor(trimethylsilyl)benzol.

Die geringere Basizität von *para*-silylierten im Vergleich zu nicht-silylierten Anilinen sowie die höhere Acidität von *para*-silylierten im Vergleich zu nicht-silylierten Phenolen lieferte 1953 erstmals den Beweis für den -M-Effekt der Trimethylsilylgruppe.^[4]

Die im Falle des *m*-Methoxy(trimethylsilyl)benzols beobachtete Reaktivitätssteigerung um den Faktor 6 wird durch die Anhebung der Elektronendichte im Aromaten durch den +I-Effekt der Silylgruppe bedingt (Schema 1.1).^[5]

Schema 1.1

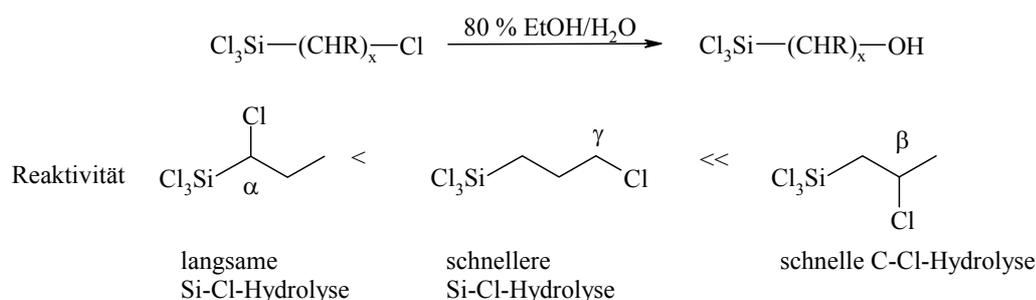


1.1.1.2 Der α -Silyleffekt^[6]

Sommer und Whitmore^[7] berichteten schon 1946 über das unterschiedliche Hydrolyseverhalten von chlorierten Alkylsilanen.

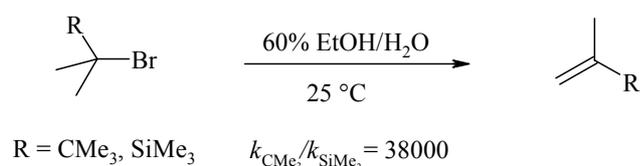
Während das β -chlorierte Alkylsilan deutlich reaktiver war als die nicht-silylierte Verbindung, wurde in den Reaktionen von Trichlor-(1-chlorpropyl)-silan nur die Hydrolyse der Si-Cl-Bindung beobachtet (Schema 1.2), d. h. aus der silylierten Verbindung konnte kein Carbokation in α -Position erzeugt werden. Dieser Befund stand im Widerspruch zu der erwarteten Stabilisierung des α -ständigen Carbokations durch den induktiven Effekt der Silylgruppe.

Schema 1.2



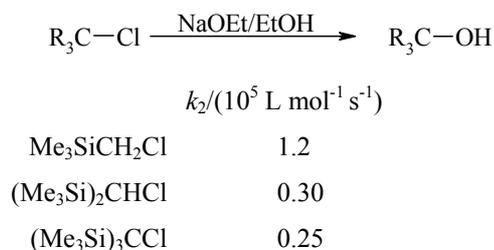
Erste qualitative Untersuchungen zur Erklärung des α -Effektes wurden unabhängig voneinander von Eaborn^[8] und Cartledge^[9] durchgeführt. Cartledge und Jones zeigten, dass 2-Brom-2,3,3-trimethylbutan in 60 %igem Ethanol/Wasser 38000 mal schneller hydrolysiert als die entsprechende trimethylsilyl-substituierte Verbindung (2-Brom-2-(trimethylsilyl)propan) (Schema 1.3).

Schema 1.3



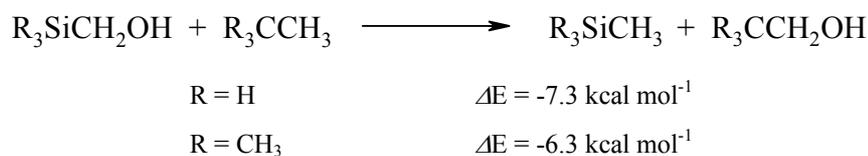
Eaborn^[8] beobachtete beim Austausch der α -Wasserstoffatome des (Trimethylsilyl)methylchlorids gegen eine Trimethylsilylgruppe eine geringe Reaktivitätsverminderung um den Faktor 5 (Schema 1.4).

Schema 1.4



Eine quantitative Aussage zum α -Silyleffekt lieferten die von Apeloig^[10] 1985 mittels Solvolyseexperimenten ermittelten relativen Reaktivitäten von silylierten und nicht-silylierten 2-Adamantyl-*p*-nitrobenzoaten. Die hierbei nahezu identischen Geschwindigkeitskonstanten gehen auf unterschiedliche Energieniveaus der Grundzustände der Kationenvorläufer durch Wechselwirkung zwischen der Abgangsgruppe (*p*-Nitrobenzoat) und geminalen Substituenten (Alkyl- bzw. Silylgruppe) zurück.^[11] Ab initio Berechnungen (MP2/6-31G*//3-21G) der Grundzustände, wobei zur Vereinfachung die entsprechenden Alkohole berechnet wurden, zeigen, dass die α -Silylalkohole im Vergleich zu den entsprechenden Alkylalkoholen um etwa 6-8 kcal mol⁻¹ weniger stabil sind (Schema 1.5).

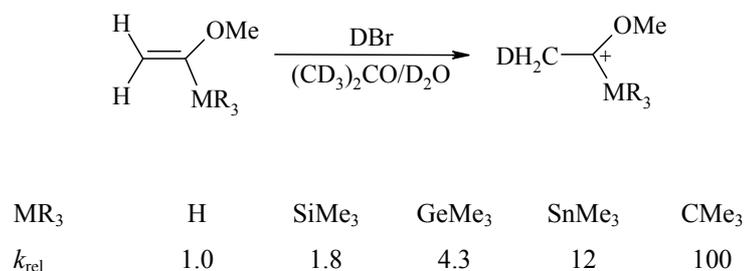
Schema 1.5



Aus den ähnlichen Geschwindigkeitskonstanten für die Solvolysereaktionen leitet sich somit eine Destabilisierung eines Carbeniumions um etwa 6-8 kcal mol⁻¹ beim Austausch einer Alkylgruppe gegen eine Silylgruppe ab. Die Stabilisierung eines Carbeniumions durch eine Silylgruppe ist wiederum um 12-14 kcal mol⁻¹ größer als die durch ein Proton.

Eine relative Abschätzung des α -Effektes von MR_3 -Gruppen ($\text{M} = \text{C}, \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$) leitete Soderquist^[12] 1988 aus den Protonierungsgeschwindigkeiten von substituierten Vinyl-ethern ab (Schema 1.6).

Schema 1.6

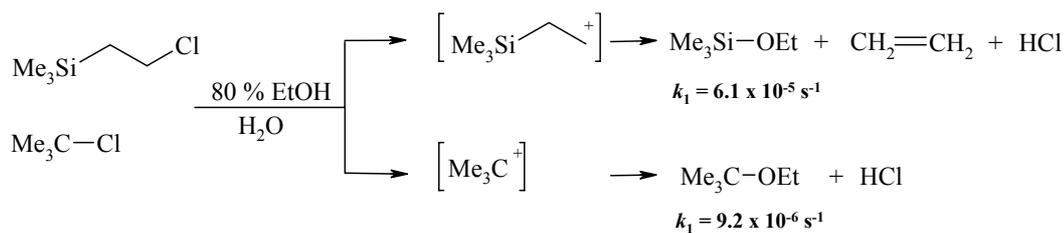


Er beobachtete bei seinen Untersuchungen, dass eine *tert*-Butylgruppe ein α -ständiges Carbenium-Ionen-Zentrum deutlich besser stabilisiert als eine Silyl-, Germyl- oder Stannylgruppe.

1.1.1.3 Der β -Silyleffekt

Seit den ersten kinetischen Untersuchungen von Sommer^[13] im Jahre 1961 (Schema 1.7) sind zahlreiche Studien zur Quantifizierung des β -Silyleffektes durchgeführt worden.

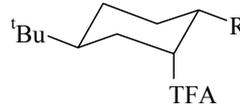
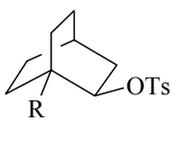
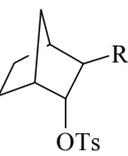
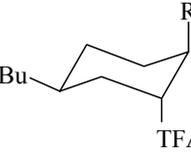
Schema 1.7



tert-Butylchlorid solvatisiert demnach in 80 %igem EtOH/H₂O langsamer als das β -Chlorethyltrimethylsilan, obwohl im ersten Fall ein *tert*-Carbokation gebildet wird, während im Falle des Silans ein primäres Carbenium-Ion entsteht. Dies ist ein deutlicher Hinweis auf die Beteiligung der in β -Position befindlichen Silylgruppe an der Stabilisierung des auftretenden Carbenium-Ions.

Lambert^[14] zeigte an Cyclohexylderivaten, dass die Einführung einer Trimethylsilylgruppe in β -Position zur Abgangsgruppe die Beschleunigung der Solvolysereaktion zur Folge hat (Schema 1.8).

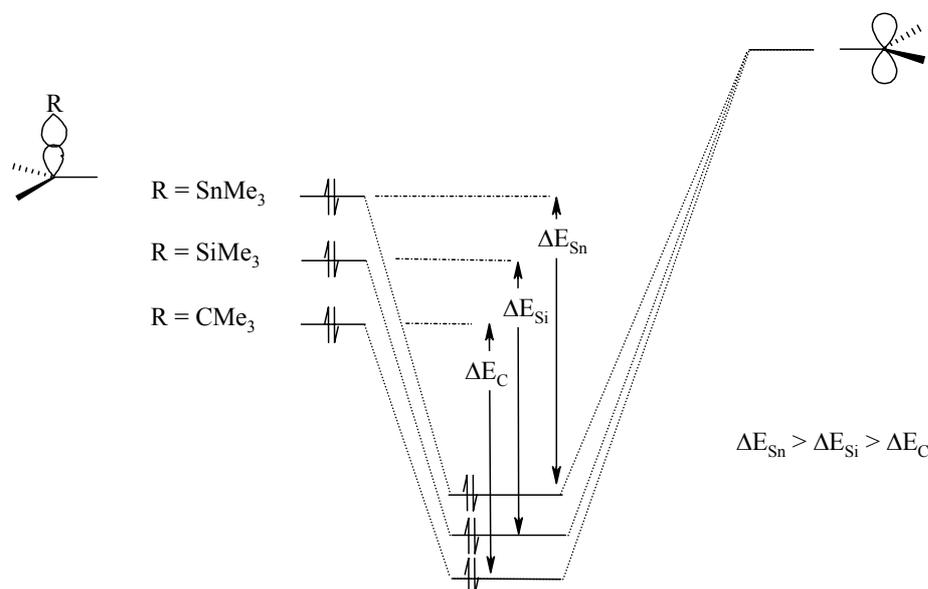
Schema 1.8

					
R = H, SiMe ₃					
Winkel	0 °	60 °	90 °	120 °	180 °
$k_{\text{SiMe}_3}/k_{\text{H}}$	9×10^4	6×10^4	1.2	$\sim 10^5$	2×10^{12}

Dabei wurde eine starke Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit vom Winkel zwischen der C-X- und C-Si-Bindung beobachtet. Die Einführung einer β -ständigen Silylgruppe mit antiperiplanarer Anordnung zwischen der Silyl- und der Abgangsgruppe führte zu einer Beschleunigung um den Faktor $(k_{\text{(Si)}}/k_{\text{(H)}}) = 2.4 \times 10^{12}$, während bei orthogonaler Ausrichtung der Substituenten praktisch keine Beschleunigung beobachtet wurde (Schema 1.8).

Die Stabilisierung der im Übergangszustand auftretenden positiven Ladung kann als Wechselwirkung zwischen dem $\sigma_{\text{C-Si}}$ -Orbital und dem leeren p-Orbital am benachbarten Kohlenstoff aufgefasst werden (Hyperkonjugation, β -Silyleffekt) (Schema 1.9).

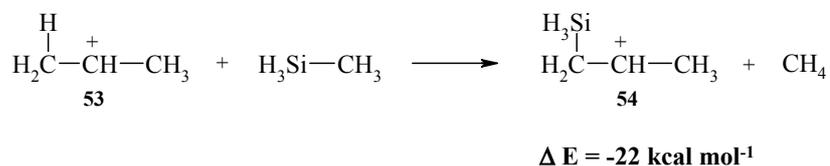
Schema 1.9



Für die Größe der Wechselwirkung zwischen den beteiligten Orbitalen ist neben der geometrischen Ausrichtung der Orbitale zueinander auch ihre relative Energie von Bedeutung. Je geringer die Energiedifferenz zwischen dem σ - und dem p-Orbital ist, desto stärker ist ihre Wechselwirkung. Mit sinkender Elektronegativität der am Kohlenstoff gebundenen Reste R ($\text{CMe}_3 > \text{SiMe}_3 > \text{SnMe}_3$) steigt der Energiegehalt des σ_{CR} -Orbitals und verringert so die Energiedifferenz zu dem leeren p-Orbital. Der β -Effekt der Stannylgruppe ist daher größer als der der Silylgruppe, der wiederum größer ist als die Stabilisierung durch eine *tert*-Butylgruppe (Schema 1.9).

Die von Lambert beobachtete Winkelabhängigkeit des β -Effektes steht im Einklang mit den quantenchemischen Berechnungen von Jorgensen.^[15] Bei Annahme einer antiperiplanaren Ausrichtung des σ_{CSi} -Orbitals zum leeren p-Orbital führt der Austausch eines Protons gegen eine Silylgruppe zu einer Stabilisierung um etwa 22 kcal mol^{-1} (Schema 1.10).

Schema 1.10

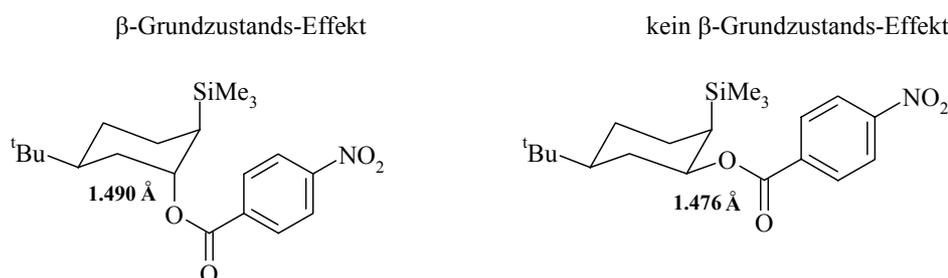


Elektronendonorfähigkeit einer C-Si-Bindung

White et al.^[16] untersuchten mittels Röntgenstrukturanalyse den Einfluss von Silylgruppen auf die Bindungslängen in silylierten Cyclohexylestern. Die erhöhte Reaktivität von silylierten Cyclohexylderivaten in z. B. Solvolysereaktionen wurde in diesen Studien auf die größere Elektronendonorfähigkeit des σ_{CSi} -Orbitals im Vergleich zum σ_{CC} -Orbital zurückgeführt. Diese spiegelt sich in dem von Eaborn^[17] bestimmten Hammett-Parameter $\sigma_{\text{p}}^+ = -0.62$ für den $\text{Me}_3\text{Si-CH}_2$ -Substituenten wider, der mit dem eines Methoxysubstituenten ($\sigma_{\text{p}}^+ = -0.78$) vergleichbar ist.

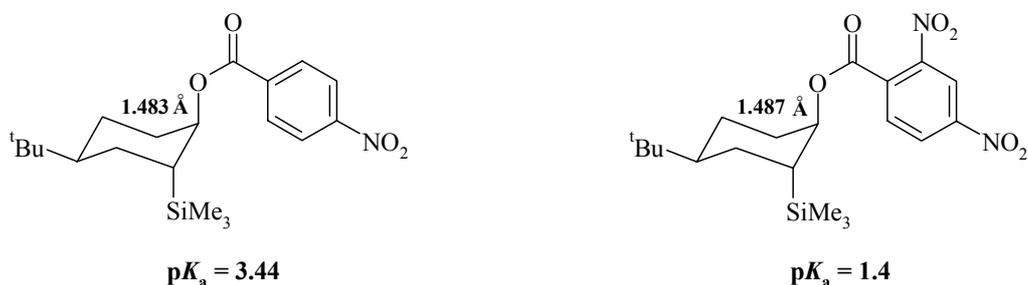
White konnte durch Tieftemperatur-Röntgenstrukturanalysen nachweisen, dass die Einführung einer zur Esterfunktion β -ständigen Silylgruppe bei antiperiplanarer Anordnung der Substituenten zur Verlängerung der C-O-Bindung um etwa 0.014 Å führt (Schema 1.11).

Schema 1.11



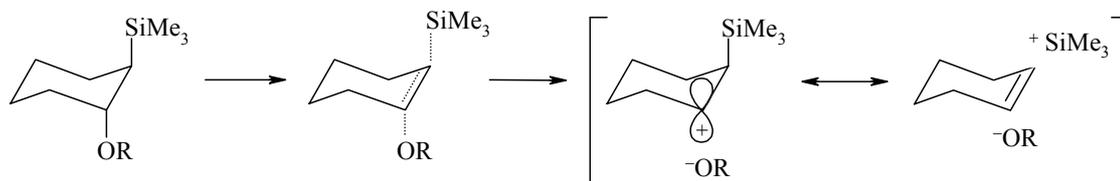
Die Verlängerung der C-O-Bindung wurde auf die Wechselwirkung zwischen dem besetzten σ_{CSi} - und dem antibindenden σ^*_{CO} -Orbital des β -Silylcyclohexylesters zurückgeführt, die im Falle der antiperiplanaren Anordnung der Orbitale am größten ist. Die C-O-Bindungslänge korreliert mit dem $\text{p}K_{\text{a}}$ -Wert der freien Säure des Esters (*p*-Nitrobenzoesäure, $\text{p}K_{\text{a}} = 3.44$; 2,4-Dinitrobenzoesäure, $\text{p}K_{\text{a}} = 1.4$) in Cyclohexylderivaten mit antiperiplanarer Anordnung der Substituenten. Dies kann über die Änderung der Elektronegativität der Esterfunktion erklärt werden. Mit steigender Elektronegativität des Esters, d. h. der Abnahme des $\text{p}K_{\text{a}}$ -Werts der freien Säure, sinkt die Energie des σ^*_{CO} -Orbitals, so dass es dem σ_{CSi} -Orbital energetisch ähnlicher wird. Eine größere Wechselwirkung zwischen den Orbitalen ist die Folge, was zur Vergrößerung der Bindungslänge führt (Schema 1.12).

Schema 1.12



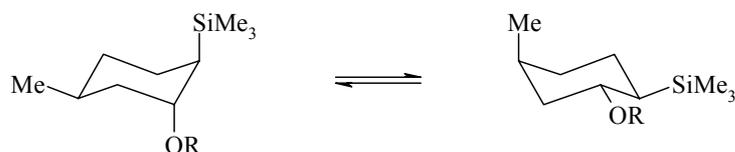
Der verlängerte C-OR-Bindungsabstand kann als frühe Momentaufnahme der strukturellen Änderungen während der unimolekularen Solvolyse von silylierten Cyclohexylestern betrachtet werden. Der im Verlauf der Reaktion wachsende Elektronenbedarf der Esterfunktion führt zur stärkeren Polarisierung der C-OR-Bindung, was die Verlängerung dieser Bindung bedingt. Gleichzeitig stellt die σ_{CSi} -Bindung dem sich bildenden Carbokation solange Elektronen zur Verfügung, bis die C-OR-Bindung bricht und das β -silylsubstituierte Carbokation vollständig ausgebildet wird (Schema 1.13).

Schema 1.13



Den Einfluss einer Trimethylsilylgruppe auf den Grundzustand und damit eine Abschätzung des β -Silyleffektes liefert der Vergleich der Konformerengleichgewichtskonstante unterschiedlicher β -Silylester (Schema 1.14).

Schema 1.14



R	Verhältnis	
	Diaxial	Diequatorial
H	41.2	58.8
CH ₃ CO	58.0	42.0
CH ₂ ClCO	70.0	30.0
CHCl ₂ CO	80.8	19.2
CCl ₃ CO	87.0	13.0
PhCO	68.5	31.5
3-MeOC ₆ H ₄ CO	70.0	30.0
4-MeOC ₆ H ₄ CO	67.0	33.0
3-NO ₂ C ₆ H ₄ CO	70.0	30.0
4-NO ₂ C ₆ H ₄ CO	72.9	27.1
2,4-(NO ₂)C ₆ H ₃ CO	81.8	18.2
4-CNC ₆ H ₄ CO	72.9	27.1

Sterische und Dipoleffekte führen zur bevorzugten diequatorialen Anordnung, während die stabilisierende Wechselwirkung zwischen dem σ_{CSi} - und dem unbesetzten σ^*_{CO} -Orbital zur bevorzugten diaxialen Ausrichtung der Substituenten führt.

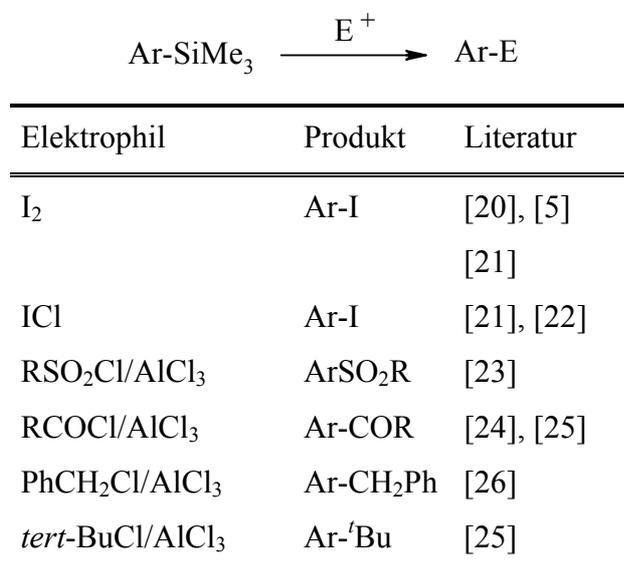
White bestimmte aus den ¹H-NMR-Spektren die Konformerengleichgewichtskonstanten der β -Silylester. Je elektronegativer die Substituenten R im Ester waren, desto stärker waren die Wechselwirkungen zwischen dem σ_{CSi} - und dem unbesetzten σ^*_{CO} -Orbital, was zu einem höheren Anteil an Diaxialkonformer führte (Schema 1.14).

1.1.2 Elektrophile aromatische Substitution an silylierten Arenen

Historie

Die erste Bromodesilylierungsreaktion, wenn auch nicht unter diesem Namen, führte A. Polis^[18] an Tetraphenylsilan schon im Jahre 1886 durch. Fünfzehn Jahre später beobachtete Kipping^[19] beim Versuch, optisch aktive Silane herzustellen, die Abspaltung von Benzol aus Tetraphenylsilan unter sauren Bedingungen (Protodesilylierung). In den folgenden Jahrzehnten wurde die *ipso*-Substitution auch mit zahlreichen anderen Elektrophilen beschrieben (Schema 1.15).

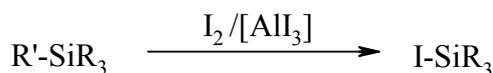
Schema 1.15



Mechanismus^[27]

Schon 1949 führte Eaborn^[28] die ersten Untersuchungen zur elektrophilen aromatischen Substitution an silylierten Arenen durch. In Experimenten mit Alkyl- und Arylsilanen zeigte er, dass eine Aryl-Si-Bindung schneller gebrochen wird als eine Alkyl-Si-Bindung (Schema 1.16).

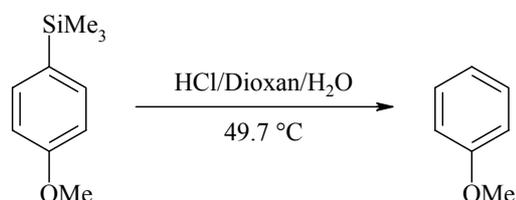
Schema 1.16



mit R' = Phenyl >> Methyl > Ethyl > Propyl

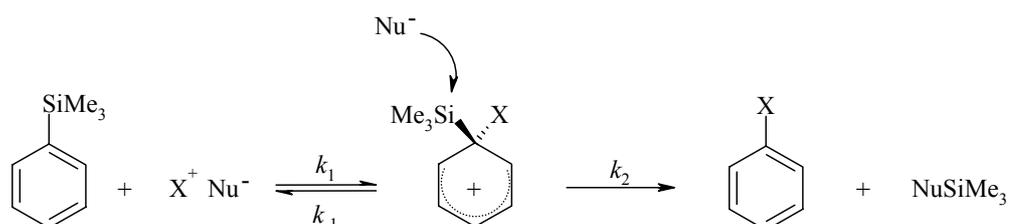
Die ersten kinetischen Untersuchungen folgten wenige Jahre später, als die Desilylierung von *p*-Methoxy(trimethylsilyl)benzol erstmals spektroskopisch verfolgt wurde (Schema 1.17).^[29]

Schema 1.17



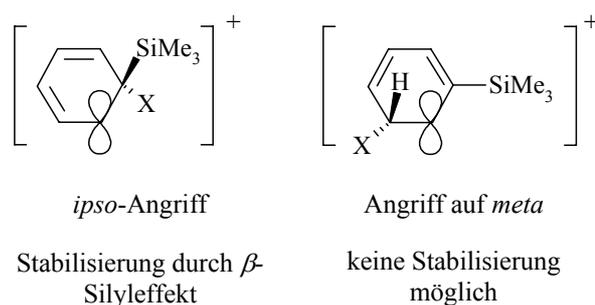
Die Reaktion verläuft analog der elektrophilen aromatischen Substitution an nicht-metallierten Arenen, d. h. nach Bildung eines σ -Komplexes wird die Silylgruppe abgespalten (Schema 1.18).^[30]

Schema 1.18



Hierbei führt der Angriff am silylierten Kohlenstoffatom (*ipso*-Angriff) zur Ausbildung der positiven Ladung in β -Position zur SiMe_3 -Gruppe. Der gebildete σ -Komplex kann effektiv über den β -Effekt des Silylsubstituenten stabilisiert werden. Erfolgt der Angriff auf eine andere Position, z. B. auf *meta*, so wird die positive Ladung ebenfalls in β -Position zur Silylgruppe ausgebildet. Die Stabilisierung über den β -Effekt ist jedoch nicht möglich, da das leere p-Orbital des Kohlenstoffatoms und die σ_{CSi} -Bindung orthogonal zueinander stehen (Schema 1.19).^[31]

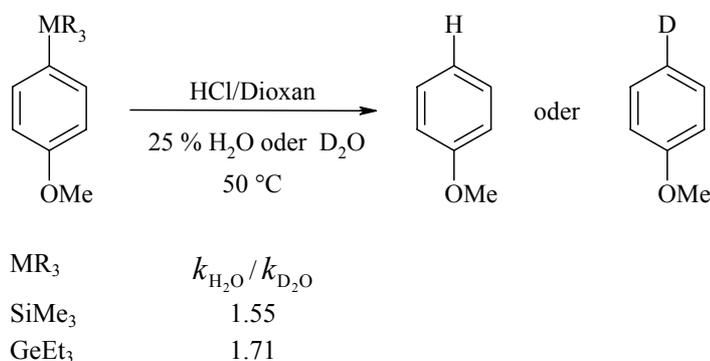
Schema 1.19



Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Reaktion

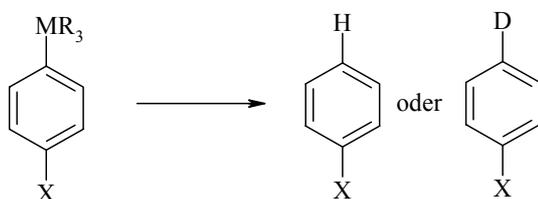
Ob der Angriff des Elektrophils auf den Aromaten oder die Abspaltung des Metallfragmentes den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Reaktion darstellt, war Gegenstand zahlreicher Untersuchungen.

In den von Eaborn^[32] untersuchten Protodemetallierungsreaktionen wurde bei Zusatz von D₂O statt H₂O ein Solvens-Isotopeneffekt beobachtet (Schema 1.20), was auf die Übertragung des Protons auf den metallierten Aromaten im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Reaktion hindeutet.

Schema 1.20

In einer weiteren Versuchsreihe^{[33], [34]} mit protonierter bzw. deuterierter (Trifluor)-essigsäure, in der der Isotopeneffekt in kinetischen und Konkurrenz-Experimenten (Produkt-Isotopeneffekt P.I.E.) bestimmt wurde, wurde diese Annahme bestätigt (Schema 1.21).

Schema 1.21



MMe ₃	X	Säure	$k_{\text{H}_2\text{O}}/k_{\text{D}_2\text{O}}$ ^a	P.I.E. ^b
SiMe ₃	Cl	Essigsäure	6.2	6.0
SiMe ₃	OMe			6.1
SnMe ₃	Cl	Trifluor- essigsäure	4.7	4.9
SnMe ₃	OMe			5.9

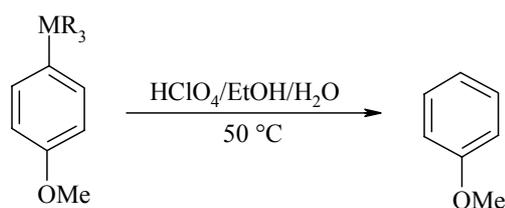
^a bei 25 °C; ^b bei 21 °C für Si und 50 °C für Sn.

1.1.3 Reaktivität von silylierten Arenen

Variation des Zentralatoms

1960 veröffentlichte Eaborn^[35] die relative Reaktivitätsabstufung der Elemente der 4. Hauptgruppe in Protodemetallierungsreaktionen mit Perchlorsäure (Schema 1.22).

Schema 1.22



M	H	Si	Ge	Sn *	Pb *	
k_{rel}		1	36	3.5×10^5	2.0×10^8	
k_{rel}	1	10^4	10^6	10^{10}	10^{13}	abgeschätzte Größenordnung

* Der Faktor 36 für Ge wurde direkt aus dem Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktionen von C₆H₅GeEt₃ bzw. C₆H₅SiEt₃ bestimmt. Der Faktor 3.5×10^5 für Sn wurde aus folgenden relativen Geschwindigkeits-Verhältnissen berechnet: 2,4,6-Me₃C₆H₂SiMe₃ : C₆H₅SiMe₃ = 5.36×10^4 ; C₆H₅SnEt₃ : 2,4,6-Me₃C₆H₂SiMe₃ = 3.15; C₆H₅SiEt₃ : C₆H₅SiMe₃ = 2.1; mit C₆H₅SnEt₃ : C₆H₅SiEt₃ = $3.15 \times 2.1 \times 5.36 \times 10^4 = 3.5 \times 10^5$. In analoger Weise wurde der Wert für Pb berechnet.^[32]

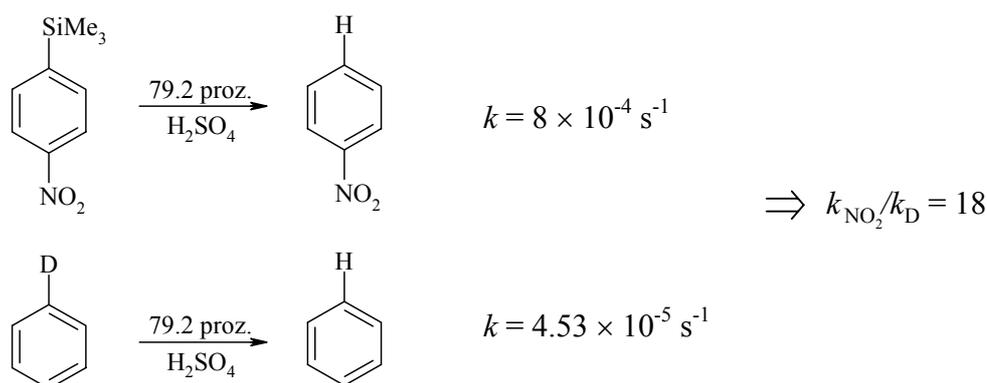
Der beobachtete Trend $H < Si < Ge \ll Sn \ll Pb$ darf nicht mit der abnehmenden Bindungsstärke der C-MR₃-Bindung erklärt werden, da die C-M-Bindung nicht im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Reaktion gespalten wird. Vielmehr geht der Trend auf die zunehmende Stabilisierung des Übergangszustandes durch die stärker werdende Hyperkonjugation^{[36], [37], [38]} mit steigendem metallischen Charakter der Elemente zurück.

Die Größe des hyperkonjugativen Effektes lässt sich aus dem Einfluss einer (Trimethylsilyl)methylgruppe bzw. einer Trimethylsilylgruppe auf die Geschwindigkeitskonstante der elektrophilen aromatischen Substitution ableiten.

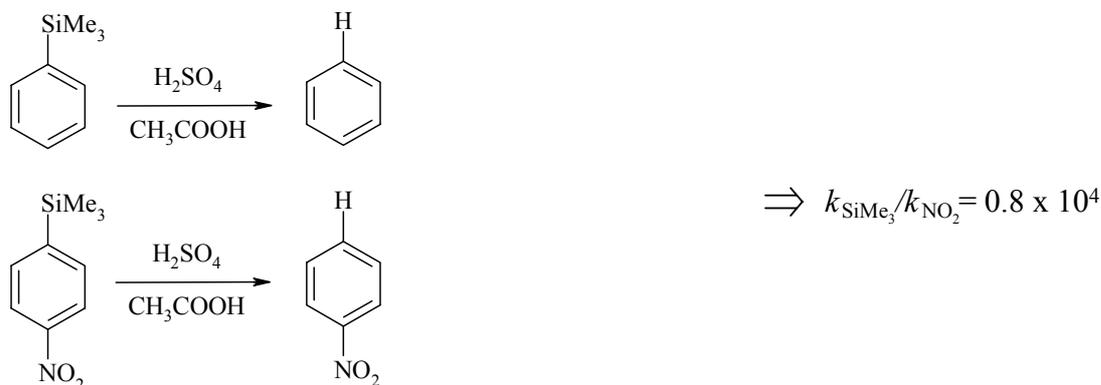
In Trifluoressigsäure (70 °C) verläuft der Tritium/Wasserstoff-Austausch des in *p*-Stellung markierten *p*-[³H]-(Trimethylsilyl)methylbenzols um den Faktor 10⁵ schneller als bei [³H]-Benzol.^[39]

Eine ähnliche Aktivierung wird bei Einführung einer Trimethylsilylgruppe in Benzol beobachtet. Das Ausmaß der Aktivierung wurde von Eaborn^[35] durch Vergleich verschiedener Reaktivitätsverhältnisse zueinander abgeleitet:

Das Reaktivitätsverhältnis von *p*-Nitro(trimethylsilyl)benzol zu Monodeuterobenzol beträgt:



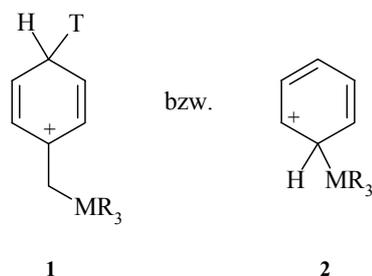
und für (Trimethylsilyl)benzol zu *p*-Nitro(trimethylsilyl)benzol:



Unter der Annahme, dass eine C-H-Bindung um den Faktor 4 schneller gebrochen wird als eine C-D-Bindung, ergibt sich bei Einführung einer Trimethylsilylgruppe eine Aktivierung von Benzol um den Faktor 4×10^4 .

In beiden Fällen wird im Übergangszustand (**1** und **2**) (Schema 1.23) die positive Ladung in β -Position zur Silylgruppe erzeugt, so dass der Übergangszustand durch den β -Silyleffekt hyperkonjugativ stabilisiert werden kann.

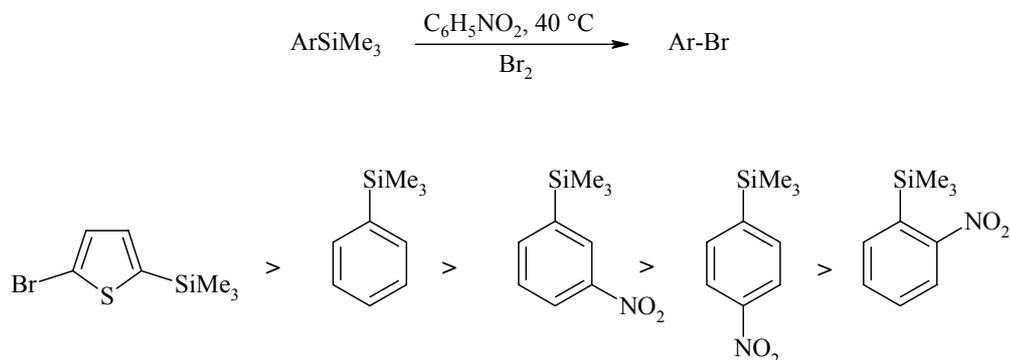
Schema 1.23



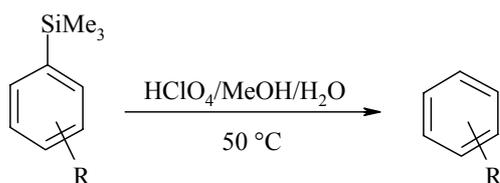
Substituenteneinfluss auf die Geschwindigkeit der *ipso*-Substitution

1954 führte Benkeser^[40] qualitative Studien zur Bromodesilylierung von 5-Brom-2-(trimethylsilyl)thiophen, (Trimethylsilyl)benzol und den Isomeren von Nitro(trimethylsilyl)benzol durch (Schema 1.24). Er zeigte, dass die im Ring vorhandenen Substituenten die Geschwindigkeit der elektrophilen aromatischen Substitution an silylierten und nicht-silylierten Arenen in gleichem Maße beeinflussen.

Schema 1.24



Eine analoge Beobachtung machten Eaborn et al.,^{[5], [26], [41], [42], [43]} die den Einfluss von Substituenten auf die Geschwindigkeit der elektrophilen aromatischen Substitution an Arylsilanen quantitativ untersuchten (Tab. 1.1).

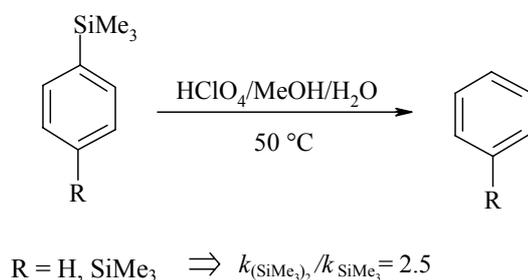


Tab. 1.1 Relative Desilylierungsgeschwindigkeitskonstanten von Arylsilanen.^{[42], [44]}

R	H	<i>p</i> -Me	<i>o</i> -Me	<i>p</i> -Et	<i>p</i> ⁻ⁱ Pr	<i>p</i> ^{-t} Bu	<i>p</i> -Ph	<i>o</i> -OMe	<i>p</i> -OMe
k_{rel}	1.0	22.8	18.3	19.5	17.2	15.6	3.55	335	1510

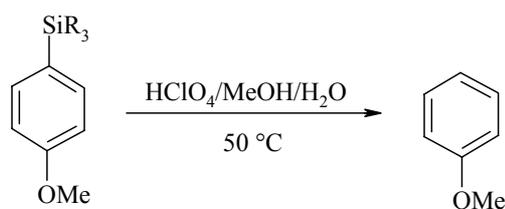
Die Einführung einer weiteren Silylgruppe in *para*-Position hingegen führte nur zu einer geringfügigen Reaktivitätssteigerung im Vergleich zur mono-silylierten Verbindung (Schema 1.25).^[42]

Schema 1.25



Variation der Substituenten in der Silylgruppe

Der Einfluss des Substituenten in der Silylgruppe wurde von Benkeser^[45] und Eaborn^[46] untersucht (Tab. 1.2).



Tab. 1.2. Relative Desilylierungsgeschwindigkeiten von Arylsilanen.^[46]

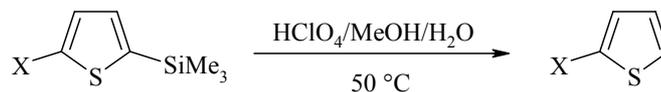
SiR ₃	SiMe ₃	SiEt ₃	Si ⁿ Pr ₃	Si ⁱ Pr ₃	SiMe ₂ Ph	SiMePh ₂	SiPh ₃	Si ^p Tol ₃	Si ^o Tol ₃
<i>k</i> _{rel}	1000	490	420	55	330	74	16	36	~0.075

Die Reaktivität nimmt in der Reihe Me₃ > Et₃ ~ *n*-Pr₃ > *i*-Pr₃ ab. Dies steht im Widerspruch zu den wachsenden induktiven Effekten der Alkylgruppen und kann mit dem wachsenden sterischen Anspruch der Silylgruppen erklärt werden.

Sterische Faktoren erklären auch die deutlich unterschiedlichen Reaktivitäten von *n*-Pr₃/*i*-Pr₃ sowie von *p*-Tol₃/*o*-Tol₃. Die Interpretation allein durch induktive Effekte hingegen kann die großen Reaktivitätsdifferenzen um den Faktor 7.7 bzw. 480 nicht erklären.

Erste Studien zur Reaktivität von silylierten Thiophenen führten Seconi und Eaborn durch, wobei sie den Einfluss des Substituenten in 5-Position auf die Geschwindigkeitskonstante der *ipso*-Protodesilylierungsreaktion ermittelten (Schema 1.26).^[47]

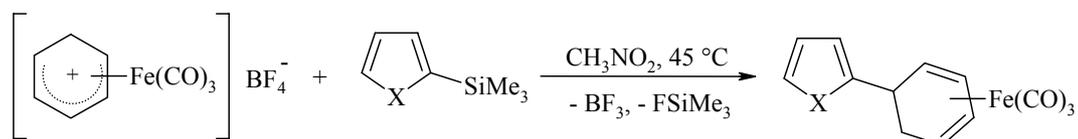
Schema 1.26



X	k_{rel}
OMe	7200
Me	36
H	1.0
Cl	0.108
Br	0.090

Den Einfluss einer Trimethylsilylgruppe auf die Reaktivität von Furan und Thiophen in Reaktionen mit dem Eisentricarbonylcyclohexadienylkation haben Kane-Maguire et al. quantitativ untersucht. Sie beobachteten in beiden Fällen eine schwache Aktivierung um etwa eine Größenordnung (Schema 1.27).^[48]

Schema 1.27



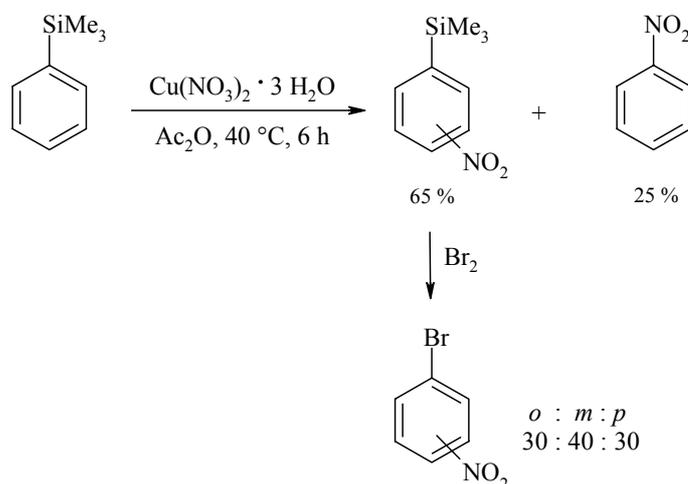
	$k_{\text{SiMe}_3}/k_{\text{H}}$
Furan	16
Thiophen	7

Der dirigierende Effekt der Silylgruppe

Der dirigierende Einfluss von Silylgruppen wurde von F. S. Kipping^[49] an den Nitrierungsreaktionen von Tetraphenylsilan bzw. von Benkeser^[50] an den Nitrierungsreaktionen von (Trimethylsilyl)benzol untersucht. Benkeser führte die Reaktionen unter den von Bacharach^[51] entwickelten milderer Nitrierungsbedingungen mit Kupfernitrat durch, um die konkurrierende Protodesilylierungsreaktion zu unterbinden

(Schema 1.28). Die Bestimmung der Isomerenverhältnisse erfolgte indirekt über die Bromodesilylierung, wobei zur Identifikation der Isomere die Schmelzpunkte der Produkte mit denen bekannter Verbindungen verglichen wurden.

Schema 1.28



Ein schwacher *o/p*-dirigierender Einfluss der Silylgruppe wurde aus dem Vergleich mit der statistischen Verteilung der Isomeren (*o/m/p* = 40 : 40 : 20) abgeleitet. Den geringeren Anteil an *ortho*-Produkt von 30 statt 40 Anteilen schreiben die Autoren der sterischen Hinderung durch die Silylgruppe zu. Problematisch bei der Bestimmung des dirigierenden Effektes der Trimethylsilylgruppe basierend auf Nitrierungsreaktionen ist die als Konkurrenzreaktion auftretende Protodesilylierung.

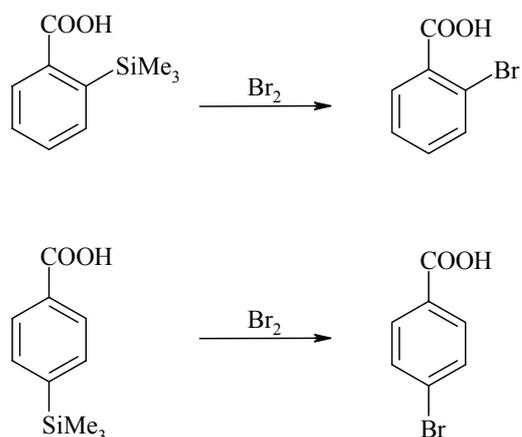
1.1.4 Anwendung von Arylsilanen in der organischen Synthese

Der *ipso*-dirigierende Effekt

Allgemein kann der *ipso*-dirigierende Effekt der Silylgruppe zur regioselektiven Einführung von Substituenten in Arene genutzt werden, wobei nur ein Isomer gebildet wird. Hierbei ergeben sich in Abhängigkeit von im Ring vorhandenen Substituenten verschiedene Substitutionsmuster, die z. T. ohne Silylgruppe nicht zugänglich sind.

Die Trimethylsilylgruppe dirigiert über den *ipso*-Effekt die Einführung eines weiteren Substituenten, wobei wie in Schema 1.29 gezeigt der dirigierende Effekt eines zweiten Substituenten überdeckt werden kann.^[52]

Schema 1.29

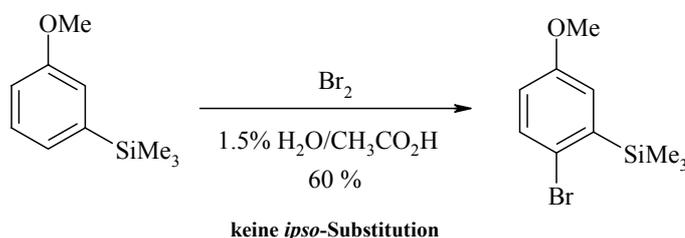


Da es sich bei *meta*-dirigierenden Substituenten um desaktivierende Gruppen handelt, ist der aktivierende Effekt der Silylgruppen stark genug, um den neuen Substituenten in die *ipso*-Position zu dirigieren.

Anders verhält es sich bei der Einführung eines Substituenten in *meta*-Position zu einer *ortho/para*-dirigierenden Gruppe. Diese können sowohl eine aktivierende als auch desaktivierende Wirkung auf den Ring ausüben. Der *ipso*-dirigierende Effekt der Silylgruppe kann so aufgehoben werden. Es dirigiert daher der Substituent (Silylgruppe oder Zweitsubstituent) den Angriff, der den Übergangszustand besser stabilisiert.

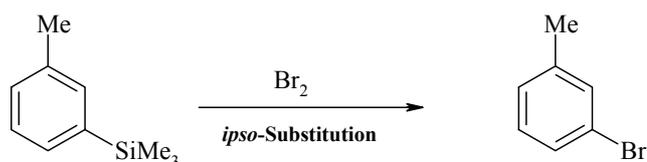
Mit stärker *ortho/para*-dirigierenden Substituenten wie z. B. einer Hydroxy-, Methoxy-, Amino- oder Dimethylaminogruppe wird daher keine *ipso*-Substitution beobachtet (Schema 1.30).^[5]

Schema 1.30



Der *ortho/para*-dirigierende Einfluss einer Methylgruppe hingegen ist schwächer als der *ipso*-dirigierende Einfluss einer Trimethylsilylgruppe, so dass das *ipso*-Substitutionsprodukt erhalten wird (Schema 1.31).^[53]

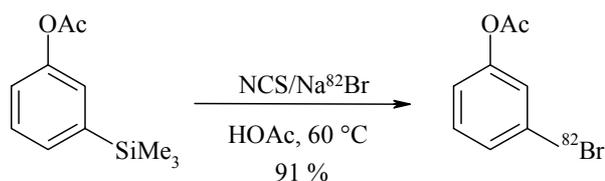
Schema 1.31



Anwendung hat der *ipso*-dirigierende Effekt der Silylgruppe industriell z. B. bei der regioselektiven Radioisotopenmarkierung^[54] von Arenen gefunden.

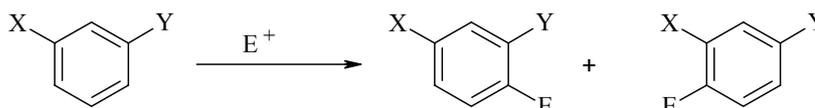
Die Radioisotopenhalogenierung in *meta*-Position von Phenolen misslang früher auf Grund des *ortho/para*-dirigierenden Effekts der Hydroxygruppe. Diese Problematik konnten Wilbur et al.^[55] durch Einsatz von 3-(Trimethylsilyl)phenylacetat umgehen. Bei der Reaktion kommt es zum regiospezifischen Austausch der Silylgruppe gegen das Halogen (Schema 1.32). Nach Spaltung des Esters wird das radioisotopenmarkierte Phenol erhalten.

Schema 1.32

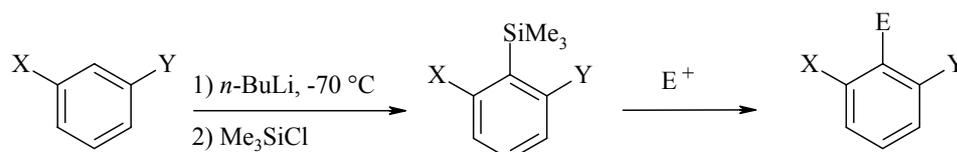


Darstellung von 1,2,3-trisubstituierten Arenen^{[56], [57]}

Die klassische elektrophile aromatische Substitution von 1,3-disubstituierten Arenen mit *ortho/para*-dirigierenden Substituenten X und Y liefert bevorzugt die 1,3,4- bzw. 1,3,6-trisubstituierten Arene (Schema 1.33).

Schema 1.33

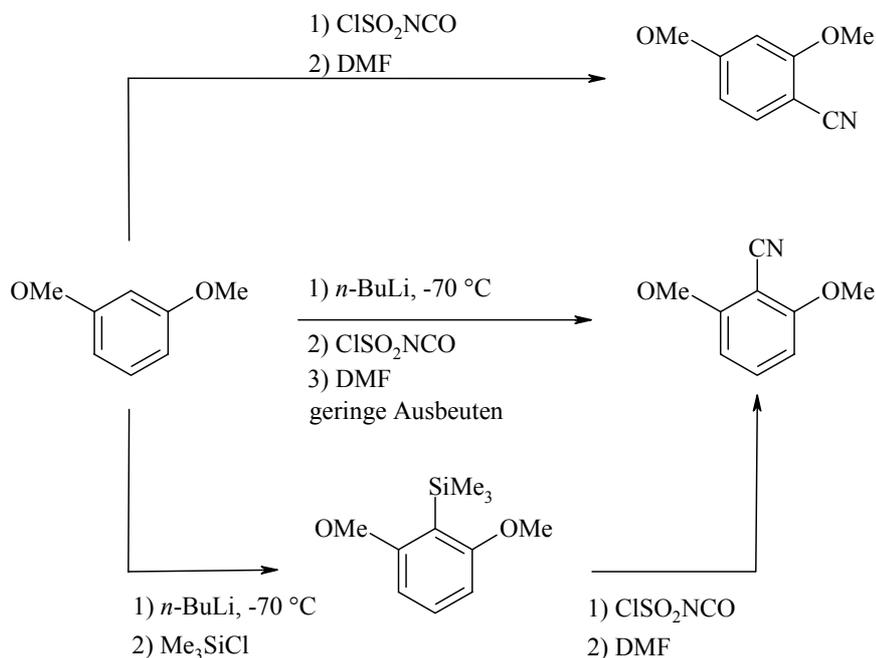
Alternativ zur direkten elektrophilen aromatischen Substitution kann zunächst eine Silylgruppe in 2-Position eingeführt werden, die anschließend regioselektiv durch *ipso*-Substitution ersetzt wird (Schema 1.34).^[56]

Schema 1.34

X	Y	%	E-Cl	%
OMe	OMe	95	AcCl/AlCl ₃	95
			ICl	95
Cl	Cl	92	AcCl/AlCl ₃	94
			ICl	95
			ClSO ₂ SiMe ₃	90

Bennetau^[58] hat für die Synthese von 2-Cyanoresorcindimethylether nach der oben beschriebenen Methode 1990 ein europäisches Patent angemeldet (Schema 1.35).

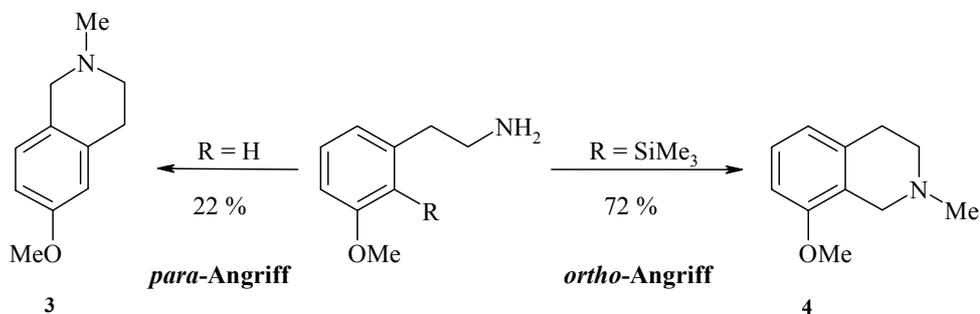
Schema 1.35



Der *ipso*-dirigierende Einfluss der Silylgruppe kann auch zum Aufbau von Tetrahydroisochinolin nach der Pictet-Spengler Reaktion^[59] genutzt werden.^[60]

Die Umsetzung der nicht-silylierten Verbindung liefert ein Produktgemisch, aus dem das Produkt **3** in 22 % Ausbeute isoliert wurde, während hingegen das Tetrahydroisochinolin **4** nicht identifiziert werden konnte. Letzteres konnte durch Cyclisierung der silylierten Verbindung in guten Ausbeuten synthetisiert werden (Schema 1.36).

Schema 1.36

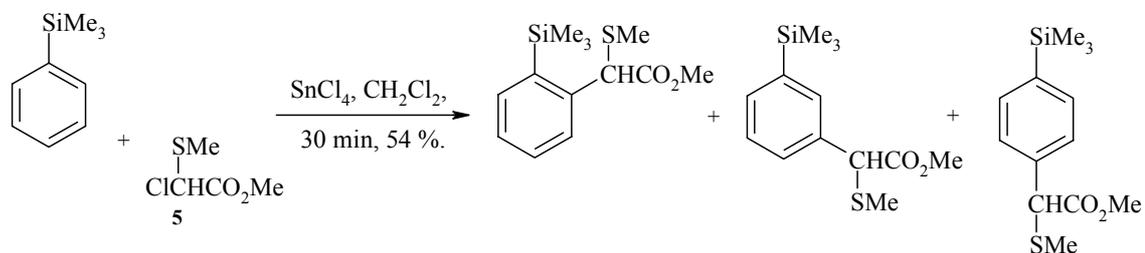


Reaktionsbed.: 1) CH_2O , pH = 6, 2) HCO_2H , $\text{H}_2\text{O}/\text{MeOH}$, ΔT , 8 h

Sterische Aspekte

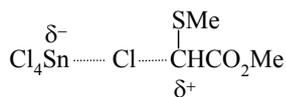
Ishibashi^{[61], [62]} beobachtete bei der Friedel-Crafts-Alkylierung von (Trimethylsilyl)benzol mit Chlorsulfiden einen sterischen Einfluss der Trimethylsilylgruppe auf den Reaktionsverlauf.

Der Einsatz des Chlorsulfids **5** lieferte nicht das erwartete *ipso*-Substitutionsprodukt, sondern ein Isomerengemisch, in dem die Trimethylsilylgruppe erhalten blieb (Schema 1.37).

Schema 1.37

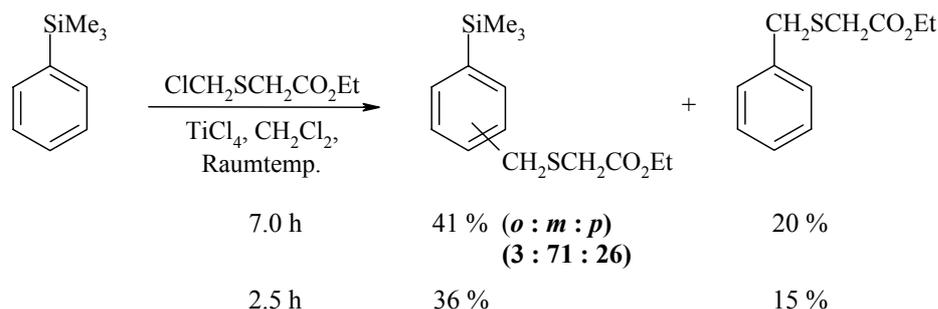
Produktverhältnis: 4 : 67 : 29

Die Autoren erklären dies mit dem großen Raumbedarf des Komplexes **6** aus Lewis-Säure und Chlorsulfid, der den Aromaten elektrophil angreift.



6

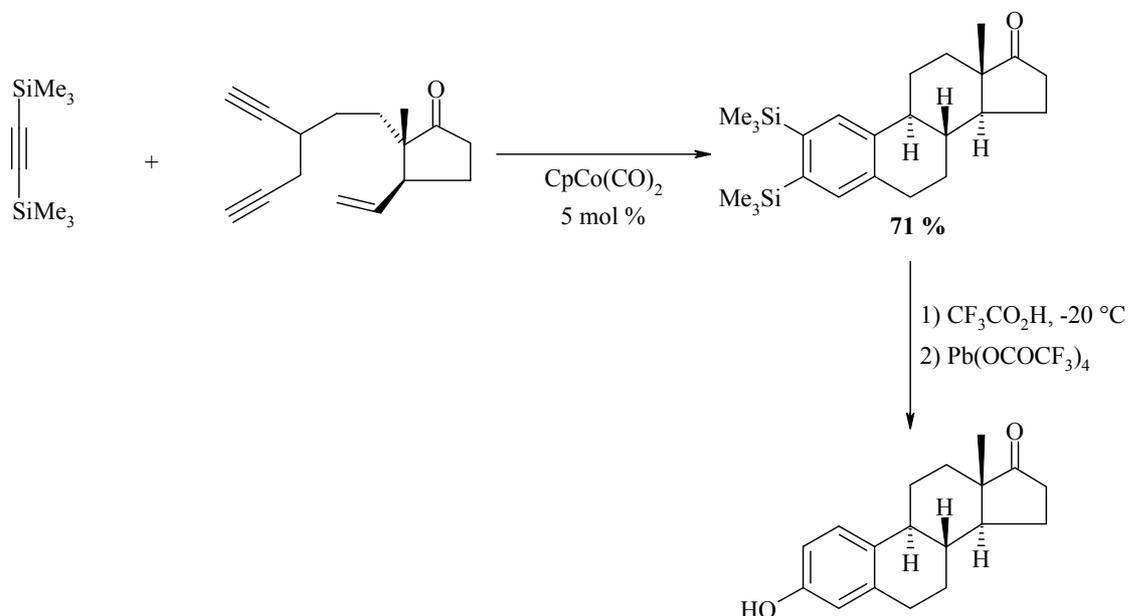
Der Einsatz eines sterisch weniger anspruchsvollen Chlorsulfides hingegen führt zur erwarteten *ipso*-Substitution (Schema 1.38).

Schema 1.38

Eine mögliche Desilylierung als Folgereaktion schloss Ishibashi aus, da die Produktverhältnisse nach unterschiedlich langer Reaktionszeit konstant blieben (Schema 1.38).

Eine Methode zum Aufbau von Arylsilanen ist die von Vollhardt entwickelte Co-oligomerisierung von Diinen mit Bis(trimethylsilyl)acetylen (BTMSA) in Gegenwart eines Kobalt-Katalysators. Anwendung fand diese Reaktion bei der Synthese von Steroiden, wie der in Schema 1.39 gezeigte Ausschnitt der Synthese von (\pm)-1:(\pm)-Östron zeigt.^[63]

Schema 1.39

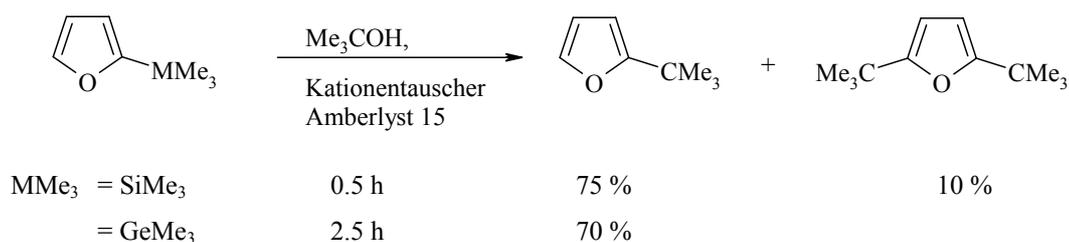


1.1.5 Anwendung silylierter Heteroarene in der organischen Synthese

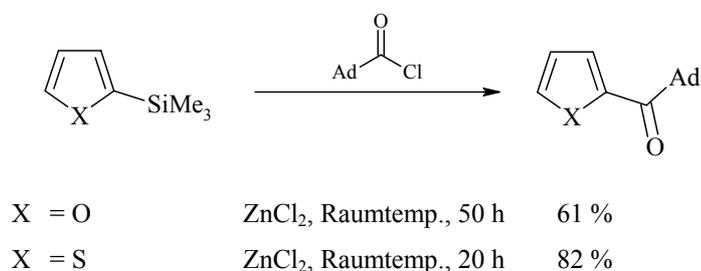
Silylgruppen werden zur Funktionalisierung von Heteroarenen in vielfältiger Weise eingesetzt. Hierbei spielt neben dem *ipso*- bzw. *para*-dirigierenden Effekt auch die Schutzgruppenfunktion eine bedeutende Rolle.

Der *ipso*-dirigierende Effekt

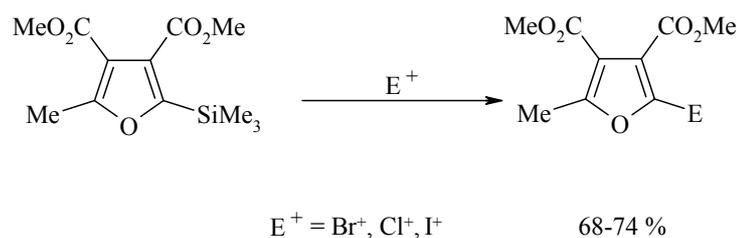
Lukevics^[64] zeigte, dass die Reaktionen von 2-(Trimethylsilyl)- und 2-(Trimethylgermyl)furan mit dem *tert*-Butyl-Kation unter *ipso*-Substitution verlaufen, im Falle des silylierten Furans wurde daneben in einer geringen Ausbeute das 2,5-disubstituierte Produkt erhalten (Schema 1.40).

Schema 1.40

In Lewis-Säure katalysierten Friedel-Crafts Acylierungen kann die Silylgruppe ausgetauscht werden, wie das Beispiel mit 1-Adamantylsäurechlorid demonstriert (Schema 1.41).^[65]

Schema 1.41

Ebenso können Halogene selektiv in polysubstituierte Furane eingeführt werden, wie Tanaka et al.^[66] mit ihren *ipso*-Halogenierungen zeigten (Schema 1.42).

Schema 1.42

Koser^[67] nutzte den *ipso*-dirigierenden Effekt der Silylgruppe zur Darstellung von Arylfuraniodinium-Salzen (Schema 1.43), deren aktive microbiocide-Wirkung^[68] schon lange bekannt ist.

Schema 1.43

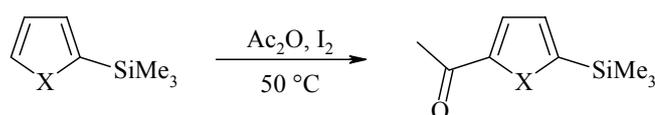


R = H, 2-Me, 3-Me,	R' = H	CH ₃ OH, Raumtemp.	9-23 %
4-Me, 4-F, 4-Cl,	Me	CH ₃ CN/CH ₃ OH, Rückfluss	62-74 %
4-Br, 4-Ph	SiMe ₃	CH ₃ CN/CH ₃ OH, Rückfluss	62-79 %

Elektrophile Substitutionsreaktionen an C-5

Neben den *ipso*-Substitutionsreaktionen, die unter Verlust der Silylgruppe verlaufen, sind in der Literatur nur wenige Substitutionsreaktionen beschrieben, bei denen die Silylgruppe im Molekül verbleibt. Das älteste Beispiel hierfür ist die von Benkeser^[69] beschriebene Acylierung von 2-(Trimethylsilyl)furan und -thiophen mit Essigsäureanhydrid (Schema 1.44).

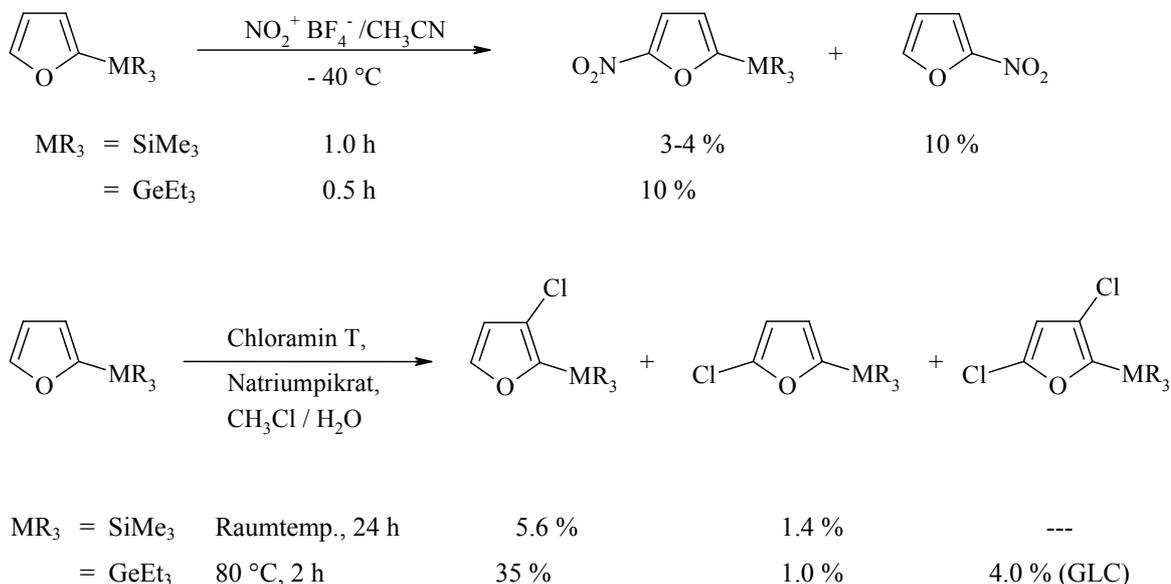
Schema 1.44



X = S	12 %
X = O	25 %

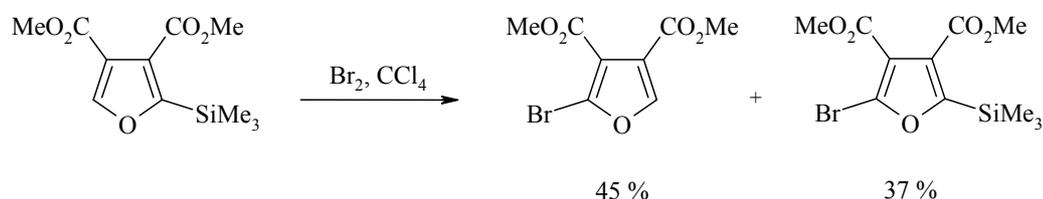
Lukevics^[64] untersuchte 40 Jahre später die Nitrierung und Chlorierung von Silyl- und Germylfuranen (Schema 1.45). Dabei beobachtete er die Bildung von Produktgemischen.

Schema 1.45



Tanaka et al.^[66] veröffentlichten 1991 ein weiteres Beispiel für die Halogenierung von silylierten Furanen, die unter Erhalt der Silylgruppe verlief (Schema 1.46).

Schema 1.46

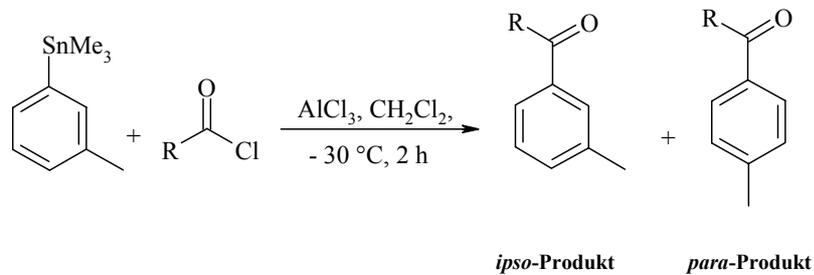


1.1.6 (Hetero)-Arylstannane in der organischen Synthese

Neumann et al. zeigten die breiten Anwendungsmöglichkeiten der elektrophilen aromatischen Substitution an (Hetero)-Arylstannanen in der organischen Synthese an Beispielen der Friedel-Crafts-Acylierung,^[70] Formylierungsreaktionen,^[71] der Synthese von Amiden ausgehend von Isocyanaten^{[72], [73], [74]} sowie Sulfonierungsreaktionen.^[75] Die Aktivierung der Arene durch die Stannylgruppe ermöglichte die Durchführung der Synthesen unter deutlich mildereren Bedingungen, während der *ipso*-dirigierende Effekt der Stannylgruppe die regioselektive Einführung der Elektrophile erlaubte.

Friedel-Crafts-Acylierungen^[70]

Neumann et al. begannen ihre zahlreichen Studien mit der Friedel-Crafts-Acylierung (Schema 1.47).

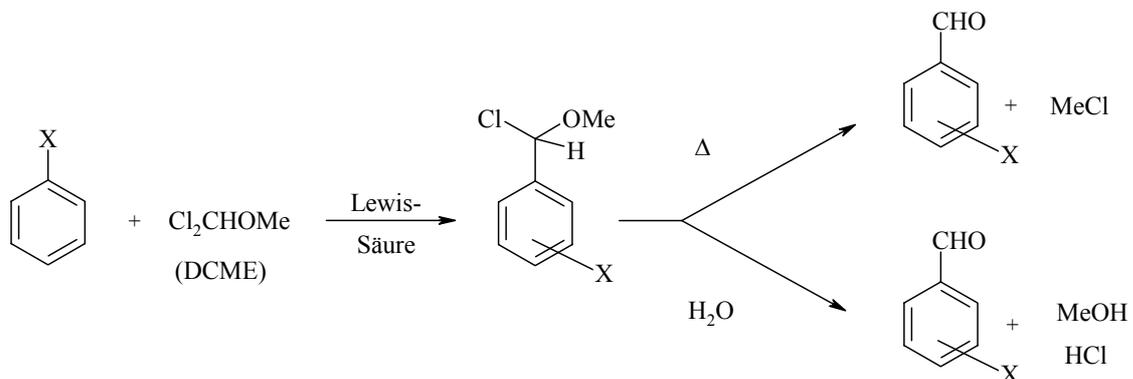
Schema 1.47

Produktverhältnisse			
R	%	<i>ipso-</i>	<i>para-</i>
Me	83	97	3
Ph	50	65	35

Ausgehend von der *meta*-substituierten Verbindung wird als Nebenprodukt das *para*-Produkt erhalten. Eine Erklärung für diesen ungewöhnlichen Befund wurde von den Autoren erst einige Jahre später geliefert (Schema 1.51).

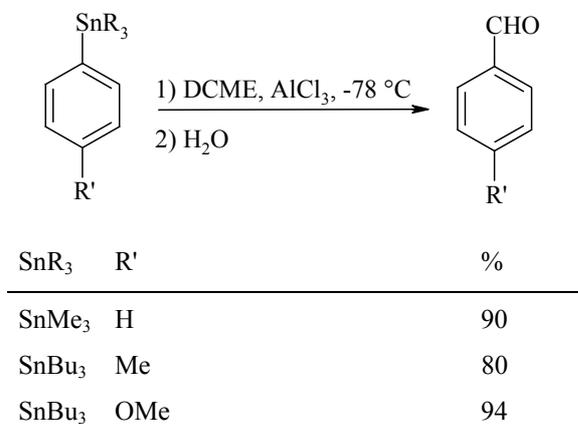
Formylierungsreaktionen^[71]

Bei der Vilsmeier-Formylierung können nur aktivierte Arene eingesetzt werden, wobei bei der Formylierung mit 1,1-Dichlormethylmethylether (DCME) Regioisomere erhalten werden (Schema 1.48). So erhielten Rieche, Gross und Höft in den Reaktionen von Toluol neben dem *para*- auch das *ortho*-Isomer.^[76]

Schema 1.48

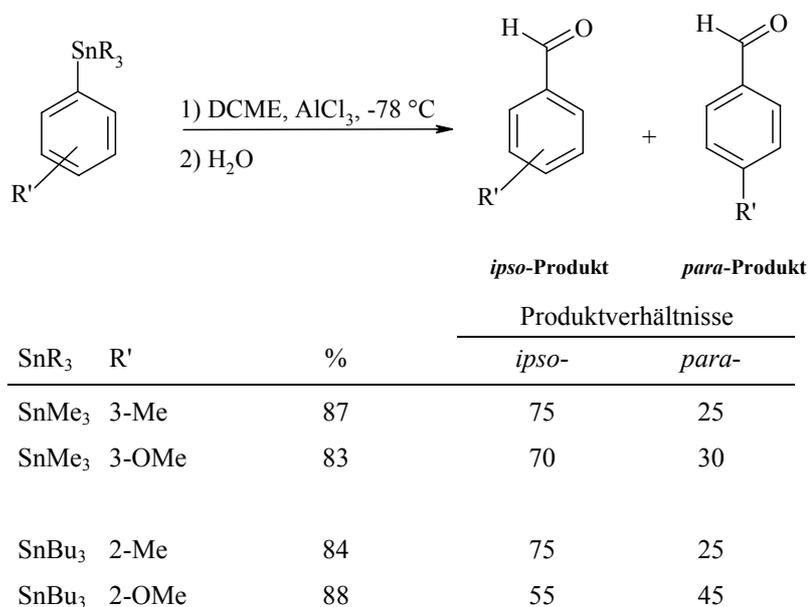
Der Einsatz von Arylstannanen hingegen ermöglicht die regioselektive Einführung einer Formylgruppe in den Aromaten durch *ipso*-Substitution (Schema 1.49).

Schema 1.49



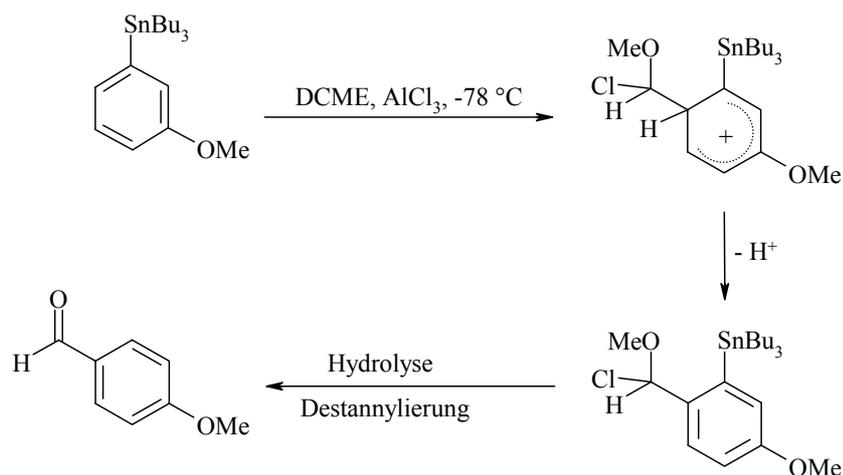
Bei Reaktionen von Arenen mit aktivierenden Substituenten in *ortho*- oder *meta*-Position zur Stannylgruppe wird neben dem *ipso*-Substitutionsprodukt auch das *para*-Substitutionsprodukt erhalten (Schema 1.50).

Schema 1.50



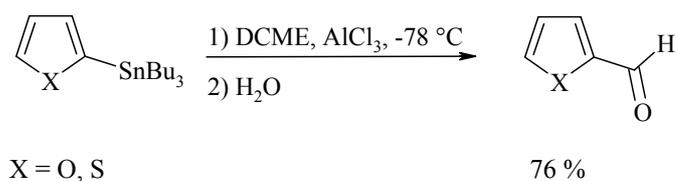
Dies erklärte Neumann mit einer normalen elektrophilen aromatischen Substitution in *para*-Position zum Substituenten, der sich bei der Hydrolyse die Destannylierung anschließt, wie in Schema 1.51 am Beispiel des *meta*-(Tributylstannyl)anisols ersichtlich ist.

Schema 1.51



Die Formylierung mit DCME kann auch bei Heteroarenen eingesetzt werden, wobei die Autoren ausschließlich das nicht-stannylierte Produkt erhielten, dessen Bildung durch *ipso*-Substitution interpretiert wurde (Schema 1.52).

Schema 1.52

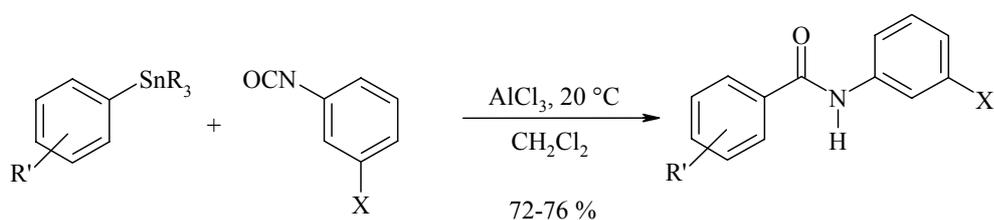


Synthese von Amidien

Zur Synthese von Amidien setzten Neumann et al. neben Arylisocyanaten auch Tosylisocyanate ein.

Arylisocyanate^[72] reagieren in Gegenwart von Aluminiumtrichlorid zu *N*-substituierten Benzamiden (Schema 1.53). Unabhängig vom Zweitsubstituenten tritt dabei stets die *ipso*-Substitution ein.

Schema 1.53

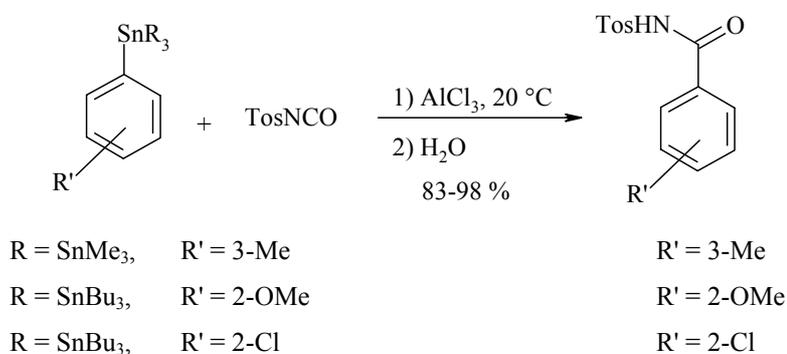


$\text{R}' = 4\text{-Cl}, 3\text{-Cl}, 3\text{-OMe}, 4\text{-Me}, 3\text{-Me}, 2\text{-Et}$
 $\text{X} = \text{H}, \text{Cl}$
 $\text{SnR}_3 = \text{SnBu}_3, \text{SnMe}_3$

Den starken *ipso*-dirigierenden Effekt der Stannylgruppe führte Neumann auf die Erweiterung der Koordinationssphäre des Zinn-Atoms im Übergangszustand unter Beteiligung des freien Elektronenpaares des Stickstoffs zurück. In anderen Fällen, in denen eine Koordination nicht oder nur abgeschwächt möglich ist, wie z. B. bei der Friedel-Crafts-Acylierung, tritt daher nicht ausschließlich die *ipso*-Substitution auf (Schema 1.47).

Die Reaktionen von Arenen mit 4-Tolylsulfonylisocyanaten^[74] (TosNCO) liefern *N*-tosylierte Amide in guten bis sehr guten Ausbeuten. Bei Einsatz von stannylierten Arenen gelingt durch *ipso*-Substitution der Stannylgruppe die Synthese von *ortho*- und *meta*-substituierten Amiden in hohen Ausbeuten. Der dirigierende Effekt des anderen Substituenten in *ortho*- oder *para*-Position wird überdeckt (Schema 1.54).

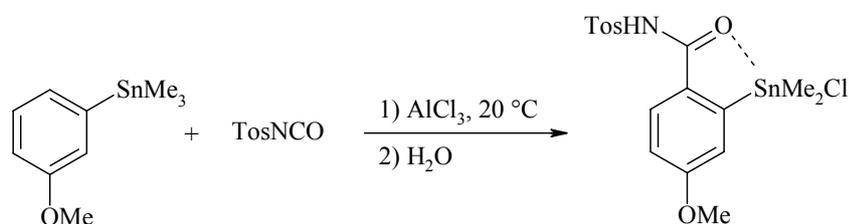
Schema 1.54



Statt einen 7-8-fachen Überschuss, wie in den Reaktionen mit nicht-stannylierten Arenen, benötigen die Reaktionen mit Arylstannanen keinen Überschuss des Arens und laufen zudem schon unter milderen Reaktionsbedingungen (Raumtemperatur) ab.

Eine Ausnahme dazu ist die Reaktion von *meta*-(Trimethylstannyl)anisol, bei der der dirigierende Effekt der Methoxygruppe stärker als der *ipso*-dirigierende Effekt der Stannylgruppe ist (Schema 1.55). Im Produkt wurde IR-spektroskopisch die Koordination des Amidsauerstoffatoms an das Zinnatom der benachbarten Stannylgruppe nachgewiesen.

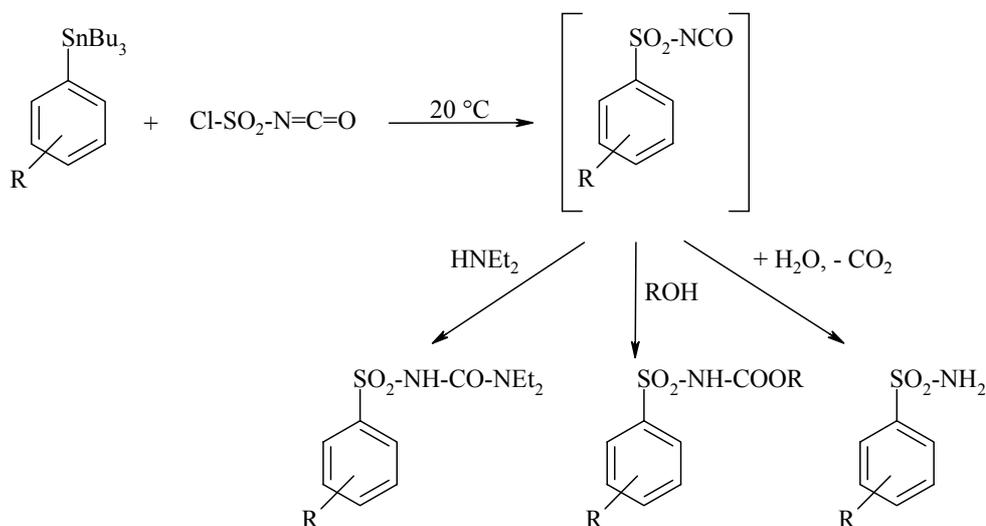
Schema 1.55



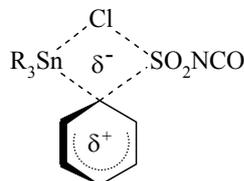
Chlorsulfonylisocyanate^[73]

In Reaktionen mit Chlorsulfonylisocyanaten greift chemoselektiv die Sulfonylgruppe den stannylierten Aromaten an. Dies führt zur Bildung von Arylsulfonylisocyanaten, die leicht in Folgereaktionen weiter funktionalisiert werden können (Schema 1.56).

Schema 1.56



Die bei der Reaktion beobachtete *ipso*-Substitution erklärten die Autoren mit der Bildung eines 4-gliedrigen Übergangszustandes unter Beteiligung des Elektrophils.

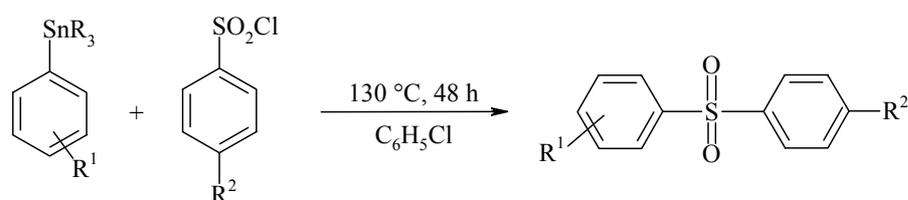


Sulfonylierungsreaktionen

Erste Berichte über die Sulfonylierung von Tetraphenylzinn mit Benzylsulfonylchlorid bei 200 °C stammen von Bost aus dem Jahre 1929.^[77] Im Rahmen seiner zahlreichen Studien zur Reaktivität von Arylsilanen und -stannanen führten Eaborn et al.^[23] auch Sulfodesilylierungs- bzw. destannylierungsreaktionen durch.

Die Reaktionen mit Arylsulfonylen^[75] lieferten unter milderen Reaktionsbedingungen (130 °C statt 200 °C, Verzicht auf den Lewis-Säure-Katalysator) in guten bis sehr guten Ausbeuten Diarylsulfone, wobei ausschließlich das *ipso*-Substitutionsprodukt identifiziert wurde (Schema 1.57).

Schema 1.57



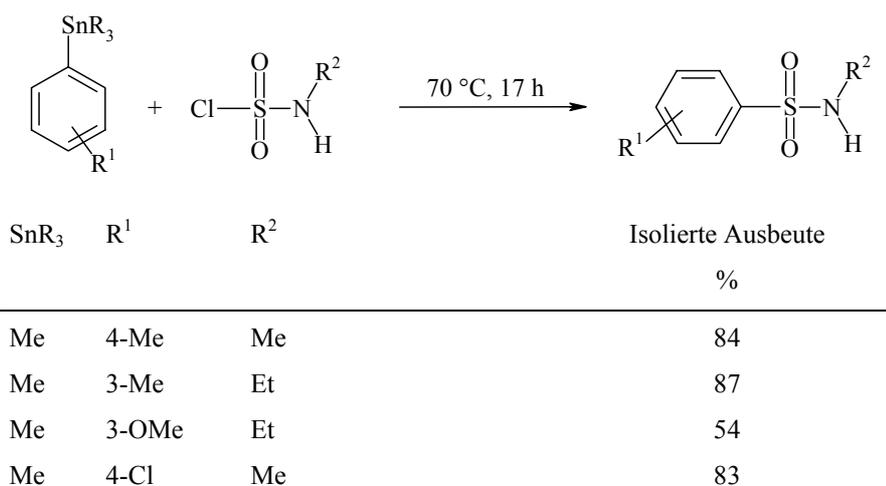
SnR ₃	R ¹	R ²	Isolierte Ausbeute %
SnMe ₃	2-Me	H	95
SnMe ₃	3-Me	H	62
SnBu ₃	4-Me	H	73
SnMe ₃	2-OMe	H	<1
SnMe ₃	3-OMe	H	53
SnMe ₃	4-OMe	H	58
SnMe ₃	4-Cl	H	42
SnBu ₃	3-OMe	Me	52
SnBu ₃	3-Me	Cl	66

Der dirigierende Effekt von Methyl-, Chlor- oder Methoxygruppen wird vollständig durch den *ipso*-dirigierenden Effekt der Stannylgruppe überdeckt. Die Autoren vermuteten die (Vor)-Koordination des Elektrophils an das Zinnatom.

Die Einführung der Sulfonylgruppe in *meta*-Position zu einem der oben genannten Substituenten ist daher leicht möglich. Die geringe Ausbeute für *ortho*-(Trimethylstannyl)anisol führten die Autoren auf sterische Effekte zurück.

(Trialkylstannyl)arene können auch zur Synthese von Sulfonamiden eingesetzt werden. Die exothermen Reaktionen von (Trialkylstannyl)arenen mit *N*-Alkylamidossulfonylchloriden benötigen keinen Lewis-Säure Katalysator und verlaufen wiederum streng unter *ipso*-Substitution (Schema 1.58).

Schema 1.58



1.1.7 Aufgabenstellung

Während die Nucleophilie von Allylsilanen und -stannanen in der Gruppe von H. Mayr schon ausgiebig untersucht wurde,^{[78], [79], [80], [81]} ist bisher nur wenig über den Einfluss von Silyl- und Stannylgruppen auf die Reaktivität von Aryl-, Alkynyl- und Vinylsilanen bekannt. Daher sollten Untersuchungen am Beispiel von Heteroarenen, Styrolen und Phenylacetylenen durchgeführt werden.

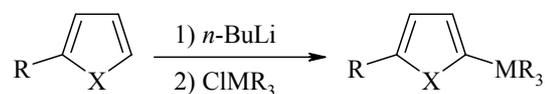
Heteroarene

Die in der Literatur an Arylsilanen diskutierte Beschleunigung der elektrophilen aromatischen Substitution sollte an Heteroarenen untersucht werden, indem die Reaktivitäten von silylierten/stannylierten und nicht-metallierten Heteroarenen miteinander verglichen werden. Als Referenzsysteme sollten hierzu die von Gotta^[82] durchgeführten Reaktivitätsstudien an nicht-metallierten Heteroarenen herangezogen werden.

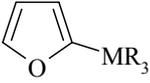
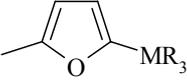
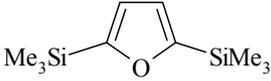
1.2 Nucleophilie silylierter und stannierter Heteroarene

1.2.1 Darstellung der Heteroarene

Die Synthese von silylierten und stannierten Heteroarenen erfolgte analog einer Vorschrift von Konstantinov.^[83] Hierzu wurden die Furane und Thiophene zunächst mit *n*-BuLi deprotoniert. Anschließend wurden die lithiierten Verbindungen mit einem Chlorsilan bzw. Chlorstannan umgesetzt (Tab. 1.3).

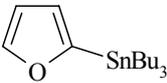
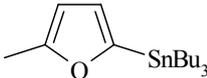
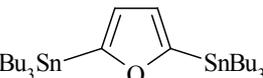
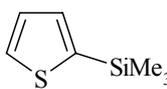
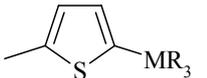
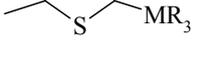
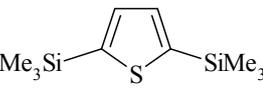
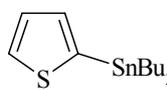
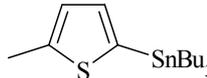
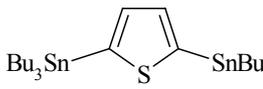


Tab. 1.3 Darstellung stannierter und silylierter Furane und Thiophene.

Nucleophil	MR ₃	Nr.	Solvens	Rkt. -zeit	Ausb. %	Ausb. % [Literatur]
	SiMe ₃	7	Handelspräparat		Fluka	
	SiEt ₃	8	Et ₂ O	2.5 h	54	82 [84]
	SiBu ₃	9	Et ₂ O	7.0 h	42	
	SiMe ₂ ^t Bu	10	Et ₂ O	3.0 d	36	52 [85]
	SiMe ₃	11	Et ₂ O	3.0 h	61	* [85]
	SiEt ₃	12	THF	4.0 h	44	* [86]
	SiMe ₂ ^t Bu	13	Et ₂ O	3.0 d	31	
	SiBu ₃	14	Et ₂ O	4.0 h	26	
		15	THF	2.5 h	12 ^a	11 [87]

* Keine Ausbeute in der Literatur angegeben; ^a In Gegenw. von 1 Äquiv. TMEDA.

Tab. 1.3 Fortsetzung.

Nucleophil	MR ₃	Nr.	Solvens	Rkt. -zeit	Ausb. %	Ausb. % [Literatur]
		16	Handelspräparat		Aldrich	
		17	THF	0.5 h	65 ^b	40 [88]
		18	Hexan	2.0 h	15 ^c	40 [89]
		19	Handelspräparat		Fluka	
	SiMe ₃	20	Et ₂ O	3.0 h	76	72 [83]
	SiMe ₂ tBu	21	Et ₂ O	2.5 h	61	22 [90]
		22	Et ₂ O	3.0 h	23	10 [87]
		23	Handelspräparat		Fluka	
		24	Et ₂ O	3.0 h	30	**
		25	Hex	2.0 h	15 ^c	* [91]

* Keine Ausbeute in der Literatur angegeben. ** Literatur-bekanntes Verbindung, Synthese jedoch nicht beschrieben; *b* In Gegenw. von 2 Äquiv. TMEDA, -78 °C; *c* In Gegenw. von 1 Äquiv. TMEDA, ClSnBu₃ wird bei Siedehitze zugegeben.

1.2.2 Präparative Umsetzungen

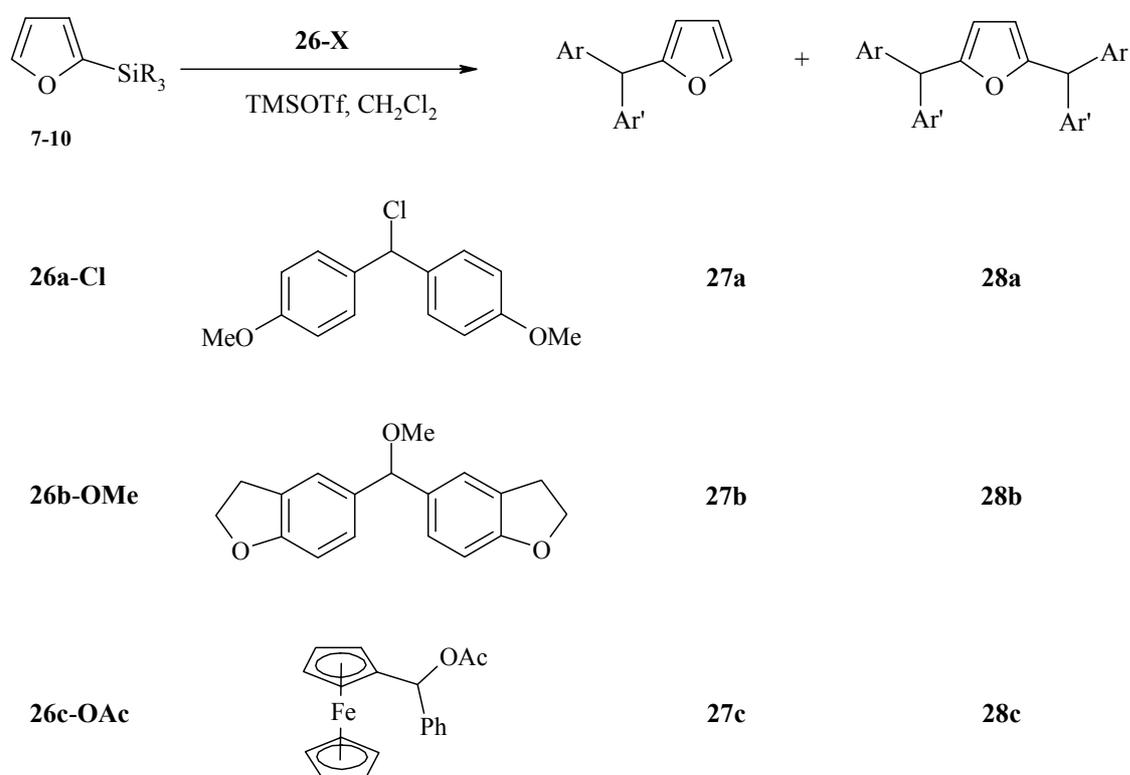
Vor der Bestimmung der Nucleophilie silylierter und stannylierter Heteroarene mittels kinetischer Experimente wurde die Frage der Angriffsposition, d. h. ob der Angriff an den unsubstituierten Kohlenstoff C-5 oder unter *ipso*-Substitution an C-2 verläuft, untersucht.

Dazu wurden zunächst Produktstudien der Reaktionen von silylierten und stannylierten Heteroarenen mit den Benzhydrylkationen **26a-d** durchgeführt.

Reaktionen mono-silylierter Furane

Die Umsetzungen der Furane **7-10** mit den Benzhydrylkationen **26** lieferten neben den Monosubstitutionsprodukten **27** auch die Disubstitutionsprodukte **28** (Schema 1.59). Die Kationen **26a-c** wurden *in situ* aus den Benzhydrylchloriden, -methylethern bzw. -acetaten mit katalytischen Mengen Lewis-Säure (TMSOTf) erzeugt.

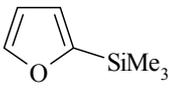
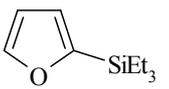
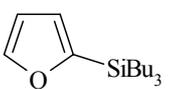
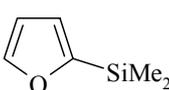
Schema 1.59



Die Bestimmung der Produktverhältnisse erfolgte aus den ¹H-NMR-Spektren der Rohprodukte, indem die Integralverhältnisse der charakteristischen Furansignale der Produkte miteinander verglichen wurden.

Die Ausbeuten, bezogen auf den eingesetzten Kationenvorläufer **26a-Cl**, **26b-OMe** und **26c-OAc**, wurden nach Zusatz eines internen Standards (Mesitylen) aus den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Rohprodukte bestimmt (s. S. 165). Hierbei wurde berücksichtigt, dass zur Bildung des Disubstitutionsproduktes **28** zwei Äquivalente des Kations **26** benötigt werden (Tab. 1.4).

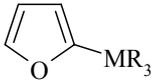
Tab. 1.4 Reaktionen silylierter Furane **7-10** mit den Benzhydrylkationen **26a-c** (CH_2Cl_2).

Nucleophil	R-X	Äquiv.		Rkt. -temp.	Produktverhältnisse ^b			Ausb. ^c %
		Nu	LS ^a		27	28	27/28	
 7	26a-Cl	1.3	0.15	0 °C	29	71	0.40	85
	26b-OMe	1.5	0.50	0 °C	43	57	0.75	73
	26c-OAc	1.5	0.15	r.t.	74	26	2.9	89
 8	26a-Cl	1.6	0.10	0 °C	26	74	0.35	99
	26b-OMe	1.6	0.10	r.t.	66	34	2.0	91
	26c-OAc	1.6	0.10	r.t.	80	20	4.0	72
 9	26a-Cl	1.5	0.10	r.t.	20	80	0.25	80
	26b-OMe	1.5	0.10	r.t.	64	36	1.8	99
	26c-OAc	1.5	0.10	r.t.	90	10	9.0	99
 10	26a-Cl	1.5	0.10	0 °C	31	69	0.45	84
	26b-OMe	1.5	0.10	r.t.	91	9	10	80
	26c-OAc	1.5	0.10	r.t.	91	9	10	72

^a LS = Lewis-Säure (TMSOTf); ^b Produktverhältnisse aus den $^1\text{H-NMR}$ -Integralen im Rohprodukt bestimmt; ^c Ausbeute nach Zusatz eines internen Standards (Mesitylen) aus dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Rohproduktes bestimmt, s. S. 165.

In Abhängigkeit von den eingesetzten Elektrophilen und Furanen wurden unterschiedliche Produktselektivitäten beobachtet. Das Verhältnis des Monosubstitutionsproduktes **27** zum Disubstitutionsprodukt **28** schwankt in den Reaktionen mit dem Bis-[4-(methoxyphenyl)methyl]-chlorid (**26a-Cl**) bei Variation des Silylrestes von 0.25 bis 0.45 (Tab. 1.5).

Tab. 1.5 Verhältnis von Mono-(**27**) zu Disubstitutionsprodukt (**28**) (Nu/R-X= 1.3-1.5).



R-X	SiMe ₃	SiEt ₃	SiBu ₃	SiMe ₂ ^t Bu
26a-Cl	0.40	0.35	0.25	0.45
26b-OMe	0.75	2.0	1.8	10
26c-OAc	2.9	4.0	9.0	10

Eine erhöhte Selektivität zu Gunsten des Monosubstitutionsproduktes **27** wird hingegen in Reaktionen der Benzhydrylderivate **26b-OMe** und **26c-OAc** beobachtet. Als Trend zeichnet sich hierbei ein Anstieg der Selektivität mit wachsendem sterischen Anspruch der Silylgruppe und sinkender Reaktivität der Carbenium-Ionen ab (Tab. 1.5).

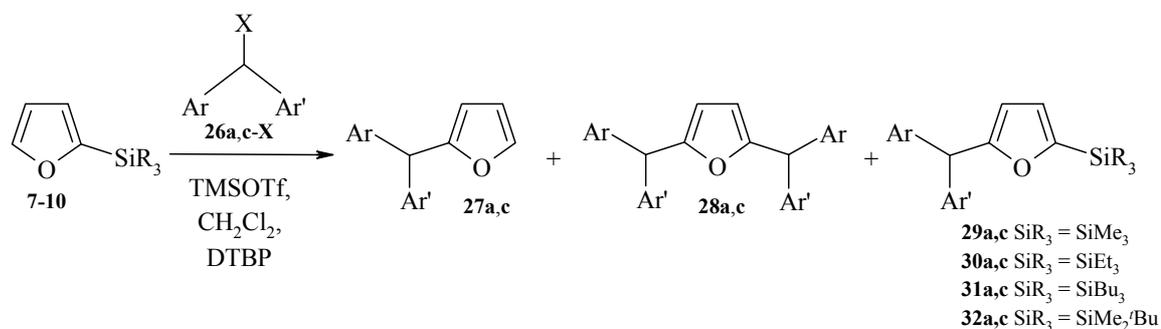
Reaktionen in Gegenwart von Protonenschwamm

In Gegenwart eines Protonenschwamms (2,6-Di-*tert*-butylpyridin, DTBP) wurde die *ipso*-Protodesilylierung der primär gebildeten Produkte unterbunden, so dass die Isolierung der silylierten Produkte (**29-32**, **37**) gelang (Tab. 1.6).

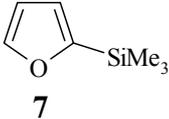
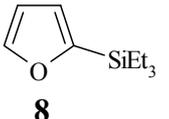
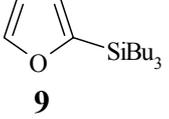
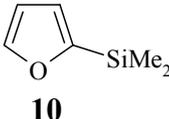
Aus den Produktverhältnissen geht hervor, dass die Effizienz des Polymer-gebundenen Protonenschwamms (Tab. 1.6, mit *f* gekennzeichnet) deutlich geringer ist als die des reinen DTBP. Die bei der Reaktion freigesetzten Protonen werden nur zum Teil durch den Polymer-gebundenen Protonenschwamm abgefangen, die Desilylierung zum Monosubstitutionsprodukt kann nicht vollständig unterbunden werden. Bei Verwendung von reinem DTBP hingegen werden die Monosubstitutionsprodukte **27** nicht mehr beobachtet (Tab. 1.6).

In Reaktionen von 2-(Trimethylsilyl)furan (**7**) mit **26a** und **26c** wird eine geringfügige Änderung der Produktselektivität beobachtet. Wie auch schon in Reaktionen, in denen kein Protonenschwamm zugegen war (Tab. 1.4), wird mit dem weniger reaktiven Ferrocenylphenylmethylkation (**26c**) ein geringerer Anteil an Disubstitutionsprodukt erhalten.

Mit wachsendem sterischen Anspruch der Silylgruppe sinkt der Anteil an Disubstitutionsprodukt **28** zu Gunsten der silylierten Monosubstitutionsprodukte **29-32**. In den Reaktionen des 2-(Dimethyl-*tert*-butylsilyl)furans (**10**) wird ausschließlich **32** erhalten.



Tab. 1.6 Umsetzungen von silylierten Heteroarenen **7-10** mit den Benzhydrylkationen **26a,c** in Gegenwart von Protonenschwamm (DTBP) (CH₂Cl₂).

Nucleophil	R-X	Äquivalente ^a			Produktverhältnisse ^c			Ausb. ^e %
		Nu	DTBP	LS ^b	27	28	SiR ₃ ^d	
 7	26a-Cl	1.5	3.0 ^f	0.9	10	23	67	29 ^g
	26a-Cl	24	2.0 ^f	0.9	16	10	74	76
	26a-Cl	1.5	2.0	0.9		7	93	57 ^h
	26c-OAc	1.5	2.0	0.9		3	97	66 ⁱ
 8	26a-Cl	1.5	2.0	0.9		1	99	72
	26c-OAc	1.5	2.0 ^f	1.6	16	44	40	61
	26c-OAc	1.5	2.0	0.9		1	99	77
 9	26c-OAc	1.5	2.0 ^f	1.6	18	31	51	55
	26c-OAc	1.5	2.0	0.9		1	99	63
 10	26a-Cl	1.5	2.0	0.9			100	64
	26c-OAc	1.5	2.0	0.9			100	73

^a Äquivalente bezieht sich auf die eingesetzten Äquivalente Kationenvorläufer R-X; ^b LS = Lewis-Säure (TMSOTf); ^c Produktverhältnisse aus den ¹H-NMR-Integralen des Rohproduktes bestimmt, s. S. 165; ^d Silyliertes Monosubstitutionsprodukt **29-32**; ^e Ausbeute nach Zusatz eines internen Standards (Mesitylen) aus dem ¹H-NMR-Spektrum des Rohproduktes bestimmt; ^f Polymer-gebundenes DTBP; ^g Isolierte Ausbeute; ^h 39 % Hydrolyseprodukt (Alkohol **26a-OH**) des Kationenvorläufers **26a-Cl** enthalten; ⁱ 21 % Hydrolyseprodukt (Alkohol **26c-OH**) des Kationenvorläufers **26c-OAc** enthalten.

Die Produktidentifikation der silylierten Produkte **29-32** erfolgte unter anderem NMR-spektroskopisch. Charakteristisch für die Verbindungen sind neben den Signalen der Silylgruppen auch die beiden Dubletts der Furanprotonen bei $\delta = 5.82-6.52$ (Abb. 1.1).

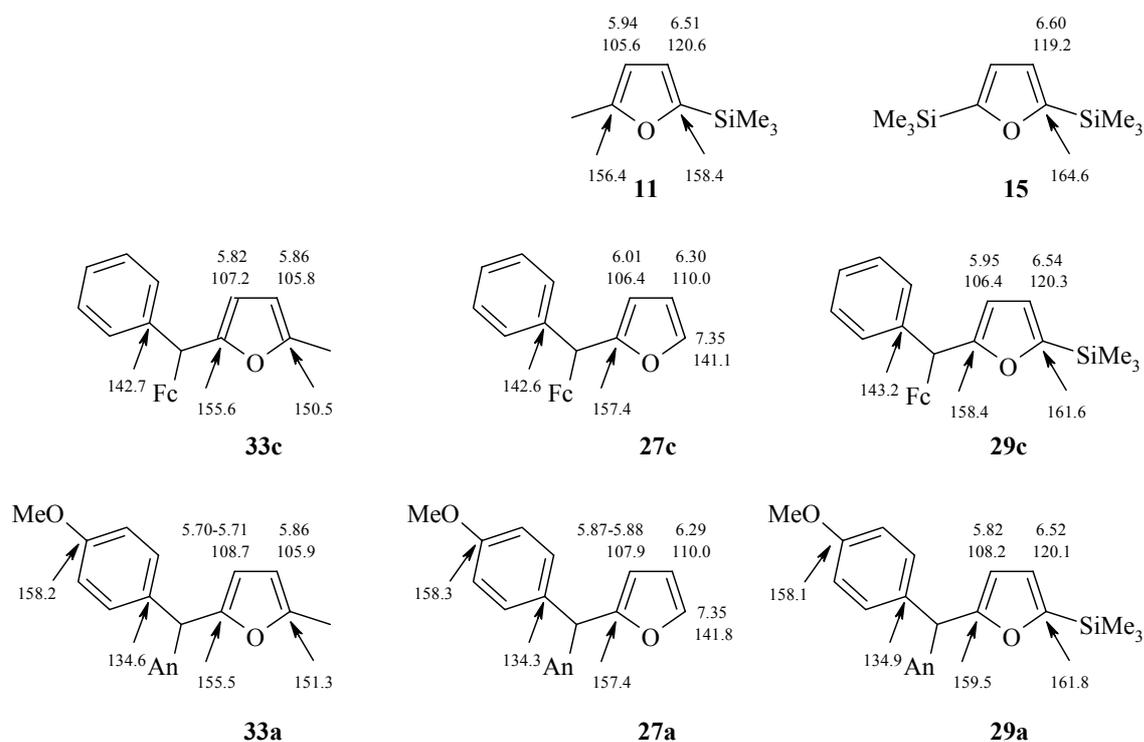
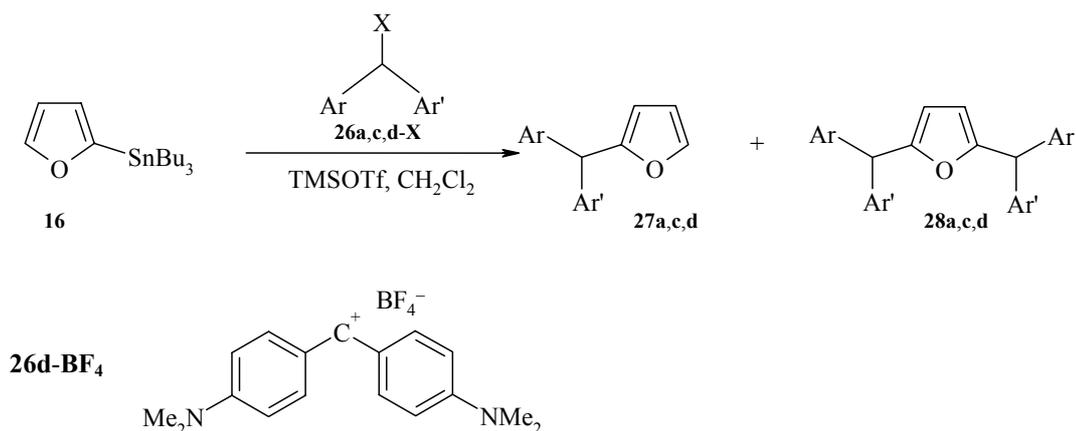


Abb. 1.1 Chemische Verschiebungen im ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum der substituierten Furane **11**, **15**, **27**, **29** und **33**.

Reaktionen von 2-(Tributylstannyl)furan (**16**)

Auch bei Verwendung von nur 1.4 oder 1.5 Äquivalenten 2-(Tributylstannyl)furan (**16**) bezogen auf die Benzhydridylderivate **26a-Cl** oder **26c-OAc** entsteht das Monosubstitutionsprodukt **27** als Hauptprodukt. Ein höherer Überschuss an Nucleophil (5 Äquivalente) und eine Temperatursenkung ($-70\text{ }^\circ\text{C}$) führte bei der Reaktion von **16** mit **26a** zu einer deutlichen Selektivitätssteigerung. Neben dem Monosubstitutionsprodukt **27a** wurde nur noch ein sehr geringer Anteil an Disubstitutionsprodukt (**27a/28a** = 95:5) identifiziert. Entsprechend entsteht bevorzugt das Monosubstitutionsprodukt **27d**, wenn 10 Äquivalente **16** bezogen auf **26d-BF₄** eingesetzt werden (Tab. 1.7).



Tab. 1.7 Umsetzungen von 2-(Tributylstannyl)furan (**16**) mit den Benzhydrylkationen **26a,c,d** (CH_2Cl_2).

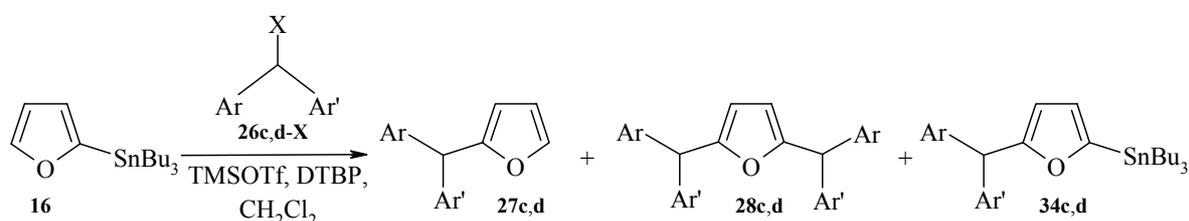
Nucleophil	R-X	Äquiv.		Rkt.- temp.	Produktverhältnisse ^b			Ausb. ^c %
		Nu	LS ^a		27	28	27/28	
	26a-Cl	1.4	0.10	0 °C	65	35	1.9	75
	26a-Cl	5.0	0.10	-70 °C	95	5	19	84
	26c-OAc	1.5	0.15	-78 °C	83	17	4.9	86
16	26d-BF₄	1.5	-- ^d	r.t.	15	85	0.18	75
	26d-BF₄	10	-- ^d	r.t.	85	15	5.7	87

^a LS = Lewis-Säure (TMSOTf); ^b Produktverhältnisse aus den ¹H-NMR-Integralen im Rohprodukt bestimmt; ^c Ausbeute nach Zusatz eines internen Standards (Mesitylen) aus dem ¹H-NMR-Spektrum des Rohproduktes bestimmt, s. S.165; ^d Einsatz des Salzes **26d-BF₄**.

Reaktionen in Gegenwart von Protonenschwamm

In Reaktionen von 2-(Tributylstannyl)furan (**16**) mit **26** wurde in Gegenwart von Protonenschwamm (DTBP) analog den Reaktionen mit den 2-(Trialkylsilyl)furanen **7-10** neben dem Mono- **27** und Disubstitutionsprodukt **28** auch das stannylierte Produkt **34** erhalten (Schema 1.60).

Schema 1.60



Der maximale Anteil des stannylierten Monosubstitutionsproduktes **34** betrug unabhängig von den Reaktionsbedingungen 42 % (Tab. 1.8).

Tab. 1.8 Umsetzungen von 2-(Tributylstannyl)furan (**16**) mit den Benzhydrylkationen **26c,d** in Gegenwart von Protonenschwamm (DTBP) bzw. hohem Überschuss an Nucleophil (CH_2Cl_2).

Nucleophil	R-X	Äquivalente ^a			Reaktions-		Verhältnisse ^c			Ausb. % ^d
		LS ^b	Nu	DTBP	zeit/h	T/°C	27	28	34	
 16	26c-OAc	0.9	2.7	1.5 ^e	0.5	-40	69	8	23	53
	26c-OAc	0.9	1.5 ^f	1.5	0.3	-30	72	8	20	64
	26c-OAc	0.9	3.0 ^g	2.0	0.12	-30	84	3	13	n. b. ^h
	26c-OAc	0.9	2.0	2.0	3.5	-78	59	21	20	89
	26c-OAc	0.9	2.0	2.0	9.0	-78	77	23		92
	26c-OAc	0.1	8.0	---	0.5	-78	58	9	33	n. b.
	26c-OAc	0.1	30 ^g	---	0.05	-78	56	2	42	n. b.
	26d-BF₄	--- ⁱ	3.0 ^f	3.0	313	r.t.	67	33		89

^a Äquivalente bezieht sich auf die eingesetzten Äquivalente Kationenvorläufer R-X; ^b LS = Lewis-Säure (TMSOTf); ^c Produktverhältnisse aus den ¹H-NMR-Integralen im Rohprodukt bestimmt; ^d Ausbeute nach Zusatz eines internen Standards (Mesitylen) aus dem ¹H-NMR-Spektrum des Rohproduktes bestimmt, s. S. 165; ^e Polymer-gebundenes DTBP; ^f Neutralwaschen der Reaktionslösung mit ges. NaHCO₃-Lsg.; ^g Einengen der Reaktionslösung ohne wässrige Aufarbeitung (Hydrolyse); ^h n. b. = nicht bestimmt. ⁱ Einsatz des Salzes **26d-BF₄**.

Reaktionszeit

Wurde für die Reaktion von 2-(Tributylstannyl)furan (**16**) mit **26c** bzw. **26d** eine zu lange Reaktionszeit von 9 h bzw. 13 d gewählt, so konnte nach wässriger Aufarbeitung kein stannyliertes Monosubstitutionsprodukt **34** im Produktgemisch identifiziert werden. Dies deutet auf die Zersetzung dieser Verbindungen in Lösung hin.

Aufarbeitung

Das Neutralwaschen der Reaktionslösung mit ges. NaHCO₃-Lösung bzw. das Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum ohne vorhergehende Hydrolyse erhöhten den Anteil an stannyliertem Produkt nicht (Tab. 1.8, Eintrag 3 und 7). Die Destannylierung während der wässrigen Aufarbeitung erscheint daher unwahrscheinlich.

Protonenschwamm

Die Wahl von Polymer-gebundenem oder reinem DTBP beeinflusst das Produktverhältnis nicht (Tab. 1.8, Eintrag 1 und 2). In Reaktionen, in denen auf DTBP verzichtet wurde und statt dessen ein hoher Nucleophilüberschuss (8 und 30 Äquiv.) als indirekter Protonenschwamm zum Einsatz kam, wurden die höchsten Anteile an stannyliertem Monosubstitutionsprodukt **34** erhalten (Tab. 1.8, Eintrag 6 und 7). Dies deutet darauf hin, dass die eingesetzte Menge an DTBP entweder zu gering ist oder die Abfangreaktion der Protonen durch das DTBP langsamer ist als die Protodestannylierung. Letzteres erscheint jedoch unwahrscheinlich.

Die Produktidentifizierung erfolgte analog der Strukturaufklärung der silylierten Produkte mittels NMR- und massenspektroskopischer Untersuchungen, wobei die chemischen Verschiebungen der stannylierten mit denen der silylierten Produkte verglichen wurden (Abb. 1.2).

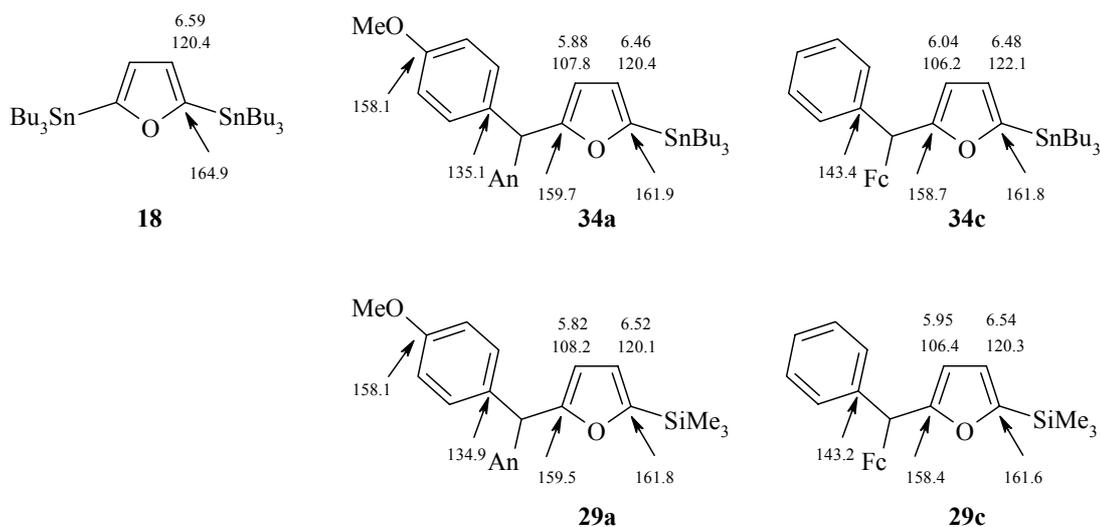
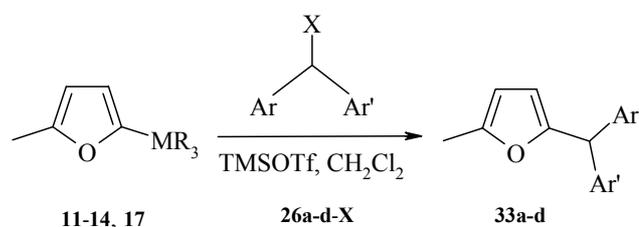


Abb. 1.2 Chemische Verschiebungen im ¹H- und ¹³C-NMR-Spektrum der substituierten Furane **18**, **29** und **34**.

Reaktionen silylierter und stannierter Methylfurane

Die Umsetzungen der silylierten Methylfurane **11-14**, sowie von 2-Methyl-5-(tributylstannyl)furan (**17**) mit den Benzhydrylkationen **26a-d** führten in guten bis sehr guten Ausbeuten zu den erwarteten *ipso*-Substitutionsprodukten **33a-d** (Tab. 1.9).



Tab. 1.9 Umsetzungen der silylierten und stannierten Methylfurane **11-14** und **17** mit den Benzhydrylkationen **26a-d** (CH_2Cl_2).

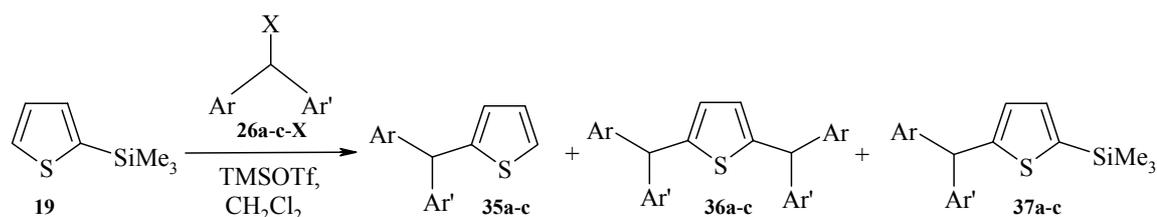
Nucleophil	R-X	Äquiv.		Reaktionszeit	Reaktions-temp.	Produkt	Ausb. % ^b
		Nu	LS ^a				
 11	26a-Cl	1.5	0.1	1.5 h	0 °C	33a	43 ^c
	26b-OMe	1.5	0.1	3.0 h	r.t.	33b	99
	26c-OAc	1.6	0.1	4.5 h	r.t.	33c	79
 12	26a-Cl	1.5	0.1	2.0 h	0 °C	33a	91
	26b-OMe	1.5	0.1	3.0 h	r.t.	33b	93
	26c-OAc	1.5	0.1	19 h	r.t.	33c	66
 13	26a-Cl	1.5	0.1	2.0 h	0 °C	33a	80
	26b-OMe	1.5	0.1	3.0 h	r.t.	33b	77
	26c-OAc	1.5	0.1	19 h	r.t.	33c	77
 14	26a-Cl	1.5	0.1	19 h	r.t.	33a	80
	26b-OMe	1.5	0.1	19 h	r.t.	33b	99
	26c-OAc	1.5	0.1	19 h	r.t.	33c	81
 17	26c-OAc	1.5	0.1	1.0 h	-78 °C	33c	85
	26d-BF₄	1.4	--- ^d	6.0 d	r.t.	33d	67

^a LS = Lewis-Säure (TMSOTf); ^b Ausbeute nach Zusatz eines internen Standards (Mesitylen) aus dem ¹H-NMR-Spektrum des Rohproduktes bestimmt, s. S. 165; ^c Isolierte Ausbeute. ^d Einsatz des Salzes **26d-BF₄**.

Reaktionen mit Thiophenen

In den Trimethylsilyltriflat-katalysierten Reaktionen von 2-(Trimethylsilyl)thiophen (**19**) mit den Benzhydrylderivaten **26a-Cl** und **26b-OMe** wurden ausschließlich die Disubstitutionsprodukte **36a** und **36b** erhalten, während hingegen in Gegenwart des weniger aktiven Polymer-gebundenen Protonenschwamms die Reaktion mit **26a** ausschließlich das silylierte Monosubstitutionsprodukt **37a** lieferte.

Bei der Umsetzung mit **26c** wurde auch in Abwesenheit eines Protonenschwamms 2-(Ferrocenylphenylmethyl)-5-(trimethylsilyl)thiophen (**37c**) als einziges Produkt erhalten (Tab. 1.10). Diese Verbindung kann nur durch Angriff des Benzhydrylkations **26c** auf den unsubstituierten Kohlenstoff C-5 entstanden sein und lieferte somit einen wichtigen Beweis für den angenommenen Mechanismus der elektrophilen Substitution an silylierten Heteroarenen.



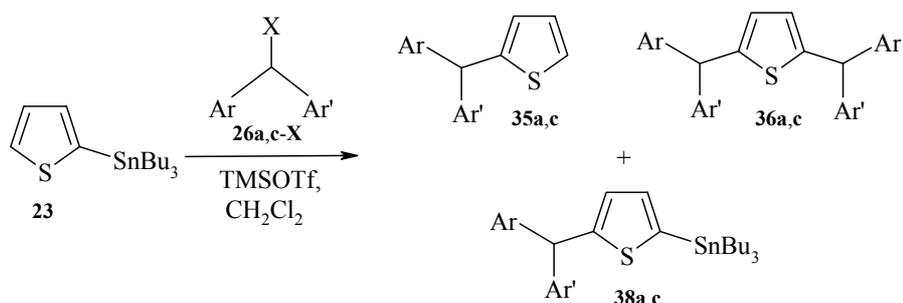
Tab. 1.10 Umsetzungen von 2-(Trimethylsilyl)thiophen (**19**) mit den Benzhydrylkationen **26a-c** (CH_2Cl_2).

Nucleophil	R-X	Äquivalente			Reaktionszeit	Reaktions-temp.	Produktverh. ^b			Ausb. % ^c
		LS ^a	Nu	DTBP			35	36	37	
	26a-Cl	1.8	1.5	---	19 h	r.t.	100		58 ^d	
	26a-Cl	1.6	2.5	3.0 ^e		r.t.		100	56 ^d	
	26b-OMe	0.1	1.5	---	54 h	r.t.	100		64	
19	26c-OAc	0.1	1.5	---	24 h	r.t.		100	77	

^a LS = Lewis-Säure (TMSOTf); ^b Produktverhältnisse aus den ¹H-NMR-Integralen im Rohprodukt bestimmt; ^c Ausbeute nach Zusatz eines internen Standards (Mesitylen) aus dem ¹H-NMR-Spektrum des Rohproduktes bestimmt, s. S. 165; ^d Isolierte Ausbeute; ^e Polymer-gebundenes DTBP.

Die Reaktionen des reaktiveren 2-(Tributylstannyl)thiophens (**23**) mit den Benzhydrylkationen **26a,c** führten zur bevorzugten Bildung der Monosubstitutionsprodukte **35a,c** (Tab. 1.11).

Analog den Reaktionen von 2-(Tributylstannyl)furan (**16**) mit Benzhydrylkationen konnten in Gegenwart eines Protonenschwamms (DTBP) oder hohen Überschusses an Nucleophil, die stannylierten Produkte **38a,c** erhalten werden, wobei die höchsten Anteile an stannyliertem Produkt **38** bei hohem Nucleophilüberschuss auftraten.



Tab. 1.11 Umsetzungen von 2-(Tributylstannyl)thiophen (**23**) mit den Benzhydrylkationen **26a,c** (CH_2Cl_2).

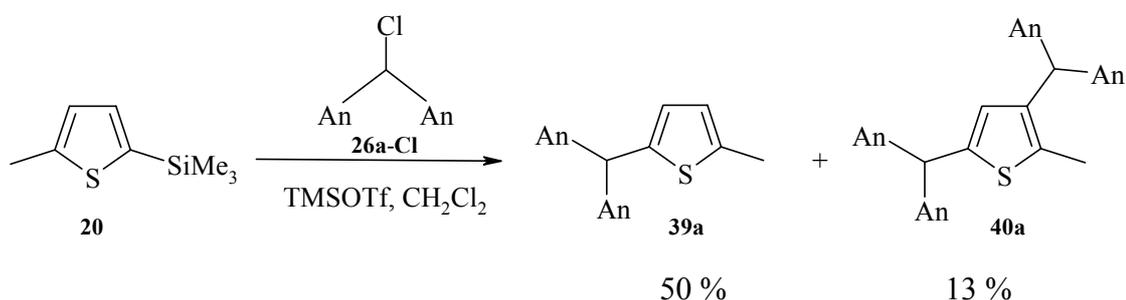
Nucleophil	R-X	Äquivalente			Reaktionszeit/h	Reaktions-temp.	Produktverh. ^b			Ausb. % ^c
		LS ^a	Nu	DTBP			35	36	38	
	26a-Cl	0.1	1.5	---	4.0	0 °C	60	40		99
	26c-OAc	0.1	1.5	---	19	r.t.	74	26		80
	26a-Cl	0.1	30	---	0.7	0 °C	50	4	46	33
23	26a-Cl	0.9	2.5	1.5	3.5	0 °C	43	23	34	97
	26c-OAc	0.9	2.8	1.5 ^d	18	r.t.	61	9	30	45

^a LS = Lewis-Säure (TMSOTf); ^b Produktverhältnisse aus den ¹H-NMR-Integralen im Rohprodukt bestimmt; ^c Ausbeute nach Zusatz eines internen Standards (Mesitylen) aus dem ¹H-NMR-Spektrum des Rohproduktes bestimmt, s. S. 165; ^d Polymer-gebundener Protonenschwamm (DTBP).

Reaktionen von 2-Methyl-5-(trimethylsilyl)thiophen

Die Reaktion von 2-Methyl-5-(trimethylsilyl)thiophen (**20**) mit **26a** lieferte neben dem erwarteten Monosubstitutionsprodukt **39a** auch das in Position 2 und 4 disubstituierte Produkt **40a** (Schema 1.61).

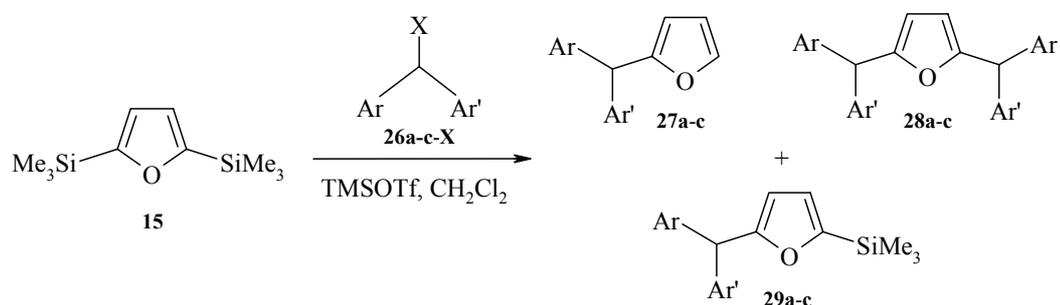
Schema 1.61



Die Struktur von **40a** wurde in 2D-NMR-Experimenten (HETCOR) sowie durch Massenspektroskopie bestätigt.

Reaktionen bis-silylierter Heteroarene

Die Reaktionen des 2,5-Bis(trimethylsilyl)furans **15** mit **26** führten zu Gemischen aus den Mono- **27** und Disubstitutionsprodukten **28** sowie den metallierten Monosubstitutionsprodukten **29a-c** (Tab. 1.12).



Tab. 1.12 Umsetzungen von 2,5-Bis(trimethylsilyl)furan (**15**) mit den Benzhydrylkationen **26a-c** (CH₂Cl₂).

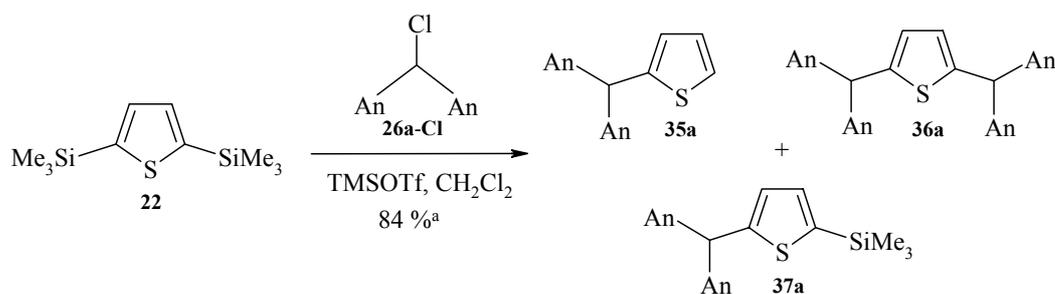
Nucleophil	R-X	Äquivalente			Produktverhältnisse ^b			Ausb. % ^c
		LS ^a	Nu	DTBP	27	28	29	
 15	26a-Cl	0.1	2.0		16	32	53	76
	26b-OMe	0.1	2.0		34	44	22	79
	26b-OMe	0.9	1.5	2.5 ^d		44	56	93
	26c-OAc	0.1	2.0		24	23	53	75
	26c-OAc	0.9	1.5	1.5 ^d		23	77	55

^a LS = Lewis-Säure (TMSOTf); ^b Produktverhältnisse aus den ¹H-NMR-Integralen im Rohprodukt bestimmt; ^c Ausbeute nach Zusatz eines internen Standards (Mesitylen) aus dem ¹H-NMR-Spektrum des Rohproduktes bestimmt, s. S. 165; ^d Neutralwaschen der Reaktionslösung mit ges. NaHCO₃-Lsg.

In Gegenwart eines Protonenschwamms (DTBP) hingegen trat das Monosubstitutionsprodukt **27** nicht auf. Die Produktanteile für das silylierte Produkt **29** entsprachen der Summe des Monosubstitutionsproduktes **27** und des silylierten Monosubstitutionsproduktes **29** in Reaktionen, bei denen kein Protonenschwamm zugesetzt wurde. Der Anteil an Disubstitutionsprodukten **28** blieb unabhängig vom Einsatz des Protonenschwamms konstant. Dies deutet darauf hin, dass die Monosubstitutionsprodukte **27** erst während der Aufarbeitung durch Protodesilylierung aus den silylierten Monosubstitutionsprodukten **29** gebildet wurden.

In Reaktionen des bis-silylierten Thiophens **22** mit **26a** wurde eine ähnliche Produktverteilung (**35a** : **36a** : **37a** / 35 : 44 : 21) beobachtet (Schema 1.62).

Schema 1.62

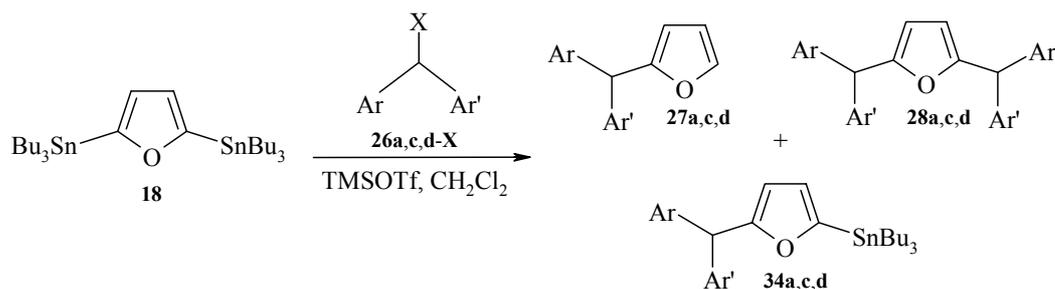


^a Ausbeute nach Zusatz eines internen Standards (Mesitylen) aus dem ¹H-NMR-Spektrum des Rohproduktes bestimmt, s. S. 165.

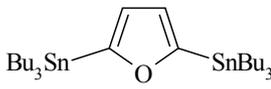
Reaktionen bis-stannylierter Furane und Thiophene

Der Anteil an stannylierten Monosubstitutionsprodukten **34a,c** ist in den Reaktionen von 2,5-Bis(tributylstannyl)furan (**18**), in denen es im Überschuss eingesetzt wurde, mit etwa 90 % deutlich höher als der Anteil der silylierten Monosubstitutionsprodukte **29** und **37** in den Reaktionen der Silane **15** und **22** (Schema 1.63, Tab. 1.13).

Schema 1.63



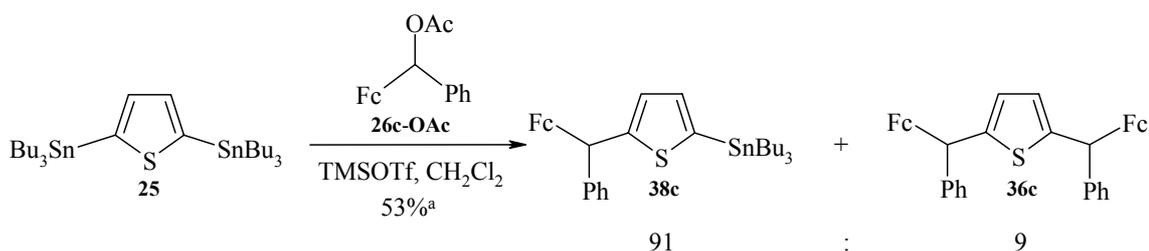
Tab. 1.13 Umsetzungen des 2,5-Bis(tributylstannyl)furans (**18**) mit den Benzhydrylkationen **26a,c,d** (CH₂Cl₂).

Nucleophil	R-X	Äquiv.		Produktverhältnisse ^b			Ausb. ^c
		Nu	LS ^a	27	28	34	%
 18	26a-Cl	1.0	0.1	11	75	14	80
	26a-Cl	2.0	0.1		10	90	47
	26c-OAc	1.5	0.1	11		89	80
	26d-BF₄	1.5	--- ^d	59	41		86

a LS = Lewis-Säure (TMSOTf); *b* Produktverhältnisse aus den ¹H-NMR-Integralen im Rohprodukt bestimmt; *c* Ausbeute nach Zusatz eines internen Standards (Mesitylen) aus dem ¹H-NMR-Spektrum des Rohproduktes bestimmt, s. S. 165; *d* Einsatz des Salzes **26d-BF₄**.

In Reaktionen von **18** mit **26d-BF₄** wurde das stannylierte Produkt **34d** nicht beobachtet. Dies kann zum einen auf über das Kation eingeschleppte Protonen zurückgeführt werden. Alternativ ist die Zersetzung von **18** während der langen Reaktionszeit möglich.

Bei der Reaktion des 2,5-Bis(tributylstannyl)thiophens (**25**) mit **26** wird das stannylierte Monosubstitutionsprodukt **38c** als Hauptprodukt erhalten. Daneben können geringe Mengen an Disubstitutionsprodukt **36c** im ¹H-NMR-Spektrum des Rohproduktes identifiziert werden (Schema 1.64).

Schema 1.64

a Ausbeute nach Zusatz eines internen Standards (Mesitylen) aus dem ¹H-NMR-Spektrum des Rohproduktes bestimmt, s. S. 165.

Tab. 1.14 Produkte der Reaktionen von Bis-[(4-methoxyphenyl)methyl]-triflat (**26a-OTf**) mit Furan (**41**) (CH₂Cl₂).

Nucleophil	R-Cl	Äquiv. Nu	Reaktions-		Produktverh. ^a		Ausb. % ^b
			zeit	temp.	27	28	
 41	26a-Cl	3.0	d	d	9	91	68 ^c
	26a-Cl	10	d	d	33	67	70 ^c
	26a-Cl	15	d	d	67	33	81 ^c
	26a-Cl	30	1.25 h	-20 °C	66	34	67 ^c
	26a-Cl	50	0.3 h	-20 °C	60	40	57
	26a-Cl	90	0.5 h	-20 °C	63	37	71

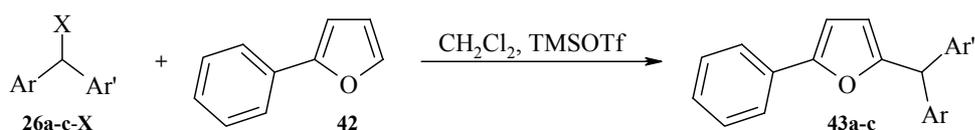
^a Produktverhältnisse aus den Integralverhältnissen im ¹H-NMR-Spektrum des Rohproduktes bestimmt; ^b Ausbeute nach Zusatz eines internen Standards (Mesitylen) aus dem ¹H-NMR-Spektrum des Rohproduktes bestimmt, s. S. 165; ^c Lit.^[82]; ^d keine Reaktionsbedingungen in Lit.^[82] angegeben.

Die Reaktion von **26a** mit 1.5 Äquiv. Furan (**41**) lieferte das Disubstitutionsprodukt **28a** als Hauptprodukt. Die Erhöhung der Nucleophilkonzentration verschob das Produktverhältnis zu Gunsten des Monosubstitutionsproduktes **27**, doch blieb erstaunlicherweise das Verhältnis **27a/28a** annähernd bei 6:4, während der Furan-Überschuss von 15 auf 90 Äquiv. gesteigert wurde.

1.2.4 Reaktivität von 2-Phenylfuran

Um den Einfluss eines Phenylsubstituenten auf die Reaktivität von Furan abschätzen zu können, sollte die Reaktivität von 2-Phenylfuran (**42**) bestimmt werden. Hierzu sollten die Reaktionen von 2-Phenylfuran (**42**) mit den Benzhydrylkationen **26a-c** präparativ und kinetisch untersucht werden (Schema 1.66).

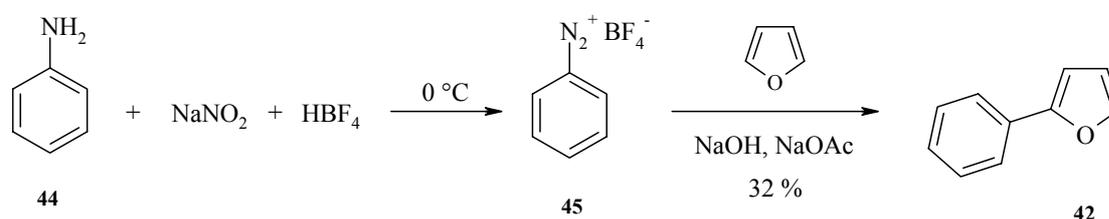
Schema 1.66



Darstellung von Phenylfuran

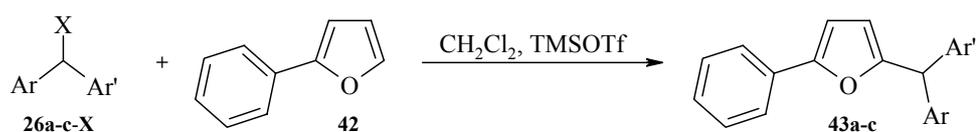
2-Phenylfuran (**42**) ist in einer einstufigen Synthese ausgehend von Benzoldiazonium-tetrafluorborat (**45**) zugänglich, welches durch Diazotierung von Anilin (**44**) mit Natriumnitrit synthetisiert wird.^[92] Die anschließende Behandlung von **45** mit Natriumhydroxid/Natriumacetat in Gegenwart von Furan liefert 2-Phenylfuran (**42**) in 32 % Ausbeute (Schema 1.67).^[93]

Schema 1.67



Die Reaktivität von Phenylfuran (**42**) wurde aus den Geschwindigkeitskonstanten der Reaktionen mit den Benzhydrylkationen **26a-c** abgeleitet. Die Durchführung dieser Reaktionen im präparativen Maßstab lieferten die disubstituierten Furane **43a-c** in 57-89 % Ausbeute (Schema 1.68).

Schema 1.68



26a-Cl

43a 69 %

26b-OMe

43b 89 %^a

26c-OAc

43c 57 %

^a Ausbeute nach Zusatz eines internen Standards (Mesitylen) aus dem ¹H-NMR-Spektrum des Rohproduktes bestimmt s. S. 165.

1.2.5 Kinetische Untersuchungen

1.2.5.1 Durchführung der Messungen

Während der Reaktion von Benzhydrylkationen mit Heteroarenen tritt die nahezu vollständige Entfärbung der gelben bzw. roten Carbokationenlösungen ein. Daher ist die photometrische Verfolgung der Reaktionen möglich. Die Ermittlung der Geschwindigkeitskonstanten erfolgte mittels des von Schneider^[94] entwickelten photometrischen Verfahrens. Dieses beruht auf der Beobachtung der Absorptionsabnahme einer Komponente (Elektrophil) im Verlauf der Reaktion mit einer zweiten Komponente (Nucleophil). Die Beobachtung erfolgt in einem bestimmten Wellenlängenbereich, der durch Einsatz entsprechender Filter in der Messapparatur festgelegt wird.

Zur Bestimmung der **Absorptions-Konzentrationsabhängigkeit** wurde eine **Eichkurve** aufgenommen. Hierzu wurde im temperierten, mit Dichlormethan gefüllten Kolben die Lewis-Säure (TMSOTf) vorgelegt und anschließend in 4-8 Schritten der Kationenvorläufer mittels einer Mikroliterspritze zudosiert. Der Anstieg der Absorption wurde in einer Eichkurve festgehalten (Abb. 1.3).

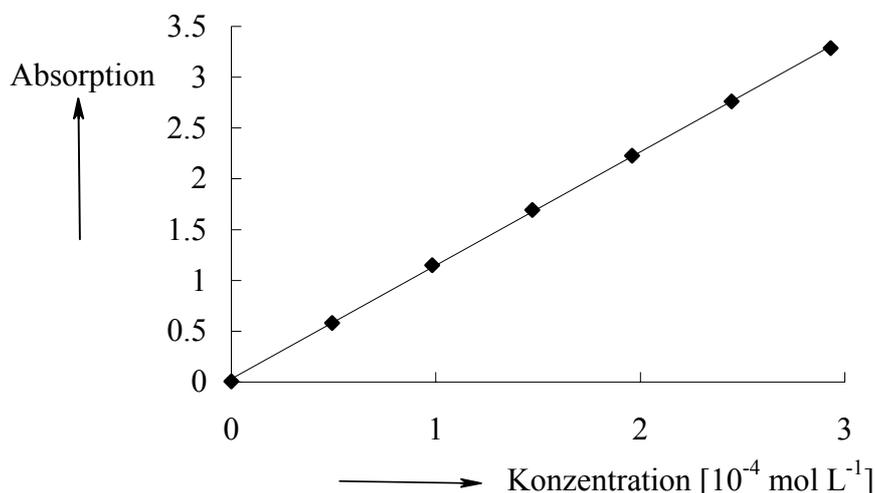


Abb. 1.3 Ionisation des Kationenvorläufers **26c** mit TMSOTf (CH_2Cl_2 , 20°C).

Anschließend wurde das Nucleophil mit einer Mikroliterspritze zugegeben und die Absorptionsänderung in Abhängigkeit von der Zeit mit einem Computer verfolgt (Abb. 1.4).

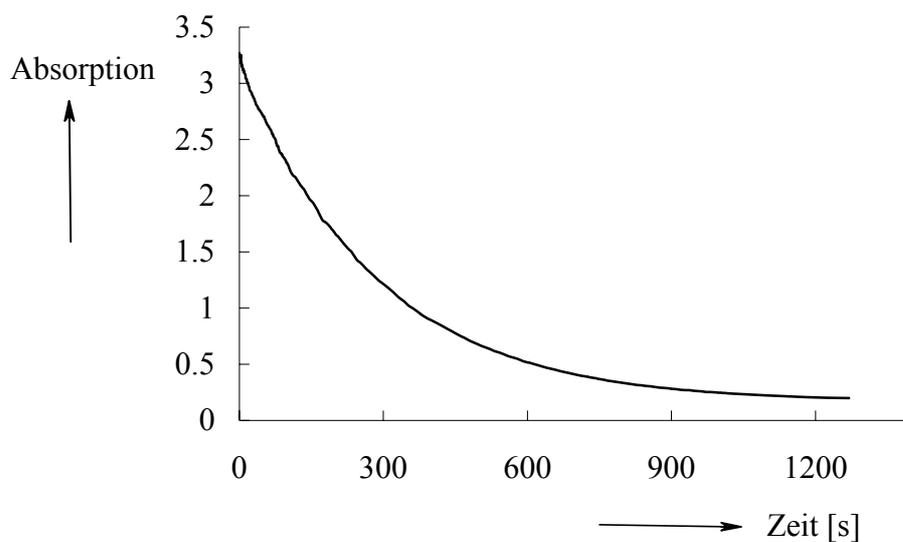


Abb. 1.4 Messkurve der Reaktion von **26c-OTf** mit **8** (CH_2Cl_2 , $20\text{ }^\circ\text{C}$).

Die Verknüpfung der Eich- mit der Messkurve liefert die zur Auswertung benötigte **Konzentrations-Zeit-Beziehung** (Abb. 1.5).

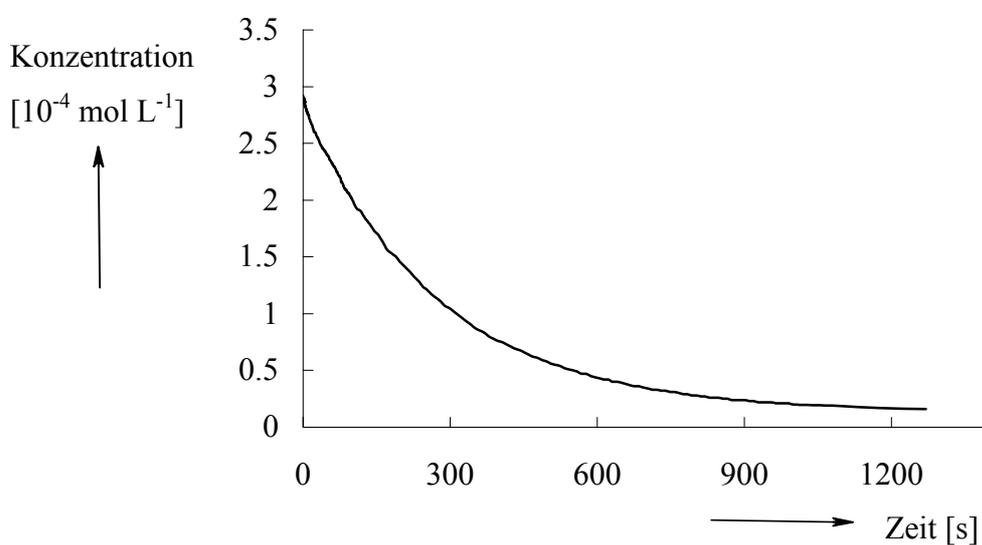


Abb. 1.5 Zeitliche Abnahme der Konzentration von **26c-OTf** nach Zugabe von **8** (CH_2Cl_2 , $20\text{ }^\circ\text{C}$).

1.2.5.2 Auswertung

Die kinetischen Untersuchungen zeigen, dass die Reaktionen der Benzhydrylkationen **26a-g** mit silylierten und stannylierten π -Systemen einem Geschwindigkeitsgesetz 2. Ordnung folgen (Gleichung 1.1). Bezüglich der beiden Komponenten der Reaktion, d. h. des Kations (R^+) und des Heteroarens (Nu) ist die Reaktion jeweils erster Ordnung.

$$-\frac{d[R^+]}{dt} = k_2 [R^+][Nu] \quad (1.1)$$

Die Absorption nahm auf einen Wert $\leq 5\%$ der Anfangsabsorption ab, daher war die Berücksichtigung des "Endwertes" durch die Absorption der gebildeten Produkte nicht notwendig. Zur Auswertung der Experimente wurde das im folgenden beschriebene Auswertungsprogramm verwendet.

Die Integration der Differentialgleichung für ein Geschwindigkeitsgesetz 2. Ordnung (Gleichung 1.1) liefert Gleichung 1.2:

$$k_2 t = \frac{1}{[Nu]_0 - [R^+]_0} \ln \left[\frac{[R^+]_0 \left([Nu]_0 - [X] \right)}{[Nu]_0 \left([R^+]_0 - [X] \right)} \right] \quad (1.2)$$

Die Konzentrationen zu Beginn der Reaktion, d. h. zum Zeitpunkt $t = 0$, werden mit $[Nu]_0$ und $[R^+]_0$ beschrieben, während die Konzentration der Reaktionsprodukte mit X abgekürzt wird. Aufgrund des Einsatzes des Nucleophils im Überschuss ergibt sich stets eine positive Differenzkonzentration Δ (Gleichung 1.3).

$$\Delta = [Nu]_0 - [R^+]_0 \quad (1.3)$$

Die Konzentrationen des Kations und des Nucleophils zum Zeitpunkt t können folgendermaßen beschrieben werden:

$$[Nu]_t = [Nu]_0 - [X] \quad (1.4)$$

bzw.

$$[R^+]_t = [R^+]_0 - [X] \quad (1.5)$$

Da während der Reaktion nur die Konzentration des Kations gemessen wird, kann Gleichung 1.2 folgendermaßen umgeformt werden:

$$k_2 t = \frac{1}{\Delta} \cdot \ln \left[\frac{[R^+]_0}{[R^+]_0 + \Delta} \left(\frac{\Delta + [R^+]_t}{[R^+]_t} \right) \right] \quad (1.6)$$

Trägt man nun den Term 1.7

$$\frac{1}{\Delta} \cdot \ln \left[\frac{[R^+]_0}{[R^+]_0 + \Delta} \left(\frac{\Delta + [R^+]_t}{[R^+]_t} \right) \right] \quad (1.7)$$

gegen die Zeit t auf, so erhält man eine Gerade, deren Steigung der gesuchten Geschwindigkeitskonstante k_2 entspricht. In Abb. 1.6 ist diese Auftragung für die Reaktion von **8** mit dem Benzhydrylkation **26c** dargestellt.

$$\frac{1}{\Delta} \cdot \ln \left[\frac{[R^+]_0}{[R^+]_0 + \Delta} \left(\frac{\Delta + [R^+]_t}{[R^+]_t} \right) \right]$$

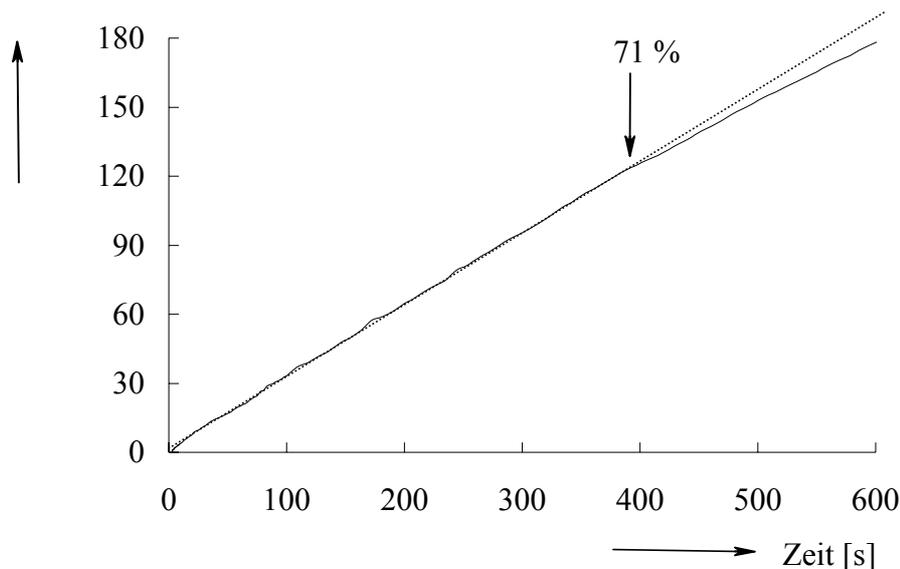


Abb. 1.6 Auftragung des Terms 1.7 gegen die Zeit t für die Reaktion von **8** mit **26c** (CH_2Cl_2 , 20°C).

Der Pfeil in Abb. 1.6 zeigt den Umsatz, oberhalb dessen diese Funktion vom linearen Verlauf abweicht. Vermutlich ist die Desilylierung von **8** für diese Abweichung verantwortlich (Kapitel 1.2.5.3), so dass die Auswertung bis zu sehr großen Umsätzen nicht möglich ist.

Berechnung der Aktivierungsparameter

Um die Aktivierungsparameter einer Reaktion zu bestimmen, wurden die Geschwindigkeitskonstanten bei verschiedenen Temperaturen gemessen. Zur Berechnung der Eyring-Parameter wurde Gleichung 1.8 logarithmiert (Gleichung 1.9).

$$k = \frac{k_B \cdot T}{h} \cdot \exp(\Delta S^\ddagger / R) \cdot \exp(-\Delta H^\ddagger / RT) \quad (1.8)$$

$$\ln \frac{k}{T} = \frac{-\Delta H^\ddagger}{R} \cdot \frac{1}{T} + \frac{\Delta S^\ddagger}{R} + \ln \frac{k_B}{h} \quad (1.9)$$

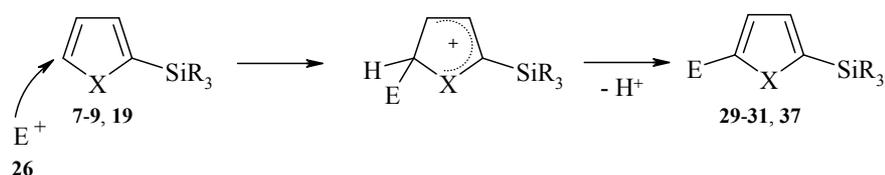
Bei Auftragung von $\ln(k/T)$ gegen $1/T$ ergibt sich eine Gerade. Deren Steigung entspricht der Aktivierungsenthalpie ($\Delta H^\ddagger / R$), während sich aus dem Achsenabschnitt der Wert für die Aktivierungsentropie ableitet.

1.2.5.3 Silylierte Heteroarene

Zur Untersuchung des Einflusses von Silylgruppen auf die Reaktivität von Heteroarenen wurden kinetische Experimente mit den Benzhydrylkationen **26a-c** durchgeführt.

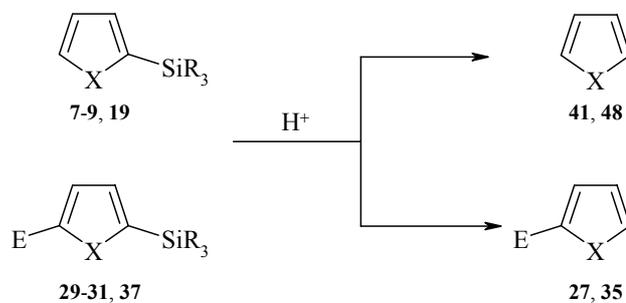
Im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Reaktion erfolgt der elektrophile Angriff an den unsubstituierten Kohlenstoff C-5 unter Ausbildung einer positiv geladenen Zwischenstufe, aus der rasch ein Proton abgespalten wird (Schema 1.69).

Schema 1.69



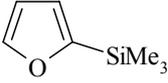
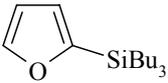
Dieses Proton leitet in einer schnellen Folgereaktion die Protodesilylierung ein. Hierbei kann sowohl aus den Reaktanten **7-9** oder **19**, als auch aus den primär gebildeten Produkten **29-31** oder **37** die Silylgruppe abgespalten werden (Schema 1.70).

Schema 1.70



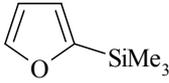
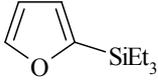
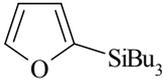
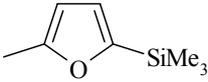
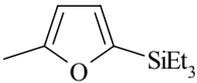
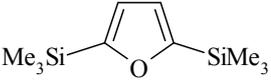
Zur Verhinderung der Protodesilylierung wurden kinetische Experimente in Gegenwart eines Protonenschwamms (DTBP) durchgeführt (Tab. 1.15).

Tab. 1.15 Reaktion von **7** und **9** mit **26a,c-OTf** in Gegenwart von Protonenschwamm (DTBP) (CH_2Cl_2).

Nucleophil	Kation	T / °C	[DTBP] / mol L^{-1}	k / $\text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1}$	Faktor
 7	26a	-50.9	---	2.63	
	26a	-51.6	6.85×10^{-3}	3.89	1.5
 9	26c	20.3	---	0.509	
	26c	20.0	9.61×10^{-4}	0.550	1.1

Die in diesen Experimenten ermittelten Geschwindigkeitskonstanten sind um den Faktor 1.1 bis 1.5 größer als die Geschwindigkeitskonstanten der Experimente ohne Protonenschwamm. Bedingt durch eine auftretende Eintrübung der Reaktionslösung sind die in Gegenwart des Protonenschwamms ermittelten Daten weniger zuverlässig. Da die Durchführung von Reproduktionsmessungen nicht gelang, beziehen sich die in Tab. 1.16 zusammengefassten Daten ausschließlich auf Experimente ohne Protonenschwammzusatz.

Tab. 1.16 Geschwindigkeitskonstanten und Aktivierungsdaten für die Reaktionen von silylierten Furanen **7-9**, **11**, **12** und **15** mit den Benzhydrylkationen **26a-c** (CH₂Cl₂).

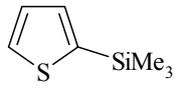
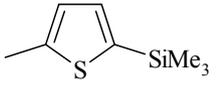
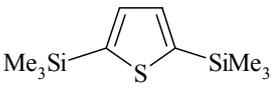
Nucleophil	R ⁺	ΔH^\ddagger kJ mol ⁻¹	ΔS^\ddagger J K ⁻¹ mol ⁻¹	k_2 (20°C) L mol ⁻¹ s ⁻¹
 7	26a	15.6 ± 0.4	-165 ± 1.7	2.46 × 10 ¹
	26b			2.30
	26c			2.93 × 10 ⁻¹
 8	26b			7.28
	26c			3.31 × 10 ⁻¹
 9	26b			9.42
	26c			5.03 × 10 ⁻¹
 11	26b	25.3 ± 0.8	-110 ± 3.5	3.38 × 10 ²
	26c	29.2 ± 0.7	-126 ± 3.0	1.03 × 10 ¹
 12	26c	44.3 ± 1.0	-73.9 ± 3.7	1.06 × 10 ¹
 15	26b			4.64
	26c	41.2 ± 0.9	-112 ± 3.1	3.66 × 10 ⁻¹

Die Unabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k_2 vom Gegenion konnte nicht überprüft werden, da die eingesetzten Silane mit stärkeren Lewis-Säuren, wie z. B. Bortrichlorid oder Titantrichlorid Austauschreaktionen eingehen. Ferner kann bei BCl_3 oder TiCl_4 die Koordination der Lewis-Säure an das Heteroatom unter Beeinträchtigung der Nucleophilie nicht ausgeschlossen werden.

Reaktionen von silylierten Thiophenen

Aufgrund der geringen Reaktivität von Thiophenen wurden in den kinetischen Experimenten hauptsächlich die Reaktionen mit dem Bis-[(4-methoxyphenyl)methyl]-triflat **26a-OTf** untersucht (Tab. 1.17).

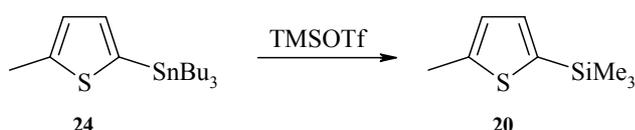
Tab. 1.17 Geschwindigkeitskonstanten und Aktivierungsdaten für die Reaktionen von silylierten Thiophenen **19**, **20** und **22** mit **26a,b-OTf** (CH_2Cl_2).

Nucleophil	R^+	ΔH^\ddagger kJ mol^{-1}	ΔS^\ddagger $\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$	k_2 (20°C) $\text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1}$
	26a			1.58×10^{-1}
19	26b			2.87×10^{-2}
	26a	31.5 ± 0.4	-114 ± 1.6	1.66×10^1
20				
	26a			1.10×10^{-1}
22				

1.2.5.4 Stannylierte Heteroarene

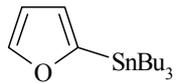
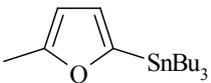
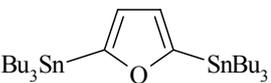
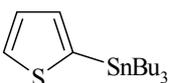
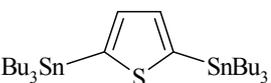
Die Bestimmung der Reaktivität von stannylierten Heteroarenen ist auf Reaktionen mit dem leicht ionisierbaren **26c-OAc** und dem stabilen Dimethylaminophenylmethylokation **26d-BF₄** beschränkt, da mit überschüssigem TMSOTf der Austausch der Stannylgruppe gegen die Trimethylsilylgruppe eintritt (Schema 1.71). Diese Austauschreaktion konnte am Beispiel der Reaktion von **24** mit **26a** bestätigt werden.

Schema 1.71



Die gemessene Geschwindigkeitskonstante von $k_2 = 16.5 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ist identisch mit der Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion von **20** mit **26a** ($k_2 = 16.6 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$, Tab. 1.17).

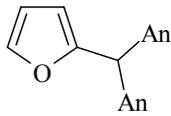
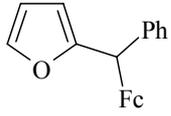
Tab. 1.18 Aktivierungsparameter und Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktionen der stannylierten Heteroarenen **16-18**, **23** und **25** mit den Benzhydrylkationen **26c-OTf** und **26d-BF₄** (CH₂Cl₂).

Nucleophil	R ⁺	ΔH^\ddagger kJ mol ⁻¹	ΔS^\ddagger J K ⁻¹ mol ⁻¹	k_2 (20°C) L mol ⁻¹ s ⁻¹
 16	26c	36.6 ± 0.7	-99.3 ± 2.5	1.22×10^1
	26d			2.39×10^{-4}
 17	26c	27.3 ± 0.5	-104 ± 2.1	2.98×10^2
	26d			4.46×10^{-2}
 18	26c	26.6 ± 0.6	-107 ± 2.4	2.94×10^2
	26d			3.98×10^{-2}
 23	26c			7.71×10^{-2}
 25	26c			7.69×10^{-1}

1.2.5.5 Benzhydrylsubstituierte Furane

Die Reaktivitäten der benzhydryl-substituierten Furane **27a** und **27c** wurden mittels kinetischer Experimente bestimmt, wobei jeweils die Geschwindigkeitskonstanten der Reaktionen mit zwei Kationen (**26a,c**) ermittelt wurden (Tab. 1.19).

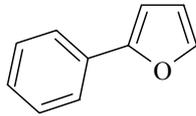
Tab. 1.19 Aktivierungsdaten und Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktionen der benzhydryl-substituierten Furane **27a,c** mit **26a,c-OTf** (CH₂Cl₂).

Nucleophil	R ⁺	ΔH^\ddagger kJ mol ⁻¹	ΔS^\ddagger J K ⁻¹ mol ⁻¹	k_2 (20 °C) L mol ⁻¹ s ⁻¹
 27a	26a	24.3 ± 0.3	-111 ± 1.5	4.40 × 10 ²
	26c			2.46
 27c	26a	23.8 ± 0.7	-110 ± 2.8	6.19 × 10 ²
	26b			1.22 × 10 ¹

1.2.5.6 Phenylfuran

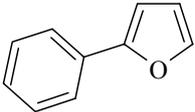
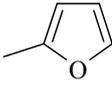
Zur Bestimmung der Reaktivität von Phenylfuran (**42**) wurden die Geschwindigkeitskonstanten der Reaktionen mit **26b,c** experimentell bestimmt (Tab. 1.20) und die Nucleophilie-Parameter *s* und *N* ermittelt (Schema 1.72).

Tab. 1.20 Geschwindigkeitskonstanten und Aktivierungsdaten für die Reaktionen von Phenylfuran (**42**) mit den Benzhydrylkationen **26b,c-OTf** (CH₂Cl₂).

Nucleophil	R ⁺	ΔH^\ddagger kJ mol ⁻¹	ΔS^\ddagger J K ⁻¹ mol ⁻¹	k_2 (20°C) L mol ⁻¹ s ⁻¹
 42	26b	14.5 ± 0.3	-150 ± 1.5	2.14 × 10 ²
	26c	43.5 ± 1.2	-76.6 ± 5.1	1.10 × 10 ¹

Der Vergleich mit den Nucleophilie-Parametern von Methylfuran zeigt, dass die Einführung eines Methyl- und Phenylsubstituenten die Reaktivität von Furan in ähnlicher Weise beeinflussen (Schema 1.72).

Schema 1.72

		
	42	46
<i>N</i>	3.67	3.61
<i>s</i>	1.01	1.11

1.2.6 Diskussion

1.2.6.1 Reaktivität von 2-(Diarylmethyl)furanen

Die relativen Reaktivitäten von Furan (**41**), 2-(Trimethylsilyl)furan (**7**) sowie den benzhydryl-substituierten Furanen **27a** und **27c** zueinander lassen sich aus der Auftragung der logarithmierten Geschwindigkeitskonstanten der Reaktionen gegen die Elektrophilie-Parameter (E) der eingesetzten Kationen ablesen (Abb. 1.7).

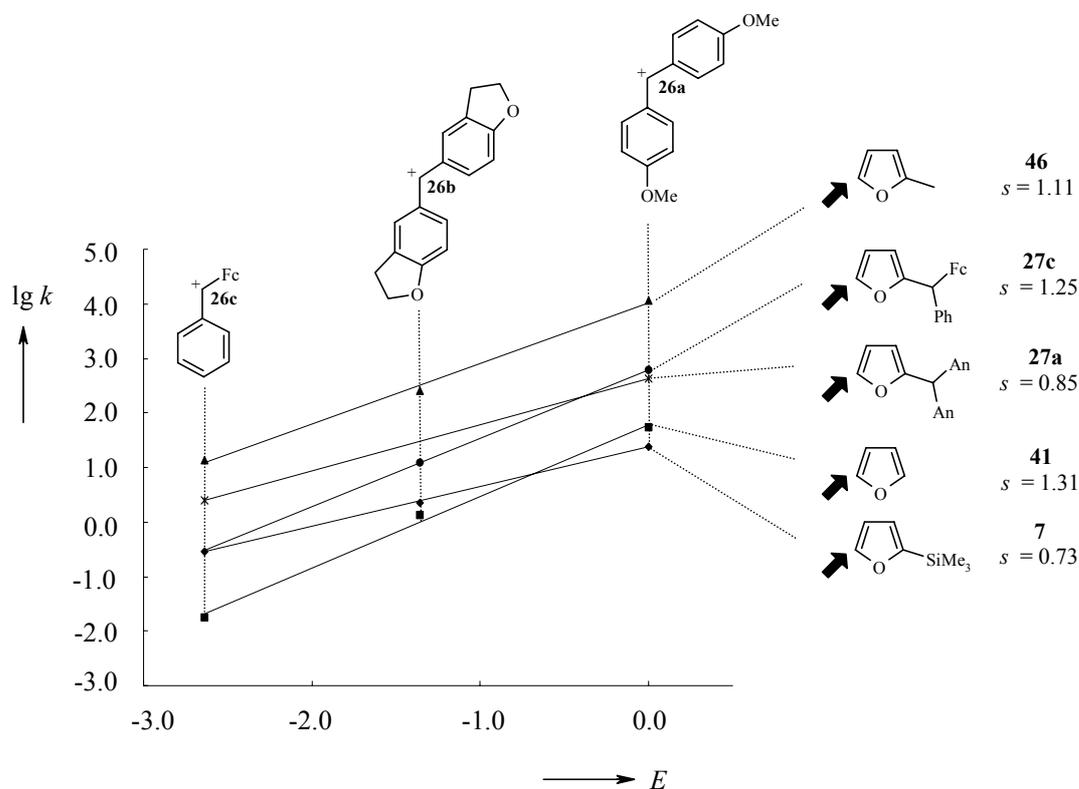


Abb. 1.7 Geschwindigkeitskonstanten der Reaktionen der Furane **7**, **27a,c**, **41** und **46** mit den Benzhydrylkationen **26a-c** (CH_2Cl_2 , 20°C).

Furan

Aus Abb. 1.7 geht hervor, dass 2-Bis-[(4-methoxyphenyl)methyl]-furan (**27a**) gegenüber **26a** um etwa eine Größenordnung reaktiver ist als Furan (**41**). Dieser Reaktivitätsunterschied erklärt den hohen Anteil an Disubstitutionsprodukt **28a** auch in den Reaktionen, in denen Furan (**41**) im Überschuss eingesetzt wurde. Es bleibt jedoch unklar, warum bei Verwendung von 90 Äquiv. Furan (**41**) kein höherer Anteil an **27a** isolierbar ist.

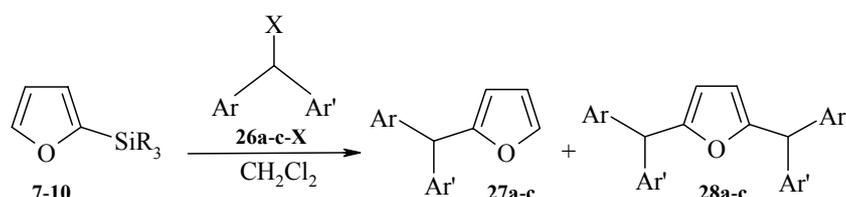
Ein ähnlicher Reaktivitätsanstieg wird bei Einführung des Ferrocenylphenylmethylsubstituenten in Furan (**41**) beobachtet (Abb. 1.7). Auch in diesem Fall wurde in Reaktionen von Furan (**41**) mit dem Ferrocenylphenylmethylkation (**26c**) bevorzugt das Disubstitutionsprodukt **28c** gebildet ($41/26c\text{-OAc} = 3.0$; $27c/28c = 0.1$).^[82]

Aus Abb. 1.7 geht weiterhin hervor, dass beide Monosubstitutionsprodukte **27a** und **27c** bezüglich ihrer nucleophilen Reaktivität zwischen dem unsubstituierten Furan (**41**) und 2-Methylfuran (**46**) stehen.

1.2.6.2 Produktselektivitäten

Mono-silylierte Furane

Die kinetischen Daten sollen nun verwendet werden, um die in Tab. 1.21 beschriebenen Produktselektivitäten zu erklären.



Tab. 1.21 Verhältnis von Mono-(**27**) zu Disubstitutionsprodukt (**28**) ($\text{Nu/R-X} = 1.3\text{-}1.5$).

R-X	SiMe ₃	SiEt ₃	SiBu ₃	SiMe ₂ 'Bu
26a-Cl	0.40	0.35	0.25	0.45
26b-OMe	0.75	2.0	1.8	10
26c-OAc	2.9	4.0	9.0	10

Die allgemein bevorzugte Bildung des Disubstitutionsproduktes **28a** ($[\mathbf{27a}]/[\mathbf{28a}] = 0.25\text{-}0.45$) bei den Reaktionen der Silane **7-10** mit **26a** ist darauf zurückzuführen, dass unabhängig von der Größe des Silylrestes die rasche Desilylierung der zunächst gebildeten Produkte **29a-32a** erfolgt, wobei **27a** entsteht. Der Vergleich von Tab. 1.16

(Eintrag 1) und Tab. 1.19 (Eintrag 1) zeigt, dass **27a** mit **26a** 18 mal schneller reagiert als **7**, so dass die schnelle Folgereaktion zum Disubstitutionsprodukt **28a** eintritt.

Bei der Umsetzung von **7-10** mit dem Ferrocenylphenylcarbenium-Ion **26c** wird hingegen mit wachsendem sterischen Anspruch des Silylrestes eine Bevorzugung des Monosubstitutionsproduktes **27c** beobachtet (Tab. 1.21). Möglicherweise ist dies auf die in der Literatur^{[95], [96], [97], [98], [99]} beschriebene Basizität des Ferrocens zurückzuführen. Falls die Desilylierung des silylierten Monosubstitutionsproduktes **29c-32c** durch Übertragung des Protons auf das Eisenatom unterbunden wird und der Ferrocenylrest als Protonenfänger fungiert, müsste das Disubstitutionsprodukt **28c** durch den Angriff des Elektrophils **26c** auf die silylierten Primärprodukte **29c-32c** entstehen. Da diese Reaktion mit steigendem sterischen Anspruch der Silylgruppe langsamer werden sollte, ließe sich so die abnehmende Ausbeute an Disubstitutionsprodukt **28c** in der Reihe **7-10** erklären.

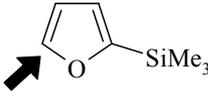
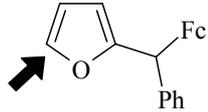
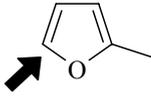
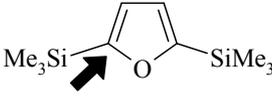
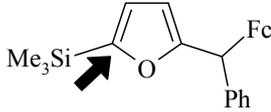
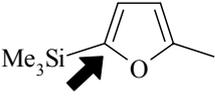
2-(Trimethylsilyl)thiophen (19)

Die Reaktionen von 2-(Trimethylsilyl)thiophen (**19**) mit den Benzhydrylkationen **26a,b** lieferten ausschließlich die Disubstitutionsprodukte **28a,b** (Tab. 1.10). Die durch elektrophilen Angriff an den unsubstituierten Kohlenstoff C-5 gebildeten Produkte **37a,b** werden durch die bei der elektrophilen Substitution freigesetzten Protonen unter Ausbildung der Monosubstitutionsprodukte **35a,b** rasch desilyliert. Das dabei gebildete Nucleophil **35a,b** ist deutlich reaktiver als das 2-(Trimethylsilyl)thiophen (**19**), so dass die Reaktion nicht auf der Stufe des Monosubstitutionsproduktes **35a,b** stehen bleibt.

In Reaktionen mit dem metallorganischen Kation **26c** hingegen wird das silylierte Monosubstitutionsprodukt **37c** als Hauptprodukt erhalten (Tab. 1.10). Dies könnte durch das Abfangen der bei der elektrophilen Substitution freigesetzten Protonen durch den Ferrocenylphenylsubstituenten erklärt werden. Die Bildung des Disubstitutionsproduktes **36c** wäre dann nur durch Angriff an den durch die Silylgruppe sterisch abgeschirmten Kohlenstoff möglich.

Wie in Kapitel 1.2.6.4 gezeigt wird, führt die Einführung einer Silylgruppe am angegriffenen Kohlenstoff des Heteroarens nur zu einer geringfügigen Veränderung der Reaktivität, wie der Vergleich der linken und rechten Spalte in Schema 1.74 illustriert.

Schema 1.74

			
	7	27c	46
26c	k_2 (20°C)/ L mol ⁻¹ s ⁻¹	0.293	0.31 ^a
			13.5 ^b
			
	15	29c	11
26c	k_2 (20°C)/ L mol ⁻¹ s ⁻¹	0.366/2 ^c	ca. 0.3-0.4 ^d
			10.3

a Aus Gleichung 1.10 berechnet; *b* Aus Lit.^[82]; *c* Zur Berücksichtigung des statistischen Faktors durch 2 dividiert. *d* Aus dem Vergleich von **7** und **27c** abgeleitete Geschwindigkeitskonstante.

Entsprechend sollte auch die Einführung einer Trimethylsilylgruppe in **27c** keinen nennenswerten Einfluss auf die Nucleophilie des π -Systems haben, wie die mittlere Spalte in Schema 1.74 zeigt.

Die daraus resultierende ähnliche Nucleophilie von **15** und **29c** steht mit der in Schema 1.73 beschriebenen Produktverteilung in Einklang.

Thiophen

Nimmt man an, dass das in Schema 1.73 beschriebene Reaktionsprodukt **35a** bei der Aufarbeitung aus **37a** entsteht, so müssten die Ausbeuten von **35a** und **37a** ebenfalls zusammengezählt werden, so dass auch in diesem Falle das silylierte Produkt **37a** als Hauptprodukt erhalten wird (Schema 1.73). Ähnliche Reaktivitäten von 2-(Trimethylsilyl)thiophen (**19**), 2,5-Bis(trimethyl)thiophen (**22**) sowie 2-[Bis(4-methoxyphenyl)methyl]-5-(trimethylsilyl)thiophen (**37a**) werden daher angenommen.

1.2.6.3 Lineare Freie-Enthalpie-Beziehungen

Im Rahmen früherer Arbeiten der Arbeitsgruppe von Mayr^[100] wurde gezeigt, dass die Geschwindigkeitskonstanten für Reaktionen von positiv geladenen Elektrophilen mit neutralen Nucleophilen durch Gleichung 1.10 vorhergesagt werden können, wobei E der Elektrophilieparameter ist, während s und N zur Charakterisierung der Nucleophile dienen. Dabei ist über die Bedeutung des Steigungsparameters s bislang noch wenig bekannt.

$$\lg k = s (N + E) \quad (1.10)$$

Die graphische Auftragung der ermittelten Geschwindigkeitskonstanten der Reaktionen von 2-(Trimethylsilyl)furan (**7**) mit den Benzhydrylkationen **26a-c** gegen deren Elektrophilie-Parameter ergibt eine Gerade (Abb. 1.8). Der in Gleichung 1.10 angegebenen Linearen Freien-Enthalpie-Beziehung wird somit Folge geleistet, so dass mit den Reaktivitätsstudien von silylierten Heteroarenen ein Beitrag zur Diskussion des s -Parameters möglich ist.

Es zeigt sich, dass das Furan geringster Reaktivität **7** einen geringeren Steigungsparameter s besitzt als 2-Methylfuran (**46**) und 2-(Tributylsilyl)furan (**9**). Da der Wert für **9** nur auf eine Zweipunkt-Beziehung gegründet ist, muss die Signifikanz in Frage gestellt werden. Es sei jedoch erwähnt, dass für 2-(Triethylsilyl)furan (**8**) aus kinetischen Messungen mit **26b** und **26c** ebenfalls ein Steigungsparameter > 0.8 resultiert. Daraus könnte man den Hinweis ableiten, dass mit steigender Kettenlänge und damit mit steigendem induktiven Effekt der Alkylsubstituenten der Steigungsparameter s zunimmt, da das im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt entstehende Arenium-Ion in dieser Reihe zunehmend besser stabilisiert wird.

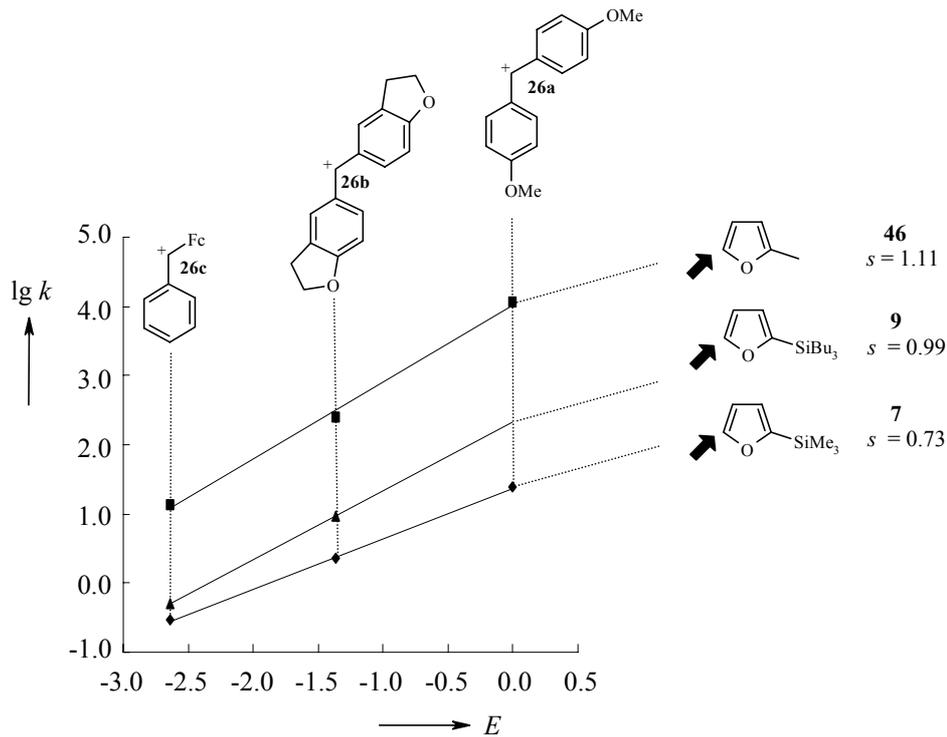


Abb. 1.8 Geschwindigkeitskonstanten der Reaktionen von 2-(Trimethylsilyl)- (7), 2-(Tributylsilyl)- (9) und 2-Methylfuran (46) mit den Benzhydrylkationen **26a-c** (CH_2Cl_2 , 20°C).

Thiophene

In gleicher Weise findet man, dass der aus zwei Messpunkten abgeleitete Steigungsparameter für 2-(Trimethylsilyl)thiophen (**19**) kleiner ist als der des 2-Methylthiophens (**47**) (Abb. 1.9).

Möglicherweise ist die geringere Steigung der Korrelationsgeraden der beiden Thiophene in Abb. 1.9 verglichen mit den entsprechend substituierten Furanen in Abb. 1.9 auf die schlechtere Stabilisierung der aus den Thiophenen im Vergleich zu den aus den Furanen entstehenden Carbenium-Ionen zurückzuführen.

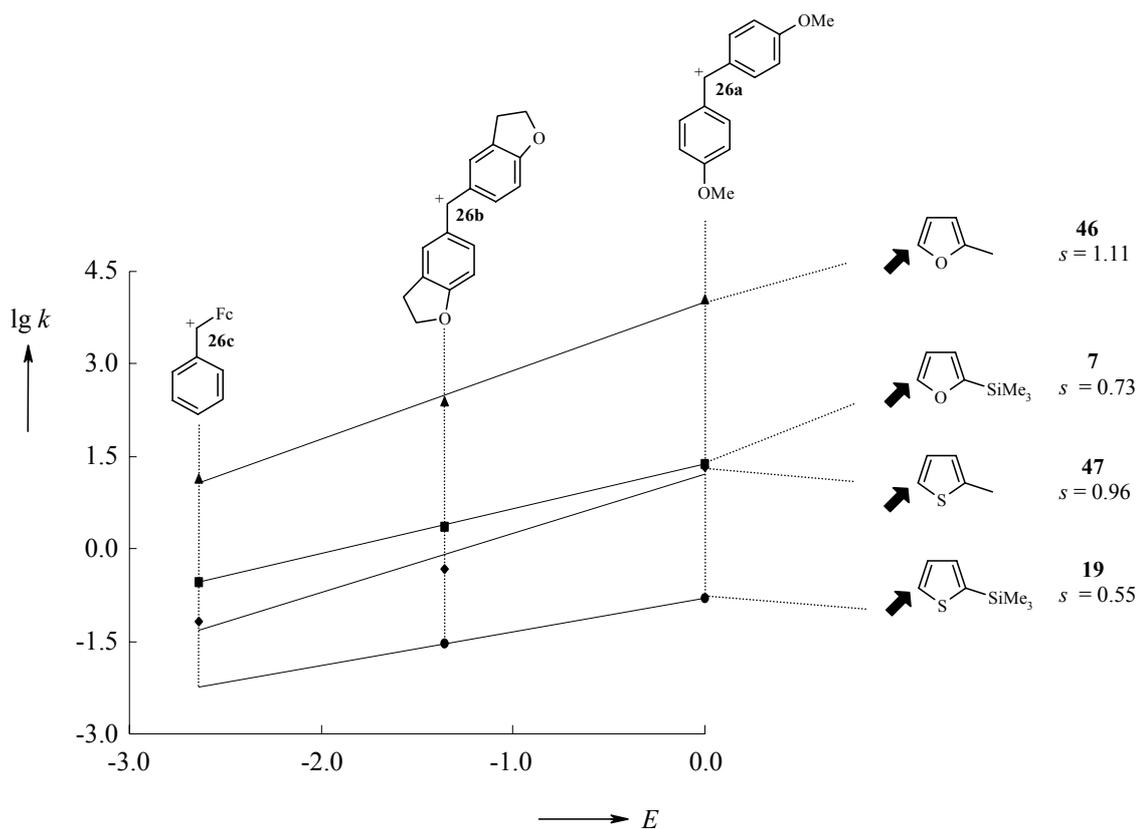
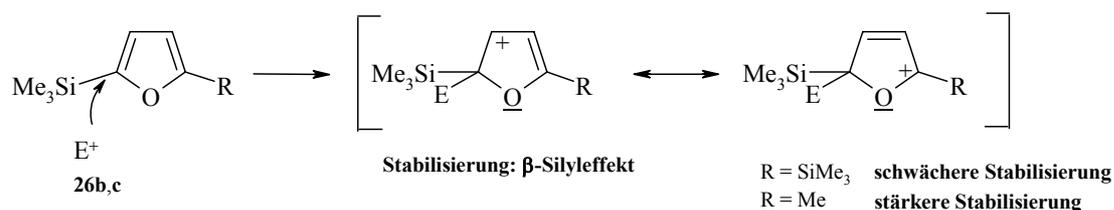


Abb. 1.9 Geschwindigkeitskonstanten der Reaktionen von 2-Methylfuran (**46**), -thiophen (**47**), 2-(Trimethylsilyl)furan (**7**) und -thiophen (**19**) mit Benzhydrylkationen (**26a-c**) (CH_2Cl_2 , 20°C).

Ips-Substitution

Denselben Effekt beobachtet man bei den Reaktionen von **11** und **15** mit **26** (Abb. 1.10). Die Reaktionen des 2-Methyl-5-(trimethylsilyl)furans (**11**) und des 2,5-Bis-(trimethylsilyl)furans (**15**) verlaufen unter *ipso*-Substitution der Silylgruppe. Der Angriff des Elektrophils auf die methylsubstituierte Verbindung **11** führt zu einer Zwischenstufe, für die eine Grenzstruktur mit stabilisierendem induktiven Effekt der Methylgruppe formuliert werden kann. Für die Zwischenstufe der Reaktionen von **15** hingegen kann neben der Grenzstruktur mit dem stabilisierendem β -Silyleffekt auch eine Grenzstruktur mit dem weniger stabilisierenden α -Silyleffekt formuliert werden (Schema 1.75).

Schema 1.75



Die Verbindung mit der besser stabilisierten Zwischenstufe (**11**, $s = 1.19$) hat einen größeren s -Parameter als **15** ($s = 0.87$).

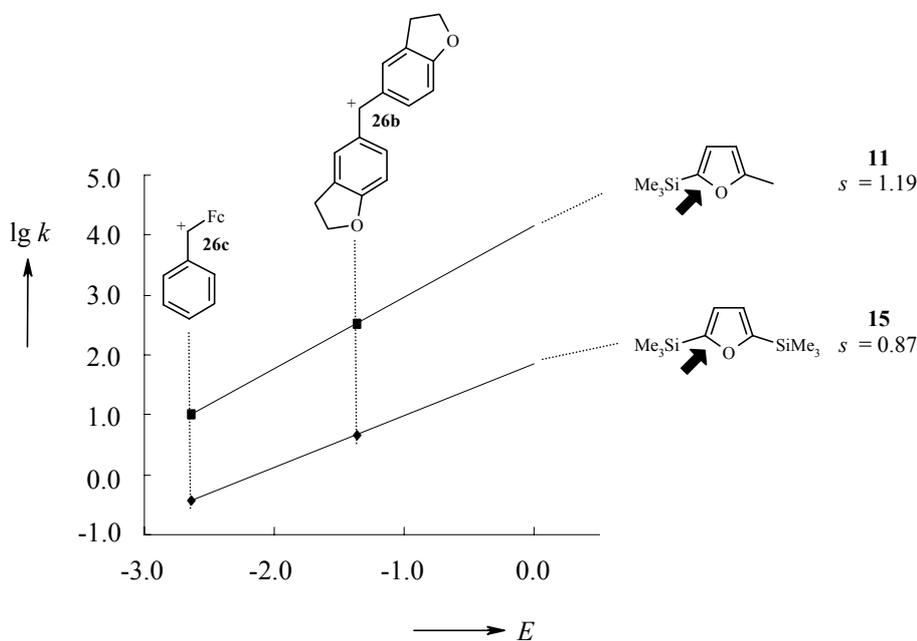
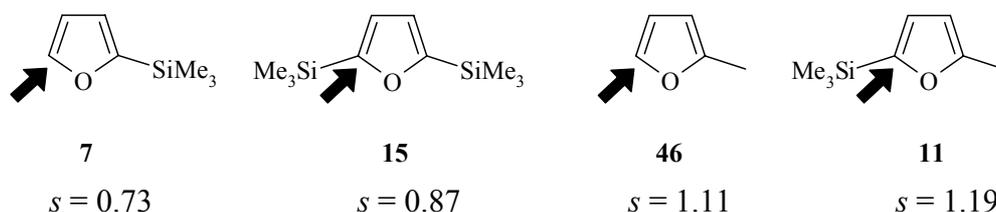


Abb. 1.10 Geschwindigkeitskonstanten der Reaktionen der bis-substituierten Furane **11** und **15** mit Benzhydrylkationen **26b,c** (CH_2Cl_2 , 20°C).

Die Einführung einer Silylgruppe am angegriffenen Kohlenstoff führt zu einer Erhöhung des s -Parameters, wie der Vergleich der Werte für 2-(Trimethylsilyl)furan (**7**, $s = 0.73$) und 2,5-Bis(trimethylsilyl)furan (**15**, $s = 0.87$) bzw. der Vergleich von 2-Methylfuran (**46**, $s = 1.11$) und 2-Methyl-5-(trimethylsilyl)furan (**11**, $s = 1.19$) zeigt (Schema 1.76).

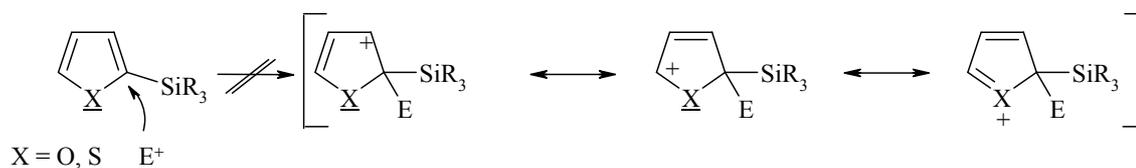
Schema 1.76



1.2.6.4 Zusammenhang zwischen Struktur und Nucleophilie - Reaktivität silylierter Furane und Thiophene

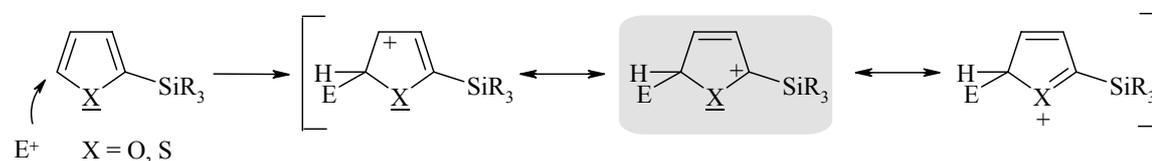
Die in Kapitel 1.2.2 beschriebenen Produktstudien haben gezeigt, dass der elektrophile Angriff an mono-silylierte Heteroarene nicht, wie zunächst erwartet, auf den silylierten Kohlenstoff C-2 erfolgt (Schema 1.77), sondern in Position C-5.

Schema 1.77



Bei diesem Reaktionsverlauf kommt nicht der stabilisierende β -Silyleffekt zum Tragen, vielmehr tritt die positive Ladung in α -Position zur Silylgruppe auf (Schema 1.78).

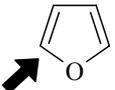
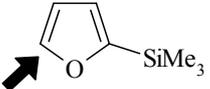
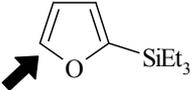
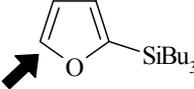
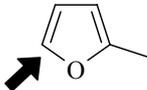
Schema 1.78



Der Vergleich der Geschwindigkeitskonstanten der Reaktionen der silylierten Furane **7-9** mit den Benzhydrylkationen **26b** und **26c** in Relation zu Furan zeigt, dass die Einführung einer Silylgruppe in das Heteroarene nur zu einer geringfügigen Reaktivitätssteigerung führt. Die Aktivierung ist im Falle des weniger reaktiven Kations

26c mit Faktor 32-55 etwas größer als in Reaktionen mit **26b** (Faktor 3.5 bis 14) (Tab. 1.22).

Tab. 1.22 Vergleich der Geschwindigkeitskonstanten von mono-silylierten Furanen **7-9** in Reaktionen mit **26b** und **26c**.

	26b		26c	
	$k_2(20\text{ °C})/\text{L mol}^{-1}\text{ s}^{-1}$	k_{rel}	$k_2(20\text{ °C})/\text{L mol}^{-1}\text{ s}^{-1}$	k_{rel}
 41	0.66 ^{a,b}	1.0	0.92×10^{-2} ^{a,b}	1.0
 7	2.30	3.5	2.93×10^{-1}	32
 8	7.28	11	3.31×10^{-1}	36
 9	9.42	14	5.03×10^{-1}	55
 46	2.53×10^2 ^a	383	1.35×10^1 ^a	1467

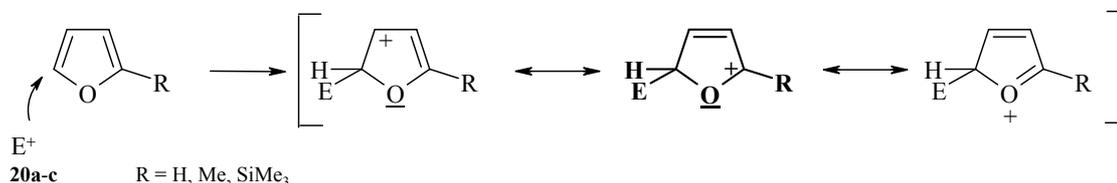
^a Aus Lit.^[82]; ^b Partielle Geschwindigkeitskonstante. Die beobachteten Geschwindigkeitskonstanten von 1.32 und $1.83 \times 10^{-2}\text{ L mol}^{-1}\text{ s}^{-1}$ wurden durch 2 geteilt.

Entsprechend berichteten auch Kane-Maguire et al.,^[48] dass bei Reaktionen des Eisen-tricarbonylhexadienyl-Kations mit Furan und Thiophen die Einführung einer 2-Trimethylsilylgruppe einen Reaktivitätsanstieg um den Faktor 16 bzw. 7 verursacht.

Der Austausch eines Protons gegen eine Silylgruppe im Furan führt demnach zu einer geringfügig besseren Stabilisierung des Übergangszustandes des elektrophilen Angriffs. Mit steigender Alkylkettenlänge vergrößern sich die Geschwindigkeitskonstanten der Reaktionen von **7-9** mit den Benzhydrylkationen **26b,c** geringfügig. Dies kann auf den erhöhten induktiven Effekt größerer Alkylreste in den Silylgruppen zurückgeführt werden (Tab. 1.22).

Alle 2-(Trialkylsilyl)furane sind jedoch deutlich weniger reaktiv als 2-Methylfuran, was auf den höheren +I-Effekt der Methylgruppe zurückzuführen ist (Schema 1.79).

Schema 1.79



Stabilisierung: H \approx SiMe₃ \ll Me

Die Stabilisierung einer α -ständigen positiven Ladung durch eine Trimethylsilylgruppe ist in der Literatur unter dem Begriff **α -Silyleffekt** bekannt (Kapitel 1.1.1.2).

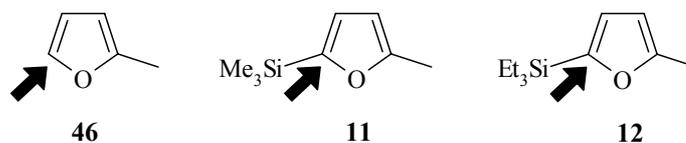
Der Angriff des Elektrophils auf den silylierten Kohlenstoff, d. h. die ***ipso*-Substitution** der Silylgruppe, wird in den Reaktionen der **silylierten Methylfurane 11, 12** durch die Blockade von C-5 erzwungen (Schema 1.80). Die Geschwindigkeitskonstanten in Schema 1.81 spiegeln daher die Beeinflussung der Reaktivität durch eine Silylgruppe am Reaktionszentrum wider.

Schema 1.80



Der Vergleich der Reaktivitäten von **11** und **12** mit der von 2-Methylfuran (**46**) zeigt, dass die Einführung einer Silylgruppe am Reaktionszentrum die Nucleophilie der Arene kaum verändert (Schema 1.81).

Schema 1.81

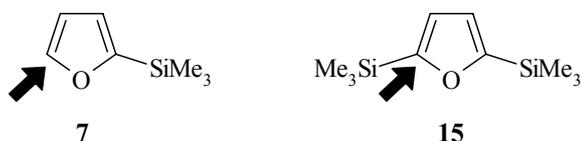


26b	k_2 (20 °C)/L mol ⁻¹ s ⁻¹	253 ^a	338	
26c	k_2 (20 °C)/L mol ⁻¹ s ⁻¹	13.5 ^a	10.3	10.6

a aus Lit.^[82]

Der geringe Einfluss einer Silylgruppe am Reaktionszentrum auf die Reaktivität der Heteroarene zeigt sich auch im Vergleich der Geschwindigkeitskonstanten der Reaktionen von 2-(Trimethylsilyl)furan (**7**) und 2,5-Bis(trimethylsilyl)furan (**15**) mit **26b** und **26c**. Zur Berücksichtigung des statistischen Faktors wurden die partiellen Geschwindigkeitskonstanten von **15** angegeben (Schema 1.82).

Schema 1.82



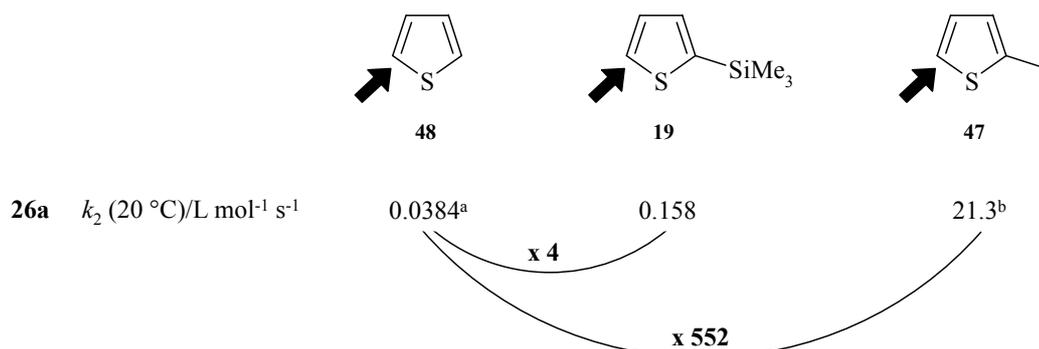
26b	k_2 (20 °C)/L mol ⁻¹ s ⁻¹	2.30	2.32 ^a
26c	k_2 (20 °C)/L mol ⁻¹ s ⁻¹	0.293	0.183 ^a

a Partielle Geschwindigkeitskonstante. Die beobachteten Geschwindigkeitskonstanten von 4.64 und 0.366 L mol⁻¹ s⁻¹ wurden durch 2 geteilt.

Die Einführung der Trialkylsilylgruppen führt in diesen Molekülen nicht zu der von Eaborn^[35] für die *ipso*-Protodesilylierung ermittelten Aktivierung um 4 Größenordnungen. Der bei der *ipso*-Substitution der Silylgruppe auftretende aktivierende β -Silyleffekt wird durch die sterischen Wechselwirkungen annähernd kompensiert.

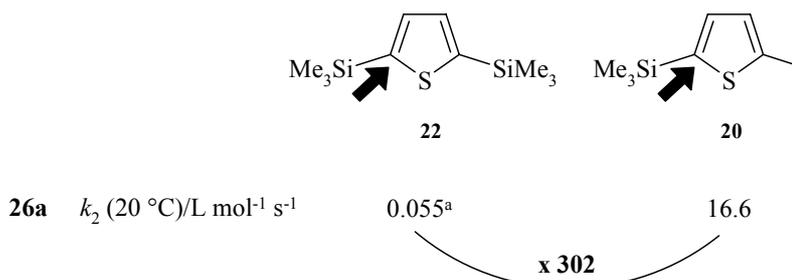
Reaktivität von Thiophenen

Ähnlich den Reaktionen in der Furan-Reihe (Tab. 1.22) führt die Einführung einer Trimethylsilylgruppe in die 2-Position von Thiophen zu einer geringfügigen Aktivierung des π -Systems (Schema 1.83), während eine Methylgruppe in dieser Position die Reaktion um mehr als zwei Zehnerpotenzen beschleunigt.

Schema 1.83 α -Effekte

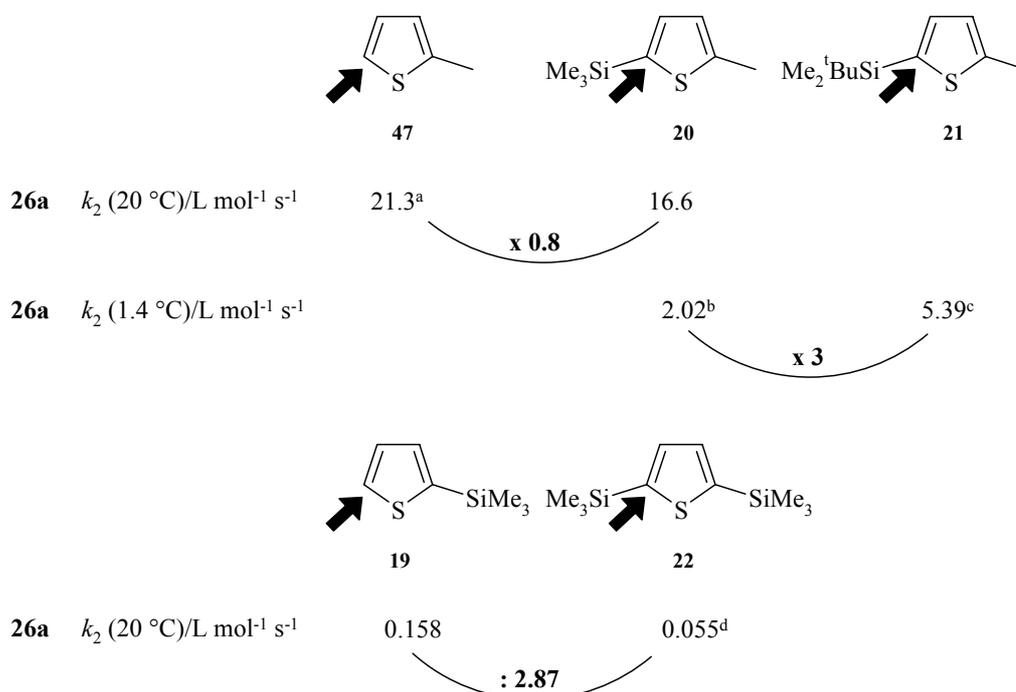
^a Partielle Geschwindigkeitskonstante. Die beobachtete Geschwindigkeitskonstante von 7.67×10^{-2} L mol⁻¹ s⁻¹ wurde durch 2 geteilt; ^b Aus Lit.^[82].

Auch der Vergleich der Reaktivitäten von **22** und **20** zeigt wiederum, dass eine α -Methylgruppe die positive Ladung deutlich besser stabilisiert als eine α -Trimethylsilylgruppe (Schema 1.84).

Schema 1.84

^a Partielle Geschwindigkeitskonstante. Die beobachtete Geschwindigkeitskonstante von 1.1×10^{-1} L mol⁻¹ s⁻¹ wurde durch 2 geteilt.

Der Angriff auf einen Silyl-substituierten Kohlenstoff lässt sich bei den Verbindungen **20** und **22** beobachten. Wie bei den entsprechend substituierten Furanen findet man wiederum, dass eine Trialkylsilylgruppe den Angriff in der *ipso*-Position etwas verlangsamt (Schema 1.85).

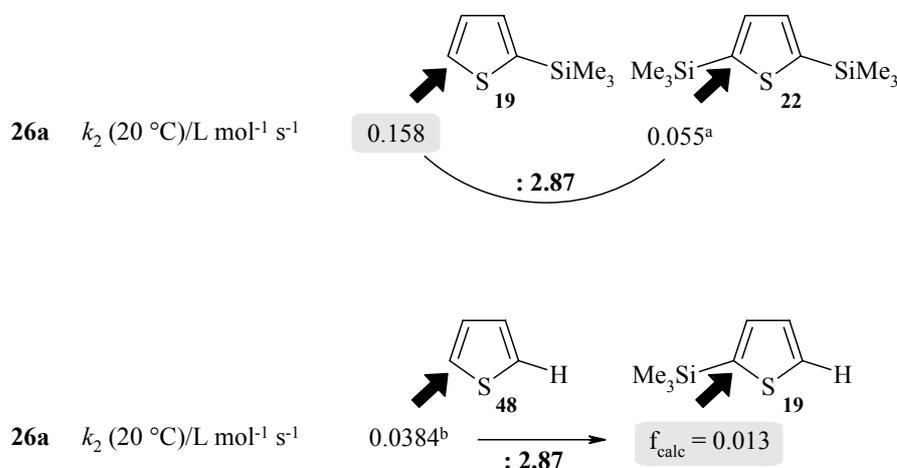
Schema 1.85 *ipso*-Effekte

a Aus Lit.^[82]; *b* Aus Aktivierungsparametern berechneter Wert; *c* Einzelmessung bei 1.4 °C bis 79 % Umsatz; *d* Partielle Geschwindigkeitskonstante. Die beobachtete Geschwindigkeitskonstante von 1.1×10^{-1} L mol⁻¹ s⁻¹ wurde durch 2 geteilt.

Die oben diskutierten α - und *ipso*-Effekte von Trimethylsilylgruppen lassen nun die beobachteten Regioselektivitäten des Angriffs am 2-(Trimethylsilyl)furan (**7**) und -thiophen (**19**) verstehen.

Aus Schema 1.86 geht hervor, dass eine der beiden Positionen von **22** um den Faktor 2.87 weniger reaktiv ist als C-5 von **19**. Nimmt man an, dass derselbe Reaktivitätsunterschied auch für die 2-Position des Thiophens (**48**) und des 2-(Trimethylsilyl)thiophens (**19**) gilt, errechnet man für die 2-Position des 2-(Trimethylsilyl)thiophens (**19**) einen Wert von $k_{2(\text{calc.})} = 0.013$ L mol⁻¹ s⁻¹. Dieser ist um den Faktor 11 kleiner als die tatsächlich beobachtete Geschwindigkeitskonstante für **19**, womit der beobachtete regioselektive Angriff an C-5 von **19** erklärt wird.

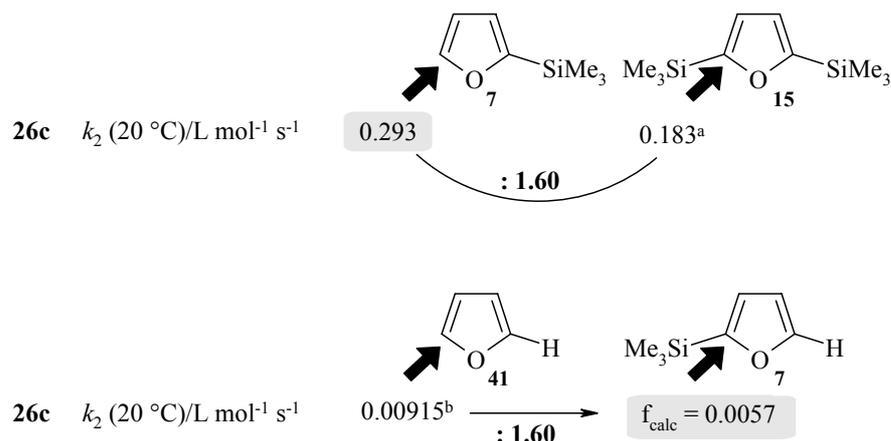
Schema 1.86



a Partielle Geschwindigkeitskonstante. Die beobachtete Geschwindigkeitskonstante von 1.1×10^{-1} L mol⁻¹ s⁻¹ wurde durch 2 geteilt; *b* Partielle Geschwindigkeitskonstante. Die beobachtete Geschwindigkeitskonstante von 7.67×10^{-2} L mol⁻¹ s⁻¹ wurde durch 2 geteilt.

Ein entsprechender Rechengang in der Reihe der Furane ergibt, dass die 2-Position des 2-(Trimethylsilyl)furans (**7**) um den Faktor 51 weniger reaktiv ist als die 5-Position, wodurch wiederum die in Tab. 1.4 beobachtete Regioselektivitäten erklärt werden (Schema 1.87).

Schema 1.87

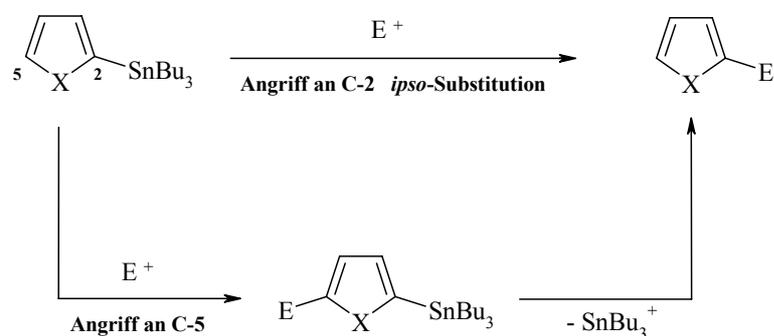


a Partielle Geschwindigkeitskonstante. Die beobachtete Geschwindigkeitskonstante von 3.66×10^{-1} L mol⁻¹ s⁻¹ wurde durch 2 geteilt; *b* Partielle Geschwindigkeitskonstante. Die beobachtete Geschwindigkeitskonstante von 1.83×10^{-1} L mol⁻¹ s⁻¹ wurde durch 2 geteilt; aus Lit.^[82]

1.2.6.5 Elektrophiler Angriff an stannylierten Heteroarenen

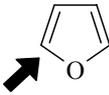
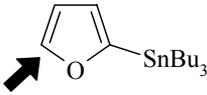
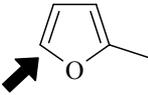
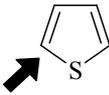
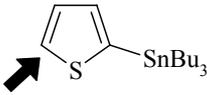
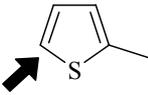
Anders als bei den Reaktionen von mono-silylierten Heteroarenen mit Benzhydrylkationen lässt sich aus den Umsetzungen der mono-stannylierten Heteroarene der ausschließliche Angriff des Elektrophils auf den unsubstituierten Kohlenstoff C-5 nicht eindeutig ableiten (siehe Kapitel 1.2.2). Aus der beobachteten Produktverteilung kann der direkte Austausch der Stannylgruppe in einer *ipso*-Substitution nicht ausgeschlossen werden (Schema 1.88).

Schema 1.88



Einen Hinweis auf die Angriffsposition liefern die kinetischen Daten. Nimmt man zunächst an, dass der elektrophile Angriff ausschließlich an C-5 erfolgt, so ergibt sich eine Erhöhung der Reaktivität von Furan und Thiophen durch eine Tributylstannylgruppe um ungefähr den Faktor 1500 ("*para*"-Effekt) (Schema 1.89).

Schema 1.89 α -Effekt

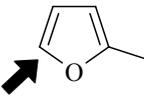
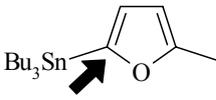
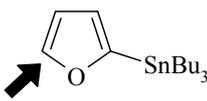
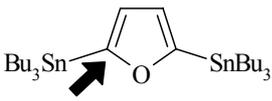
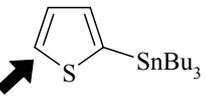
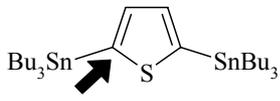
				
	41	16	46	
26c	k_2 (20 °C)/L mol ⁻¹ s ⁻¹	9.15×10^{-3} ^{a,b}	12.2	13.5^a
	k_{rel}	1.0	1333	1475
				
	48	23	47	
26c	k_2 (20 °C)/L mol ⁻¹ s ⁻¹	4.6×10^{-5} ^{c,d}	7.7×10^{-2}	6.5×10^{-2} ^a
	k_{rel}	1.0	1670	1410

a aus Lit.^[82]; *b* Partielle Geschwindigkeitskonstante. Die beobachtete Geschwindigkeitskonstante von 1.83×10^{-1} L mol⁻¹ s⁻¹ wurde durch 2 geteilt; *c* Aus der Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion von **48** mit **26a** wurde mit $s = 1$ der Nucleophilie-Parameter für Thiophen ermittelt. Unter Anwendung von Gleichung 1.10 wurde eine Geschwindigkeitskonstante von 9.22×10^{-5} L mol⁻¹ s⁻¹ für die Reaktion mit **26c** berechnet; *d* Die berechnete Geschwindigkeitskonstante wurde zur Bestimmung der partiellen Geschwindigkeitskonstanten durch 2 geteilt.

Diese Aktivierung ist vergleichbar mit der einer Methylgruppe, was erstaunlich ist, da der Hammett-Parameter einer Methylgruppe ($\sigma_p^+ = -0.31$) deutlich negativer ist als der einer Tributylstannylgruppe ($\sigma_p^+ = -0.12$).^[101]

Aus den relativen Reaktivitäten in Schema 1.90 lässt sich ein *ipso*-Effekt von 5-22 für eine Tributylstannylgruppe ableiten.

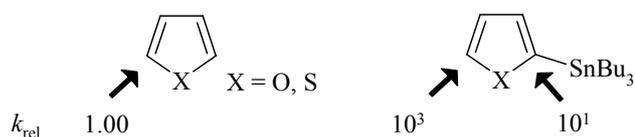
Schema 1.90 *ipso*-Effekt

			Faktor
	46	17	
26c	k_2 (20 °C)/L mol ⁻¹ s ⁻¹	13.5 ^a	298
			~22
			
	16	18	
26c	k_2 (20 °C)/L mol ⁻¹ s ⁻¹	12.2	147 ^b
			~12
			
	23	25	
26c	k_2 (20 °C)/L mol ⁻¹ s ⁻¹	7.7×10^{-2}	3.85×10^{-1} ^c
			~5

a aus Lit.^[82] *b* Partielle Geschwindigkeitskonstante. Die beobachtete Geschwindigkeitskonstante von 294 L mol⁻¹ s⁻¹ wurde durch 2 geteilt; *c* Partielle Geschwindigkeitskonstante. Die beobachtete Geschwindigkeitskonstante von 7.69×10^{-1} L mol⁻¹ s⁻¹ wurde durch 2 geteilt.

Selbst wenn der *ipso*-Stannyl-Effekt bei diesen Verbindungen durch den zweiten elektronenliefernden Substituenten abgeschwächt wird, leitet sich aus dem Vergleich von Schema 1.89 und Schema 1.90 ab, dass die Tributylstannylgruppe in 2-(Tributylstannyl)furan und -thiophen die 5-Position beträchtlich stärker aktiviert als die 2-Position (Schema 1.91), was die ausschließliche Bildung des stannylierten Primärproduktes **34** und **38** nahelegt.

Schema 1.91



Man könnte nun einwenden, dass diese Argumentation auf einem Zirkelschluss basiert, da zur Interpretation der kinetischen Daten der ausschließliche Angriff des Benzhydrylkations an C-5 angenommen wurde.

Die aus dem Vergleich von **46** und **16** abgeleitete annähernd gleich große Aktivierung der 5-Position durch eine 2-Methyl- und eine 2-Tributylstannylgruppe wird durch die ähnlich großen Geschwindigkeitskonstanten des elektrophilen Angriffs an **17** und **18** bestätigt.

Aus den Geschwindigkeitskonstanten der Reaktionen der stannylierten Furane **16-18** mit **26c,d** wurden die in Abb. 1.11 abgebildeten Steigungsparameter bestimmt. Da sich die Reaktivitäten der Carbenium-Ionen um mehr als 4 Größenordnungen unterscheiden, können die *s*-Parameter als vertrauenswürdig angesehen werden.

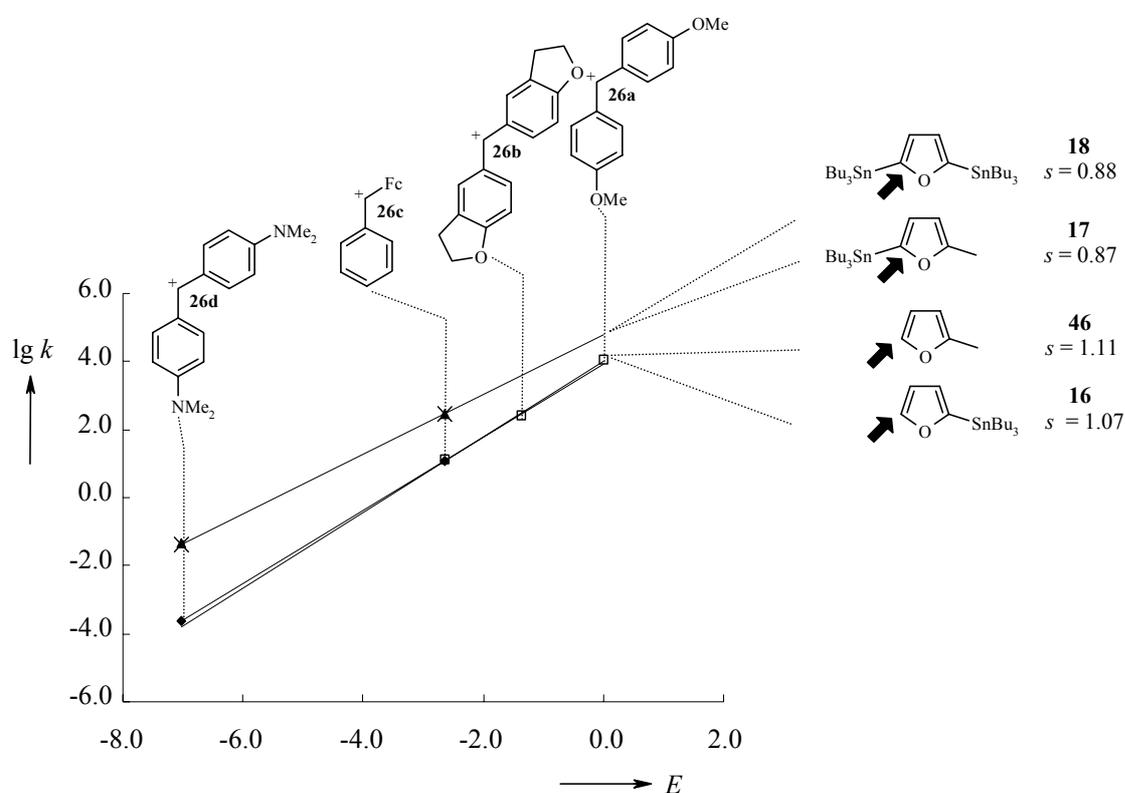
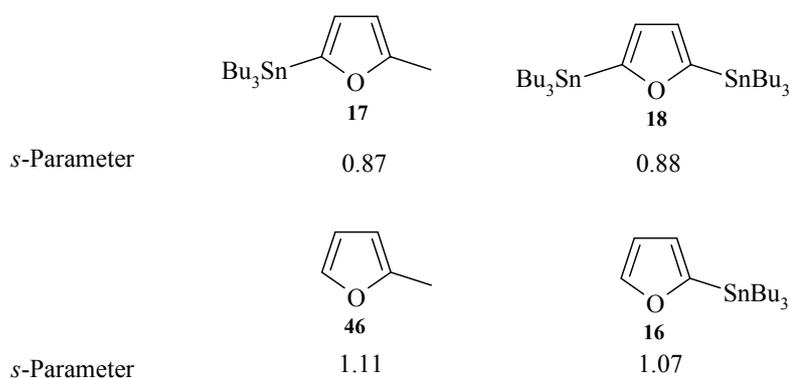


Abb. 1.11 Geschwindigkeitskonstanten der Reaktionen der Furane **16-18** und **46** mit Benzhydrylkationen **26a-d** (CH_2Cl_2 , 20 °C).

Schema 1.93



Die in Kapitel 1.2.6.3 diskutierte Beziehung zwischen nucleophiler Reaktivität und Steigungsparameter s findet sich auch beim Vergleich der Furane **17/18** bzw. **46/16** wieder. Während die Furane **17/18** mit der hohen Nucleophilie ($N = 3.75$ bzw. $N = 5.47$) einen kleinen s -Parameter zeigen ($s = 0.9$), beobachteten wir für die weniger nucleophilen Verbindungen **46/16** ($N = 3.61$ bzw. $N = 3.65$) einen hohen s -Wert ($s = 1.1$, Schema 1.93).

1.3 Schlussfolgerung und Ausblick

In diesem Abschnitt wurde gezeigt, dass die Einführung von Trialkylsilyl- und Tributylstannylgruppen in Heteroarene den *ipso*-Angriff von Carbenium-Ionen nicht um 4 bzw. 8 Größenordnungen beschleunigt, wie aus Protodesilylierungs-Experimenten extrapoliert worden ist.^[35]

In Reaktionen von mono-silylierten Heteroarenen mit Benzhydrylkationen, die in Gegenwart eines Protonenschwamms (DTBP) durchgeführt wurden, konnte gezeigt werden, dass der Angriff am unsubstituierten Kohlenstoff C-5 erfolgt. Um das synthetische Potential dieser Reaktion zu überprüfen, sollten die mono-silylierten Heteroarene mit synthetisch wichtigen Elektrophilen (X^+ , NO_2^+ , RCO^+ , etc.) umgesetzt werden. Hierbei sollte sich zeigen, ob auch sterisch weniger anspruchsvolle Elektrophile den mit Benzhydrylkationen beobachteten Reaktionsweg einschlagen. Da die kinetischen Daten mit den stannylierten Heteroarenen ebenfalls ausschließlich auf den Angriff an die 5-Position hinweisen, sollten die Bemühungen fortgesetzt werden, die der Reaktion nachfolgende Protodestannylierung zu verhindern.

Aus den vorliegenden kinetischen Daten wurde eine Theorie zur Bedeutung des *s*-Parameters abgeleitet, die sich jedoch nur auf wenige Messpunkte stützt. Zur Bestätigung der Theorie ist es daher erforderlich, weitere kinetische Experimente mit weniger reaktiven Benzhydrylkationen durchzuführen, um zuverlässigere *s*-Parameter für die Diskussion zu erhalten.

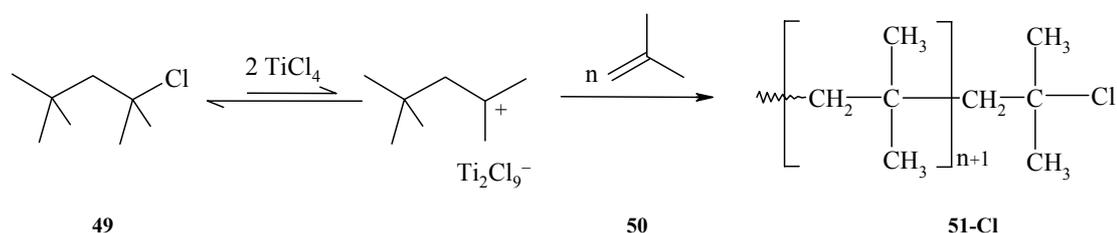
1.4 Darstellung endgruppenfunktionalisierter Polymere

1.4.1 Einleitung

Die Entwicklung der lebenden kationischen Polymerisation eröffnete auf dem Gebiet des Makromolekularen Engineerings zu Beginn der 1980er Jahre neue Möglichkeiten.^{[102], [103]} So sind auf diese Weise Polymere mit fast einheitlicher Länge, d. h. enger Molekulargewichtsverteilung zugänglich. Da lebende Polymere nach Zugabe von Monomer weiterwachsen, kann durch aufeinanderfolgende Verwendung von verschiedenen Monomeren die Darstellung von Block-Copolymeren erreicht werden. Durch lebende kationische Polymerisation erzeugte Polymere mit definierten Endgruppen können als Makromonomere nach anionischen oder radikalischen Mechanismen weiterpolymerisiert werden.

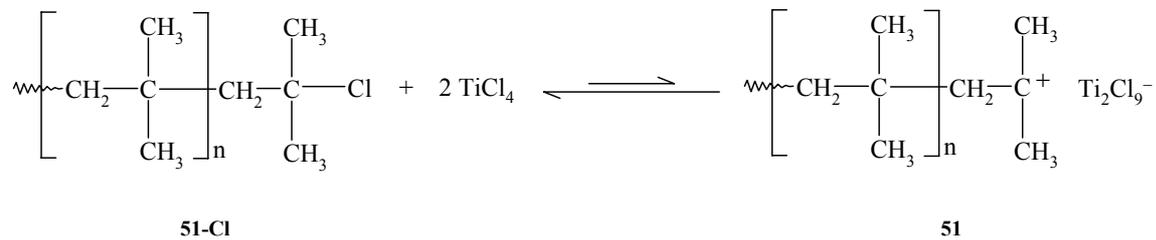
In der Gruppe von Faust^{[104], [105], [106], [107]} wurde in den vergangenen Jahren die Weiterentwicklung der lebenden kationischen Polymerisation im Hinblick auf eine Endgruppenfunktionalisierung der Polymere vorangetrieben. Hierbei stand Polyisobutylen (PIB, **51**), welches durch lebende kationische Polymerisation von Isobutylen (IB, **50**) mit Titan-tetrachlorid und 2-Chlor-2,4,4-trimethylpentan (**49**) als Initiatorsystem zugänglich ist (Schema 1.94), im Vordergrund der Forschung.

Schema 1.94



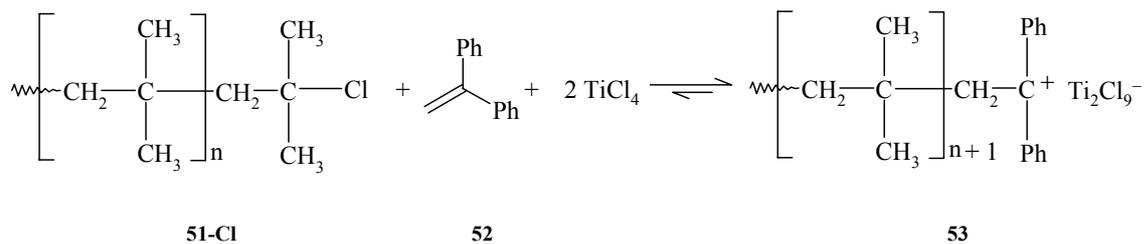
Versuche, das durch Ionisation von PIB-Cl (**51-Cl**) gebildete endständige *tert* Carbenium-Ion (PIB, **51**) durch Umsetzung mit Nucleophilen zu funktionalisieren, zeigten, dass das Ionisationsgleichgewicht weit auf der linken Seite liegt (Schema 1.95).

Schema 1.95



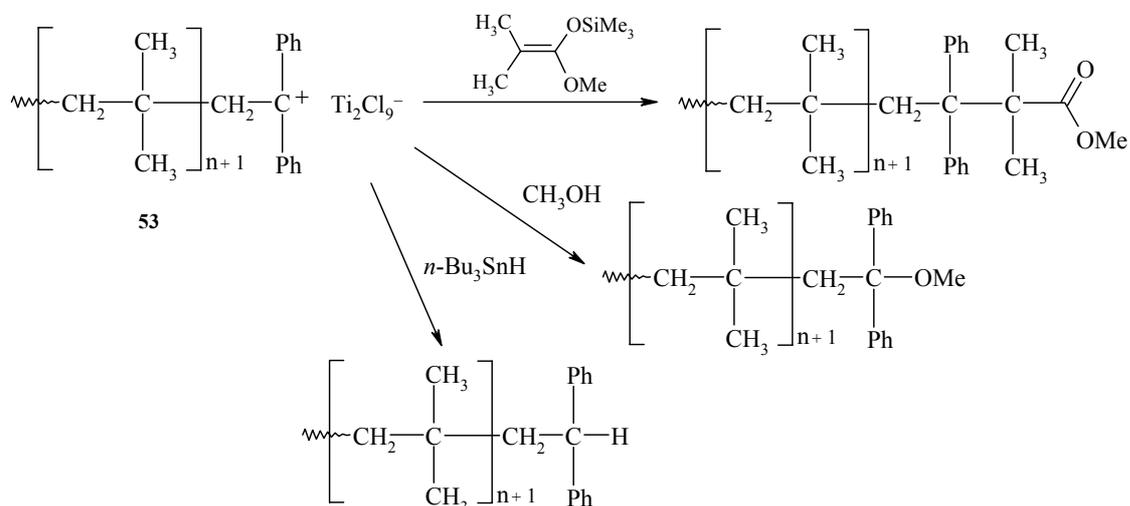
Reaktionen von PIB-Cl (**51-Cl**) mit Diphenylethylen (DPE, **52**) und Titan-tetrachlorid, im folgenden als Capping-Reaktionen bezeichnet, führen zur Bildung von stabilen Diarylcarbenium-Ionen (PIB-DPE, **53**) (Schema 1.96). Das Gleichgewicht liegt aufgrund der großen Stabilität der gebildeten Kationen auf der rechten Seite. Diphenylethylen polymerisiert unter diesen Bedingungen nicht.

Schema 1.96



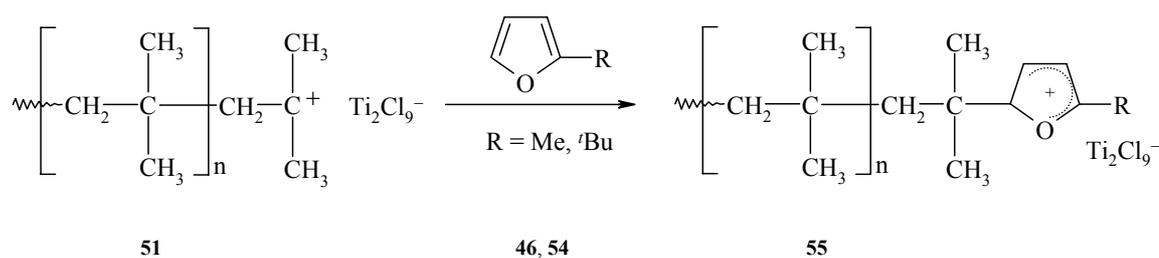
Wie die Beispiele in Schema 1.97 zeigen, ist die Funktionalisierung dieser DPE-terminierten lebenden Polyisobutylene (PIB-DPE, **53**) durch Abfangen mit Nucleophilen möglich.^{[108], [109]}

Schema 1.97



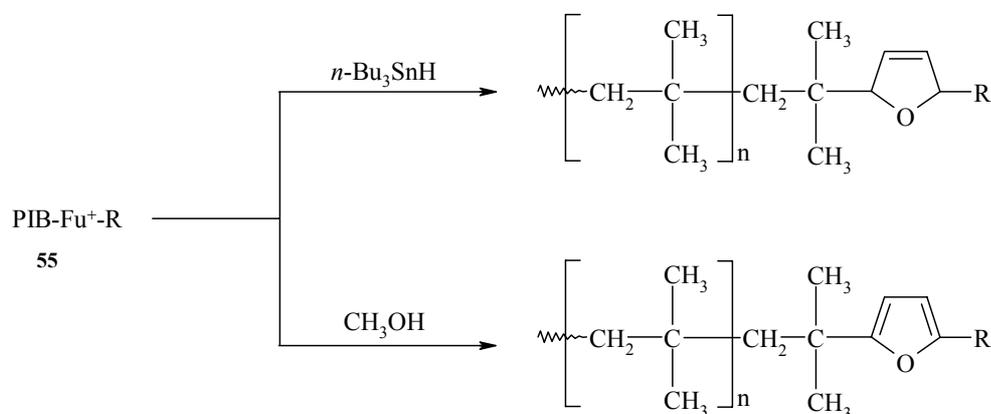
Da die Capping-Reaktionen von lebendem PIB (**51**) mit DPE (**52**) nur bei tiefen Temperaturen und z. T. nicht vollständig erfolgten, wurden Überlegungen über andere mögliche Capping-Reagenzien angestellt. Diese führten zum Einsatz von 2-alkyl-substituierten Furanen.^[110] Der Angriff des PIB (**51**) auf diese Furane (**46, 54**) erfolgt auf die 5-Position (Schema 1.98).

Schema 1.98



Das bei der Reaktion gebildete Alkoxyallylkation (PIB-Fu⁺-R, **55**) konnte durch Tributylzinnhydrid sowie mit Methanol abgefangen werden (Schema 1.99).

Schema 1.99



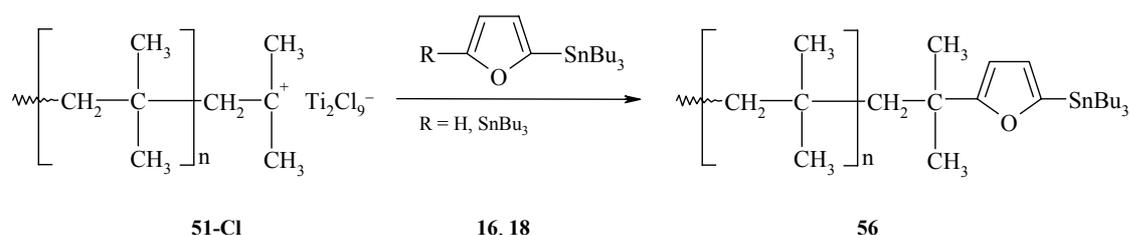
Vorteil des Einsatzes von 2-Alkyfuranen (**46, 54**) in Capping-Reaktionen ist der größere Wert der Gleichgewichtskonstanten dieser Reaktion, sowie die größere Variabilität hinsichtlich von Folgereaktionen.

Zwar konnte durch die Anwendung von 2-alkyl-substituierten Furanen (**46, 54**) die Gleichgewichtslage der Capping-Reaktion nach rechts gegenüber der entsprechenden Reaktion mit Diphenylethylen (DPE, **52**) verschoben werden, die Capping-Geschwindigkeit wurde durch den Einsatz der Heteroarene jedoch nicht erhöht.

1.4.2 Aufgabenstellung

Da nach Kapitel 1.2.5 auch Silyl- und Stannylgruppen die Reaktivität von Furan steigern, sollte die Einsetzbarkeit silylierter und stannylierter Furane zur Endgruppenfunktionalisierung von Polyisobutylen (**51-Cl**) überprüft werden (Schema 1.100).

Schema 1.100

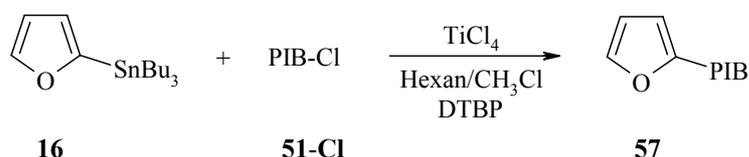


Die mit 2-(Tributylstannyl)furan (**16**) endgruppenfunktionalisierten Polyisobutylene könnten in einer Folgereaktion erneut elektrophil in 5-Position angegriffen oder nach Deprotonierung mit z. B. Butyllithium anionisch weiterpolymerisiert werden.

1.4.3 Charakterisierung der Capping-Produkte

Bei der Capping-Reaktion von Polyisobutylenchlorid (PIB-Cl, **51-Cl**) mit 2-(Tributylstannyl)furan (**16**) beschrieben Faust et al.^[110] 2-Furanylpolyisobutylen (PIB-Furan, **57**) als einziges Reaktionsprodukt (Schema 1.101).

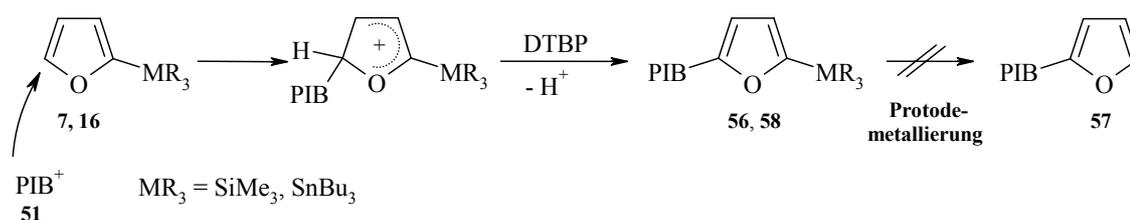
Schema 1.101



Nachdem die Untersuchungen in Kapitel (1.2) zeigten, dass 2-(Trialkylsilyl)- (**7-9**) und 2-(Tributylstannyl)furan (**16**) von Carbenium-Ionen an C-5 angegriffen werden und die Protodemetallierung durch Zusatz von Di-*tert*-butylpyridin unterdrückt bzw.

zurückgedrängt werden kann (Schema 1.102), sollte diese Methodik auf die Endgruppenfunktionalisierung übertragen werden. Dazu wurde unter Stickstoffatmosphäre bei -80 °C Isobutylen mit 2-Chlor-2,4,4-trimethylpentan/Titantetrachlorid als Initiatoren in Hexan/Methylchlorid polymerisiert und Di-*tert*-butylpyridin zugegeben. Die dabei erhaltene Lösung an lebendem Polyisobutylen wurde aufgeteilt und mit 1.3 Äquivalenten 2-(Trimethylsilyl)- (**7**) bzw. 2-(Tributylstannyl)furan (**16**) versetzt.

Schema 1.102



Die Capping-Reaktionen wurden nach den in Tab. 1.23 angegebenen Zeiten durch Zuspritzen von abgekühltem Methanol bzw. ammoniakalischer Methanol-Lösung abgebrochen.

Tab. 1.23 Darstellung von PIB-Furan (**57**) und PIB-Furan-MR₃ (**56, 58**) aus PIB-Cl (**51-Cl**) mit 2-(Trimethylsilyl)furan (**7**) bzw. 2-(Tributylstannyl)furan (**16**) (Hexan/Methylchlorid 60:40, -80 °C).

Nucleophil	[DTBP] _{Capping} / mol L ⁻¹	Zeit/ min	Produktverhältnis ^a	
			PIB-Furan	PIB-Fu-MR ₃
	2.26×10^{-2}	30 ^b		100 %
	2.26×10^{-2}	7 ^b	50 %	50 %
	2.00×10^{-2}	12 ^c	17 %	83 %

[TMPCl]: 1.0×10^{-2} mol L⁻¹; [DTBP]_{Polymerisation}: 6.0×10^{-3} mol L⁻¹; [IB]: 3.6×10^{-1} mol L⁻¹; [TiCl₄]: 4.0×10^{-2} mol L⁻¹; [Furan-MR₃]: 1.3×10^{-2} mol L⁻¹; ^a Produktverhältnisse aus den Integralverhältnissen im ¹H-NMR-Spektrum des Rohproduktes bestimmt; ^b Quenchen mit MeOH; ^c Quenchen mit NH₃/MeOH.

Die Identifikation der endgruppenfunktionalisierten Polymere **56-58** erfolgte, wie am Beispiel des 2-Polyisobutylenyl-5-(trimethylsilyl)furan (**58**) gezeigt, über die charakteristischen Protonensignale der Furanringe (Abb. 1.12).

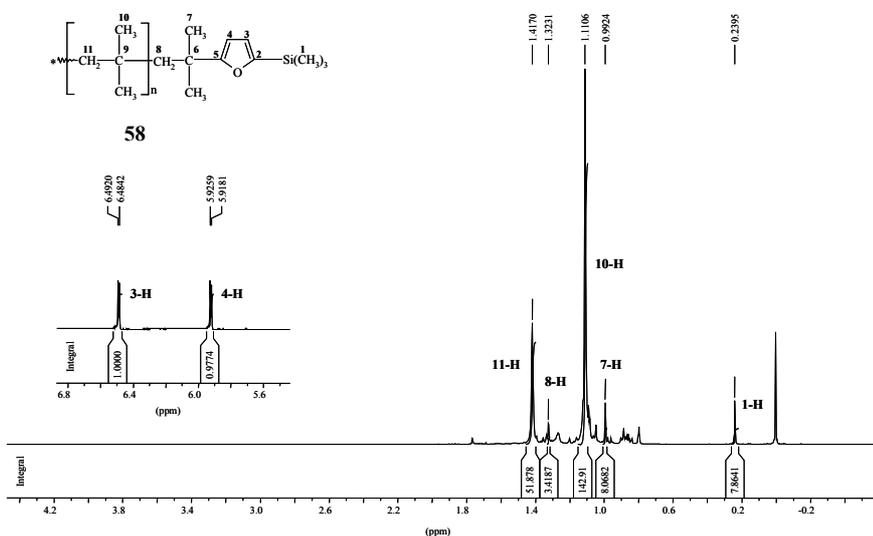


Abb. 1.12 $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von PIB-Furan- SiMe_3 (**58**) (400 MHz, CDCl_3).

Während die Capping-Reaktion mit 2-(Trimethylsilyl)furan (**7**) selektiv **58** lieferte (Tab. 1.23), führte die Endgruppenfunktionalisierung mit 2-(Tributylstannyl)furan (**16**) zu einem Gemisch aus **56** und **57** (Abb. 1.13).

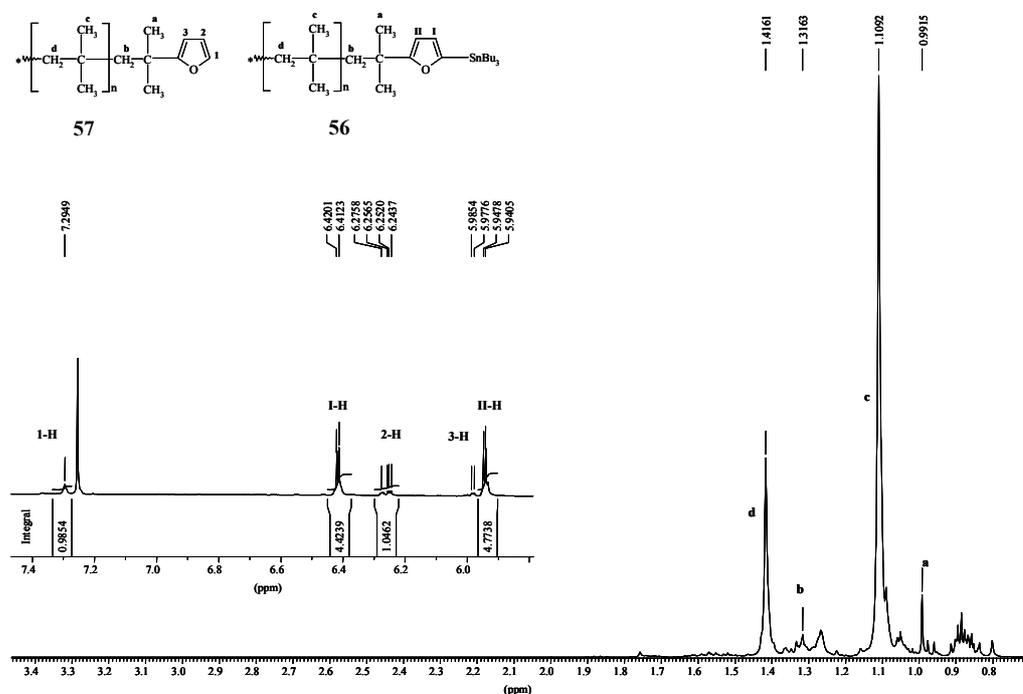
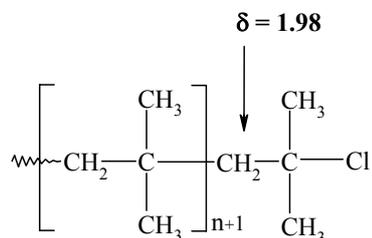


Abb. 1.13 $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum eines Gemisches aus PIB-Furan- SnBu_3 (**56**) und PIB-Furan (**57**) (400 MHz, CDCl_3).

Der Gehalt an unverbrauchtem Polyisobutylenchlorid (PIB-Cl, **51-Cl**) wurde aus den Integralen der endständigen Methylengruppe ($\delta = 1.98$) bestimmt.



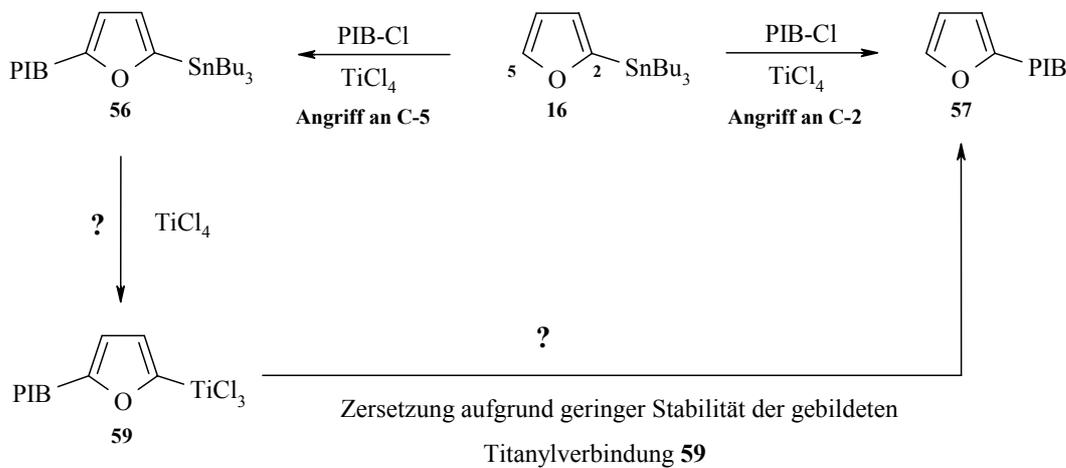
Die Ausbeute von PIB-Furan-SnBu₃ (**56**) im endgruppenfunktionalisierten Polymergemisch konnte von 50 auf 83 % erhöht werden, indem zum Abbruch der Capping-Reaktion statt Methanol eine ammoniakalische Methanol-Lösung eingesetzt wurde (Tab. 1.23, Eintrag 3). So wurden die bei der Reaktion von Titantetrachlorid mit Methanol freigesetzten Protonen abgefangen und die Protodestannylierung während der Aufarbeitung weitestgehend verhindert.

1.4.4 Capping-Reaktionen in Gegenwart unterschiedlicher Titantetrachlorid-Konzentrationen

1.4.4.1 Einfluss von Titantetrachlorid auf den Reaktionsverlauf

Für das Auftreten von 17 % PIB-Furan (**57**) im Polymergemisch (Tab. 1.23, Eintrag 3) sind mehrere Erklärungen denkbar. Neben dem Angriff des Polyisobutylenyl-Kations (**51**) auf den stannylierten Kohlenstoff C-2 kann die Destannylierung von (**56**) als Folge einer Wechselwirkung mit dem im Überschuss eingesetzten Titantetrachlorid nicht ausgeschlossen werden (Schema 1.103).

Schema 1.103



Die Protodestannylierung durch das beim elektrophilen Angriff auf C-5 abgespaltene Proton hingegen sollte durch den im Überschuss eingesetzten Protonenschwamm (DTBP) weitestgehend unterbunden werden. Dagegen kann die Destannylierung bei der wässrigen Aufarbeitung nicht ausgeschlossen werden.

Das Verhalten von **56** gegenüber Titanatetrachlorid wurde in Versuchsreihen mit unterschiedlichen Lewis-Säure-Konzentrationen untersucht. Dazu wurden Lösungen (Hexan/ CH_3Cl) an lebendem Polyisobutylen (**51-Cl**) in Gegenwart unterschiedlicher Mengen TiCl_4 und Di-*tert*-butylpyridin mit 1.5 Äquivalenten 2-(Tributylstannyl)furan (**16**) bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ versetzt. Die dabei eintretenden Capping-Reaktionen wurden nach unterschiedlichen Reaktionszeiten durch Zusatz einer ammoniakalischen Methanol-Lösung abgebrochen und die Produkte $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch analysiert.

1.4.4.2 Verbrauch an PIB-Cl

Der Umsatz bei den Capping-Reaktionen wurde NMR-spektroskopisch durch das Verschwinden des Methylensignals von PIB-Cl (**51-Cl**) bei $\delta = 1.98$ verfolgt. Während bei Reaktionen, die in Gegenwart von $4.0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ Titanatetrachlorid durchgeführt wurden, die Funktionalisierung nach 12 min vollständig abgeschlossen war, wurde in Gegenwart einer geringeren Lewis-Säure-Konzentration ($[\text{TiCl}_4] = 2.0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$) nach dieser Reaktionszeit eine Endgruppenfunktionalisierung von etwa 70 % erhalten, die auch beim längeren Warten nicht über 80 % anstieg (Abb. 1.14).

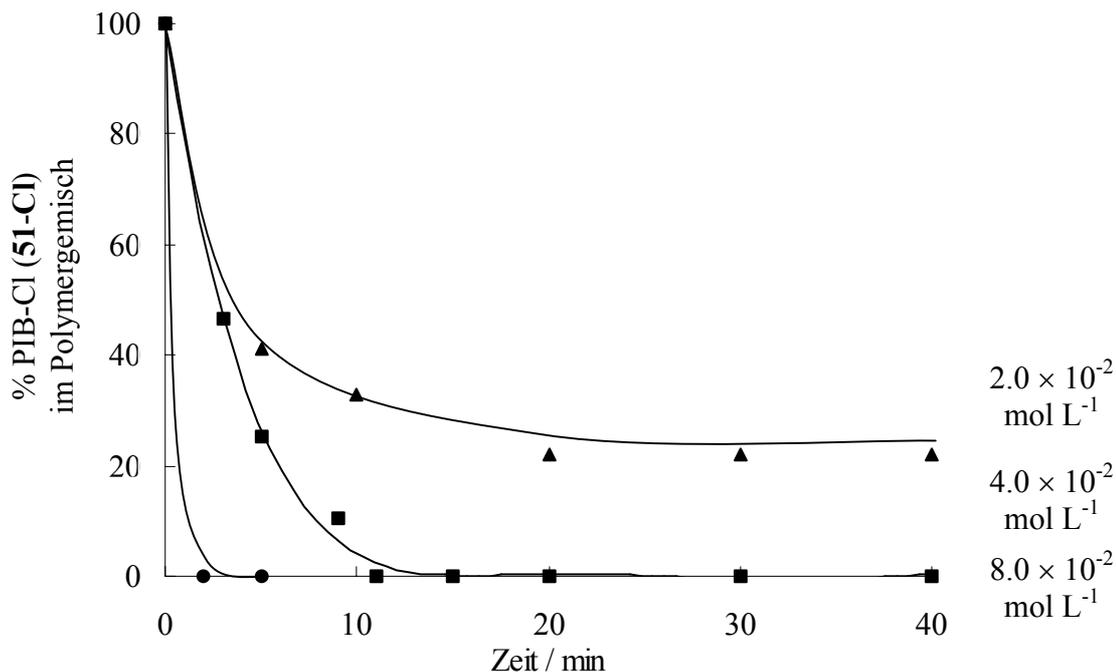
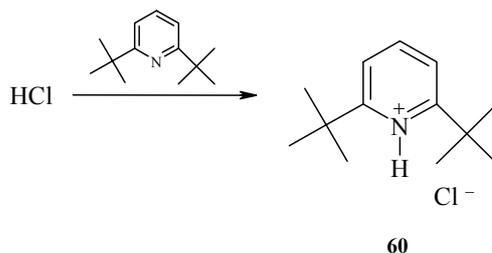


Abb. 1.14 Verbrauch an PIB-Cl (**51-Cl**, $1.0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$) in der Reaktion mit 2-(Tributylstannyl)furan (**16**, $1.5 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$) in Abhängigkeit von der Zeit ($[\text{TiCl}_4] = 2.0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, $4.0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ und $8.0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, Hexan/ CH_3Cl 60:40, -80°C).

Zur Ionisation eines Äquivalents PIB-Cl (**51-Cl**) werden 2 Äquivalente Titan-tetrachlorid benötigt, da bei der Reaktion das komplexe Gegenion Ti_2Cl_9^- gebildet wird (Schema 1.95). Der unvollständige Umsatz von **51-Cl** bei Verwendung von exakt 2 Äquivalenten Lewis-Säure (Abb. 1.14) kann daher durch Spuren an Feuchtigkeit erklärt werden, durch die TiCl_4 zersetzt wird.

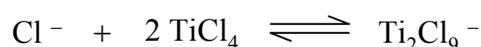
Da das bei der Hydrolyse der Lewis-Säure gebildete HCl durch den eingesetzten Protonenschwamm abgefangen wird, werden Chlorid-Ionen freigesetzt (Schema 1.104).

Schema 1.104



Diese reagieren mit 2 Äquivalenten Titantetrachlorid zu Ti_2Cl_9^- , so dass pro Wassermolekül 3 Moleküle Titantetrachlorid verbraucht werden (Schema 1.105).

Schema 1.105



Wurde die Versuchsreihe hingegen in Gegenwart einer hohen Titantetrachlorid-Konzentration ($[\text{TiCl}_4] = 8.0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$) durchgeführt, wurde die vollständige Umsetzung schon nach 3 min erreicht (Abb. 1.14).

1.4.4.3 Produktverteilung

In Gegenwart einer niedrigen Titantetrachlorid-Konzentration ($[\text{TiCl}_4] = 2.0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$) wurde als Produkt der Capping-Reaktionen nahezu quantitativ PIB-Furan-SnBu₃ (**56**) erhalten. Dagegen lieferten die Umsetzungen in Gegenwart von $4.0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ Titantetrachlorid das endgruppenfunktionalisierte Polymergemisch aus **56** und **57**, obwohl gleichbleibende Mengen an Methanol/Ammoniak-Lösung zur Aufarbeitung verwendet wurden (Abb. 1.15).

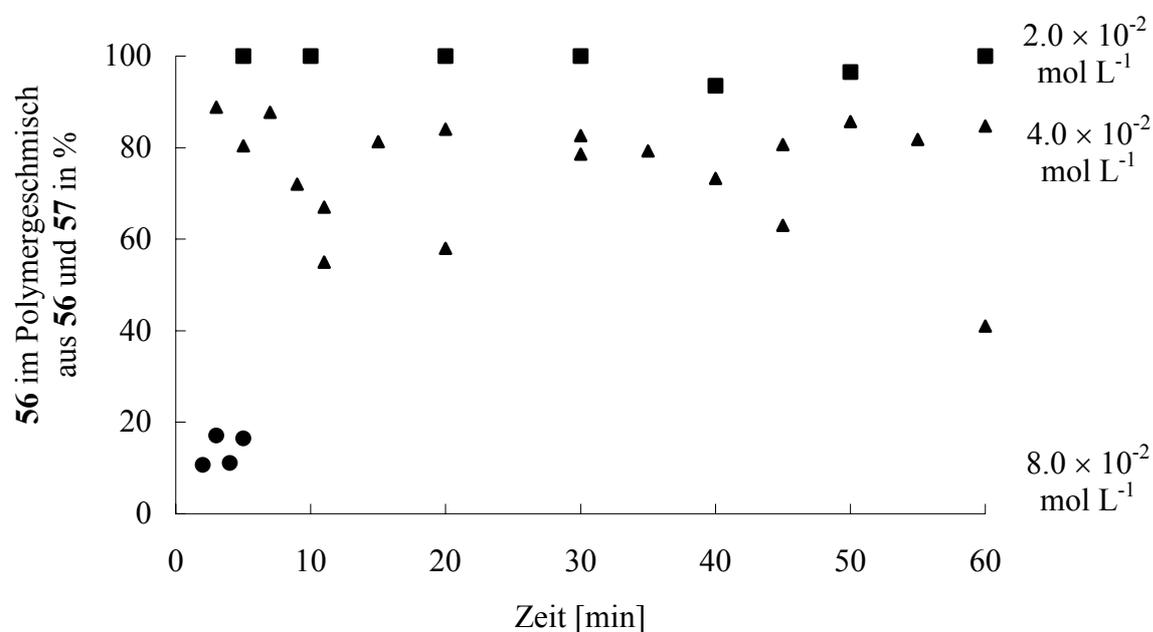


Abb. 1.15 Anteil an PIB-Furan-SnBu₃ (**56**) im endgruppenfunktionalisierten Polymergemisch (**56** und **57**) in Abhängigkeit von der Reaktionsdauer ($[\text{TiCl}_4] = 2.0 \times 10^{-2}$, 4.0×10^{-2} und $8.0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, Hexan/CH₃Cl 60:40, -80 °C).

Abbildung 1.15 zeigt, dass in der Versuchsreihe mit einer Titantetrachlorid-Konzentration von $4.0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ bei manchen Experimenten der Anteil an stannylisiertem Produkt **56** gering ist, wobei kein Zusammenhang mit der Reaktionszeit feststellbar ist. Es kann daher ausgeschlossen werden, dass die bei der Capping-Reaktion gebildeten Produkte mit Titantetrachlorid reagieren.

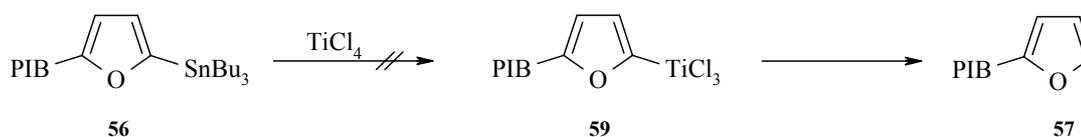
Der geringe Anteil an PIB-Furan-SnBu₃ (**56**) in einigen Polymergemischen kann auf die zu geringe Menge an ammoniakalischer Methanol-Lösung zum Abbrechen der Reaktion zurückgeführt werden. Diese reichte nicht in allen Fällen aus, um alle bei der Hydrolyse des Titantetrachlorids gebildeten Protonen abzufangen, die die Destannylierung des gebildeten PIB-Furan-SnBu₃ (**56**) einleiten.

Die Verringerung der Titantetrachlorid-Konzentration ($[\text{TiCl}_4] = 2.0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$) führte zur Bildung einer geringeren Menge an HCl während der Aufarbeitung, die nun quantitativ von dem zugesetzten Ammoniak neutralisiert wurde. Die Protodestannylierung des PIB-Furan-SnBu₃ (**56**) während der Aufarbeitung wurde somit verhindert, so dass der Anteil an stannylisiertem Produkt PIB-Furan-SnBu₃ (**56**) höher ausfiel.

In Übereinstimmung mit dieser Interpretation wurde in der Versuchsreihe in Gegenwart einer sehr hohen Titantetrachlorid-Konzentration ($[\text{TiCl}_4] = 8.0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$) fast ausschließlich das destannylierte Produkt **57** erhalten.

Die Bildung des PIB-Furans (**57**) ist somit nicht vom Grad der Endgruppenfunktionalisierung des Polyisobutylen (**51**) abhängig. Ferner ist das bei der Capping-Reaktion gebildete PIB-Furan-SnBu₃ (**56**) gegenüber Titantetrachlorid stabil. Die Zersetzung von PIB-Furan-SnBu₃ (**56**) durch Transmetallierung erscheint daher unwahrscheinlich (Schema 1.106).

Schema 1.106

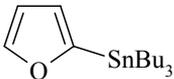
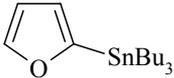
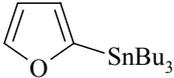
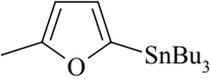
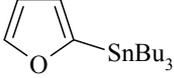


Die Lewis-Säure-Konzentration steuert demnach über die Menge der während der Aufarbeitung auftretenden Protonen die Produktverteilung.

1.4.5 NMR-spektroskopische Untersuchungen

Zur Untersuchung der Stabilität von 2-(Tributylstannyl)furan (**16**) in Gegenwart von Titan-tetrachlorid wurden NMR-spektroskopische Untersuchungen durchgeführt (Tab. 1.24). Hierbei wurden die Arene **16** und **17** unter Argonatmosphäre (glove box) in einem mehrfach ausgeheizten NMR-Röhrchen in deuteriertem Lösungsmittel vorgelegt und dieses mit einem Septum verschlossen. Dies ermöglichte die Zugabe der Lewis-Säure ohne Öffnen des NMR-Röhrchens und verringerte die eingeschleppten Feuchtigkeitsspuren.

Tab. 1.24 NMR-spektroskopische Untersuchungen der Wechselwirkung von TiCl_4 mit den stannylierten Furanen **16** und **17**.

Nucleophil	Äquivalente		Solvens	Rkt.- temp.	Beobachtungen
	DTBP	TiCl_4			
 16	---	1.9	CDCl_3	20 °C	Braune Suspension, Signale eines Furanderivats
	---	0.3	CDCl_3	20 °C	
 16	---	2.1	CDCl_3	-65 °C	Braune Suspension, 8 Signale: 2 × 3 - Signale 2 × 2 - Signale
	---	0.2	CDCl_3	-65 °C	
 16	1.1	0.5	CD_2Cl_2	-85 °C	Violette Lsg → braune Susp., Keine deutliche Veränderung
 17	0.70	2.1	CD_2Cl_2	-85 °C	Violette Lsg → braune Susp., Zersetzung
 16	1.0	2.0	CD_2Cl_2	20 °C ^a	Braune Suspension, Keine Produktidentifizierung

^a Vormischversuch: Zu der Lösung aus Titan-tetrachlorid und DTBP wurde 2-(Tributylstannyl)furan (**16**) zugesetzt.

Reaktionen in Chloroform bei 20 °C

Die Zugabe von Titan-tetrachlorid zur 2-(Tributylstannyl)furan-Lösung (**16**) führte zur Farbänderung der Lösung von farblos über gelb nach braun. Diese geht einher mit der Bildung eines feinen, dunkelbraunen Niederschlages, der eine deutliche Linienverbreiterung im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zur Folge hat. Werden lediglich 0.25 Äquiv. Lewis-Säure verwendet, so verlangsamt sich diese Farbreaktion deutlich. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum werden Tieffeld-verschobene Signale eines Furanderivates beobachtet. Die Identifikation des unlöslichen Feststoffes war nicht möglich.

Reaktionen in Chloroform bei -65 °C

Ein ähnliches Verhalten der Reaktionslösung wird bei Zugabe einer Titan-tetrachlorid-Lösung bei tiefen Temperaturen (-65 °C) beobachtet. Auch in diesen Experimenten färbt sich die Lösung braun und ein feiner Niederschlag fällt aus. Der Vergleich der chemischen Verschiebungen mit bekannten Verbindungen zeigt, dass Furan (**41**), 2-(Tributylstannyl)furan (**16**) sowie das durch Dimerisation gebildete 2,2'-Bifuryl (**61**) in der Lösung vorliegen (Abb. 1.16).

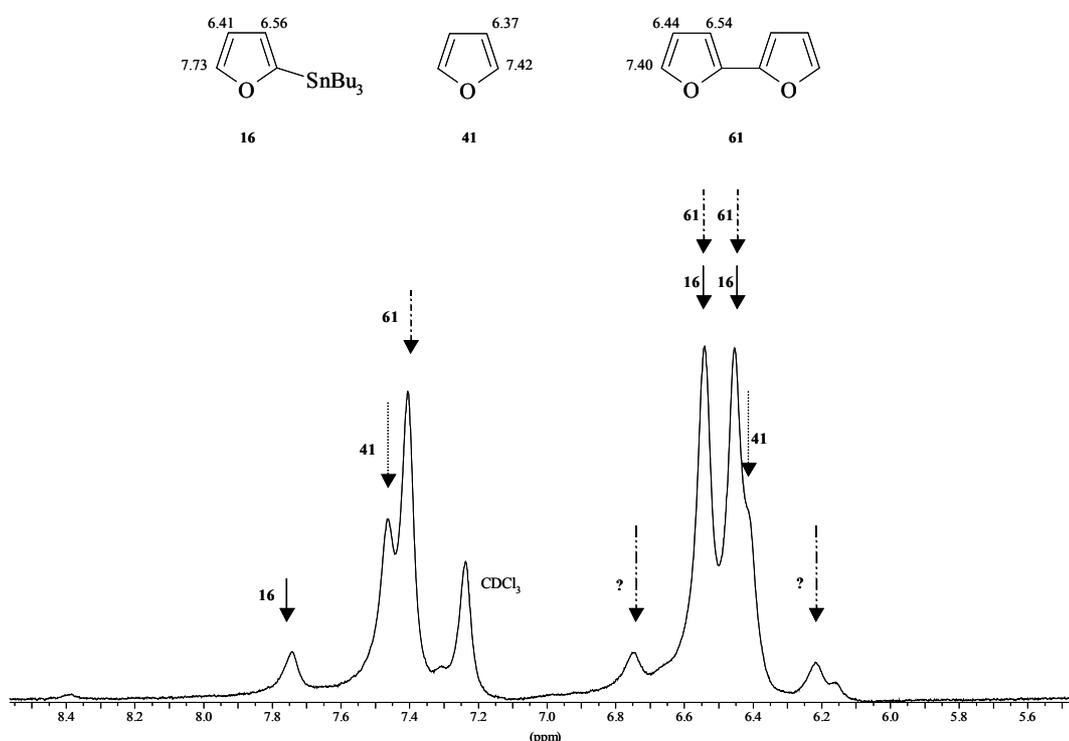


Abb. 1.16 $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Reaktion von 2-(Tributylstannyl)furan (**16**) mit TiCl_4 (400 MHz, CDCl_3 , -65 °C).

Reaktionen in Dichlormethan bei -85 °C in Gegenwart von Protonenschwamm

Um die Protodestannylierung einer möglicherweise durch Angriff des Titan-tetrachlorids auf C-5 gebildeten Titanorganischen-Verbindung zu verhindern, wurden NMR-spektroskopische Experimente in Gegenwart von Protonenschwamm (DTBP) durchgeführt. Dabei färbte sich die ursprünglich violette Lösung braun und es bildete sich ein feiner Niederschlag, was zur Linienverbreiterung im ^1H -NMR-Spektrum führte.

Reaktionen mit 2-(Tributylstannyl)furan (**16**)

Der Nachweis von nicht-protoniertem Protonenschwamm (DTBP) neben geringen Mengen von 2,6-Di-*tert*-butylpyridinumchlorid (**60**) im NMR-Spektrum deutet auf die vollständige Entfernung der durch Lewis-Säure bzw. Lösungsmittel eingeschleppten Protonen hin. Daneben wird das Auftreten einer neuen Verbindung beobachtet. Hierbei handelt es sich um 2,2'-Bifuryl (**61**), dessen Identifikation im ^{13}C -NMR-Spektrum bestätigt werden kann (Abb. 1.17).

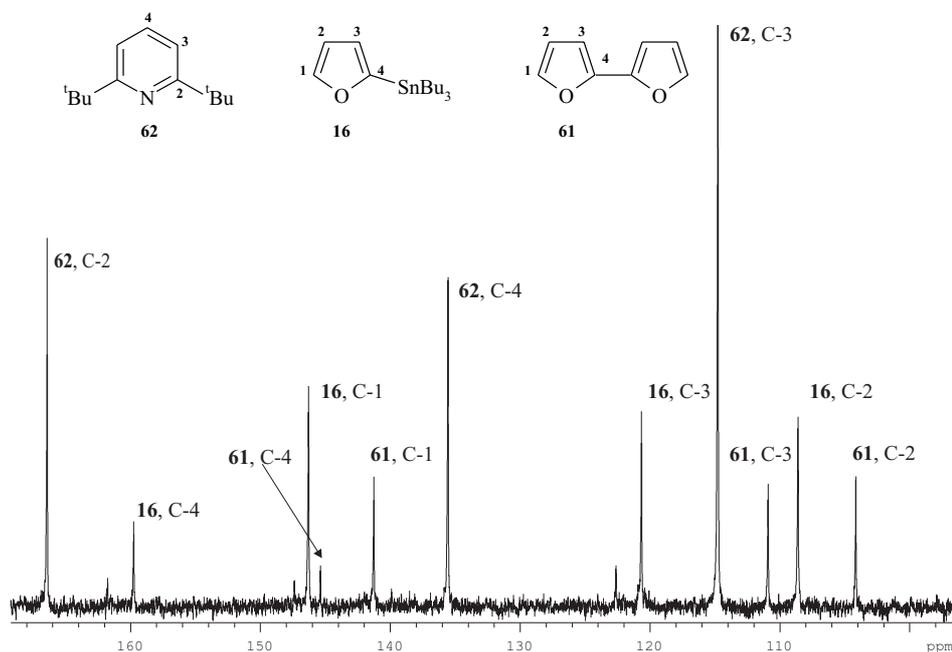


Abb. 1.17 *In situ* ^{13}C -NMR-Spektrum der Reaktion von 2-(Tributylstannyl)furan (**16**) mit Titan-tetrachlorid in Gegenwart von Protonenschwamm (75.5 MHz, CD_2Cl_2 , -85 °C).

Reaktionen mit 2-Methyl-5-(tributylstannyl)furan (17)

Wird statt 2-(Tributylstannyl)furan (16) 2-Methyl-5-(tributylstannyl)furan (17) eingesetzt, so wird das Verschwinden der Furan-Protonensignale bei $\delta = 5.97$ und 6.42 beobachtet. Dafür treten neben den Signalen des DTBP auch die des protonierten Protonenschwamms (2,6-Di-*tert*-butylpyridiniumchlorid, 60) auf. Die Identifikation von nicht-protoniertem DTBP schließt die Destannylierung des 2-Methyl-5-(tributylstannyl)furans (17) durch Protonen aus der Lewis-Säure aus. Die Zersetzung des eingesetzten Nucleophils wird daher auf die Wechselwirkung mit Titan-tetrachlorid zurückgeführt.

Wechselwirkung zwischen Protonenschwamm und Titan-tetrachlorid?

Um eine mögliche Wechselwirkung zwischen Titan-tetrachlorid und dem Protonenschwamm auszuschließen, wurden beide Komponenten bei Raumtemperatur unter Argonatmosphäre (glove box) in einem NMR-Röhrchen gemischt. Hierbei trat sofort Gelbfärbung auf und es bildete sich ein feiner Niederschlag. Die NMR-spektroskopische Untersuchung des Niederschlages in Acetonitril bestätigte, dass es sich hierbei um protoniertes DTBP (2,6-Di-*tert*-butylpyridiniumchlorid, 60) handelt. Die Quantifizierung der Menge an gebildeten Salz war jedoch nicht möglich.

Wurde dem Gemisch aus Titan-tetrachlorid und DTBP anschließend 2-(Tributylstannyl)furan (16) zugesetzt, kam es sofort zu einer intensiven Braunfärbung der Lösung und ein Niederschlag fiel aus. Die Produktidentifizierung war nicht möglich. Die untersuchten stannylierten Furane 16 und 17 sind demnach gegenüber Titan-tetrachlorid nicht stabil.

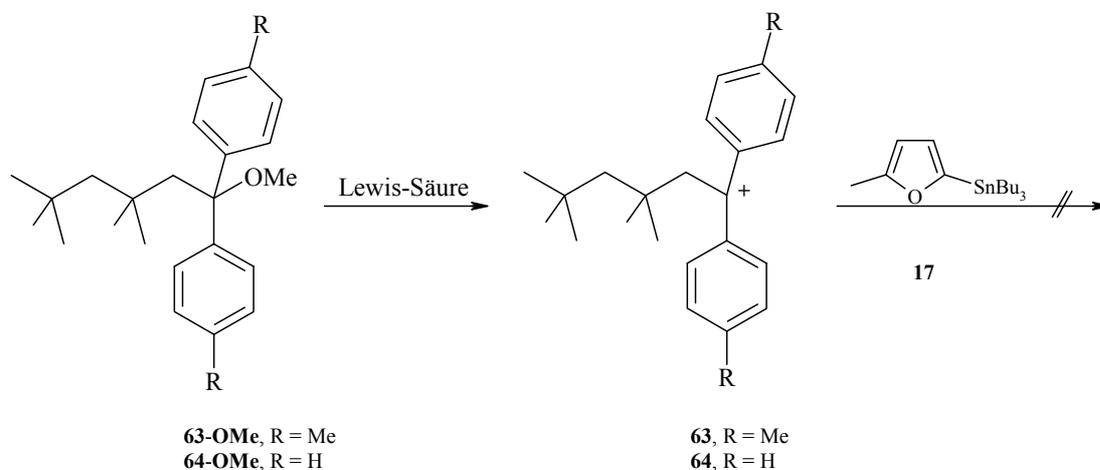
Reaktionen mit Silanen

Die Reaktionen von 2-(Trimethylsilyl)furan (7) bzw. 2-(Trimethylsilyl)thiophen (19) mit Titan-tetrachlorid bei Raumtemperatur führten zur langsamen Bildung von Furan (41) bzw. Thiophen (48), wobei die Identifikation eventuell auftretender Zwischenprodukte im NMR-Spektrum nicht möglich war.

1.4.6 Sterische Aspekte

Aufgrund der in Kapitel 1.2.5.4 beschriebenen relativen Reaktivität von 2-(Tributylstannyl)furan (**16**) und 2-Methyl-5-(tributylstannyl)furan (**17**) wäre zu erwarten, dass die Methyl-substituierte Verbindung als Capping-Reagenz noch geeigneter ist. In der Gruppe von Faust^[110] wurde jedoch keine Capping-Reaktion von Polyisobutylen (**51**) mit 2-Methyl-5-(tributylstannyl)furan (**17**) beobachtet. Dies kann auf sterische Wechselwirkungen zwischen dem *tert* Carbenium-Ion und der Tributylstannylgruppe zurückgeführt werden. Um den sterischen Anspruch von *tert* Carbenium-Ionen in Reaktionen mit stannylierten Furanen zu untersuchen, wurden Umsetzungen mit den Modellverbindungen TMP-DTE-OMe (1-Methoxy-1,1-bis(4-methylphenyl)-3,3,5,5-tetramethylhexan, **63-OMe**) und TMP-DPE-OMe (1-Methoxy-1,1-bisphenyl-3,3,5,5-tetramethylhexan, **64-OMe**) versucht (Schema 1.107).

Schema 1.107

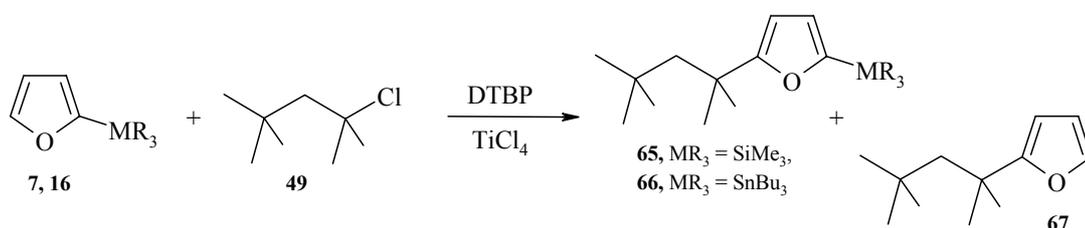


Unmittelbar nach Zugabe des Trimethylsilyltriflats zu den Lösungen der Methylether **63-OMe** und **64-OMe** trat eine intensive Gelbfärbung auf, die auf die Bildung der Kationen **63** und **64** hindeutete. Die Zugabe des Stannylfurans **17** hatte einen Farbumschlag nach Grün zur Folge. Die erwartete Entfärbung der Lösungen trat nicht ein. Ferner konnten in den ¹H-NMR-Spektren der Rohprodukte die erwarteten Substitutionsprodukte nicht identifiziert werden. Demnach sind entweder die sterischen Wechselwirkungen zwischen der Tributylstannylgruppe und dem *tert* Carbenium-Ion oder eine aufgrund der erhöhten Reaktivität von 2-Methyl-5-(tributylstannyl)furan (**17**) schnell

verlaufende Transmetallierung mit Titan-tetrachlorid für das Ausbleiben der Substitutionsreaktion verantwortlich. Die ermittelten Reaktivitätsdaten für 2-Methyl-5-(tributylstannyl)furan (**17**) lassen sich daher nicht auf Reaktionen mit *tert* Carbenium-Ionen übertragen.

1.4.7 Darstellung einer Modellverbindung

Durch Umsetzungen von 2-(Tributylstannyl)furan (**16**) bzw. 2-(Trimethylsilyl)furan (**7**) mit 2-Chlor-2,4,4-trimethylpentan (TMPCl, **49**) sollte versucht werden, Modellverbindungen für PIB-Furan-SnBu₃ (**56**) bzw. PIB-Furan-SiMe₃ (**58**) herzustellen (Tab. 1.25).



Tab. 1.25 Umsetzungen von 2-(Tributylstannyl)furan (**16**) bzw. 2-(Trimethylsilyl)furan (**7**) mit 2-Chloro-2,4,4-trimethylpentan (**49**) in Gegenwart von Protonenschwamm (DTBP) (CH₂Cl₂, -78 °C).

Nucleophil	Äquivalente					Rkt.- zeit/h	Produkte ^a	
	Nu	49	LS	DTBP _I ^b	DTBP _{II} ^c		67	65/66
 7	1.5	1.0	4.0	0.6	2.2	0.75	100	
	1.5	1.0	3.0	2.0 ^d		0.75	100	
 16	5.0	1.0	2.0	2.0 ^d		0.75	100	
	1.5	1.0	4.0	0.6	2.2	0.75	63	37
	1.5	1.0	4.0	0.6	2.2	0.75	64	36
	1.0	1.5	2.7	0.4	1.5	2.0	64	36
	1.0	1.5	2.7	0.4	1.5	6.0	94	6

LS = Lewis-Säure (TiCl₄); ^a Produktverhältnisse aus den Integralverhältnissen im ¹H-NMR-Spektrum des Rohproduktes bestimmt; ^b DTBP_I = Konzentration an DTBP, die während der Ionisation zum Abfangen der durch die Lewis-Säure (TiCl₄) eingeschleppten Protonen zugesetzt wird; ^c DTBP_{II} = Äquivalente DTBP, die die bei der elektrophilen Substitution freigesetzten Protonen abfangen sollen; ^d Polymergebundenes DTBP.

Hierzu wurden die Reaktionsbedingungen für die Capping-Reaktionen von Polyisobutylen (**51**) weitestgehend übernommen (DTBP, TiCl₄), doch wurde anstelle des Lösungsmittel-Gemisches Hexan/CH₃Cl (60:40) das polarere Solvens CH₂Cl₂ verwendet. Vor der Ionisation des Kationenvorläufers (**49**) wurde der Titantetrachlorid-Lösung zunächst 0.4-0.6 Äquiv. Protonenschwamm (DTBP_I) zugesetzt. Nach Zugabe des *tertiären* Alkylchlorids (TMPCl, **49**) wurde die Protonenschwammkonzentration erhöht (→ DTBP_{II}, Tab. 1.25). Anschließend wurden die Furanderivate **7** und **16** eingebracht und die Reaktionslösung über ein Kniestück in die vorgekühlte wässrige Ammoniak-Lösung geschüttet, um die Demetallierung während der Aufarbeitung zu verhindern (Tab. 1.25).

Reaktion von 2-(Trimethylsilyl)furan (**7**)

Die Reaktionen des 2-(Trimethylsilyl)furans (**7**) mit **49** lieferten analog der Reaktion mit dem Polyisobutylenyl-Kation (**51**) das silylierte Monoalkylierungsprodukt **65**, das jedoch nicht vom Protonenschwamm sowie dem Trimethylpentylchlorid **49** abgetrennt werden konnte (Tab. 1.25, Eintrag 1).

Reaktionen von 2-(Tributylstannyl)furan (**16**)

Bei der Umsetzung von **16** mit **49** in Gegenwart des Polymer-gebundenen Protonenschwamms entsteht ausschließlich das nicht-stannylierte Furan **67** (Tab. 1.25, Eintrag 2 und 3). Ersetzt man bei den eben beschriebenen Reaktionen den Polymer-gebundenen Protonenschwamm durch eine Lösung von Di-*tert*-butylpyridin, so ist neben **67** auch das stannylierte Produkt **66** nachweisbar (Tab. 1.25, Eintrag 4-6). Die Variation der Titantetrachlorid-Konzentration bei gleichbleibendem TiCl₄/Protonenschwamm-Verhältnis bewirkte keine Veränderung des Produktverhältnisses (Tab. 1.25, Eintrag 4-6). Die Verlängerung der Reaktionszeit von 2 h auf 6 h führte hingegen zu einer Verminderung der Konzentration an **66** (Tab. 1.25, Eintrag 7), was wiederum daraufhin deutet, dass das stannylierte Produkt **66** unter den Reaktionsbedingungen nicht stabil ist.

Produktidentifikation

Da die destillative bzw. säulenchromatographische Auftrennung der Produktgemische nicht gelungen ist, erfolgte die Identifizierung der Alkylierungsprodukte **65-67** über die Signale der 2 bzw. 3 Protonen der Furane im ¹H-NMR-Spektrum (Abb. 1.18).

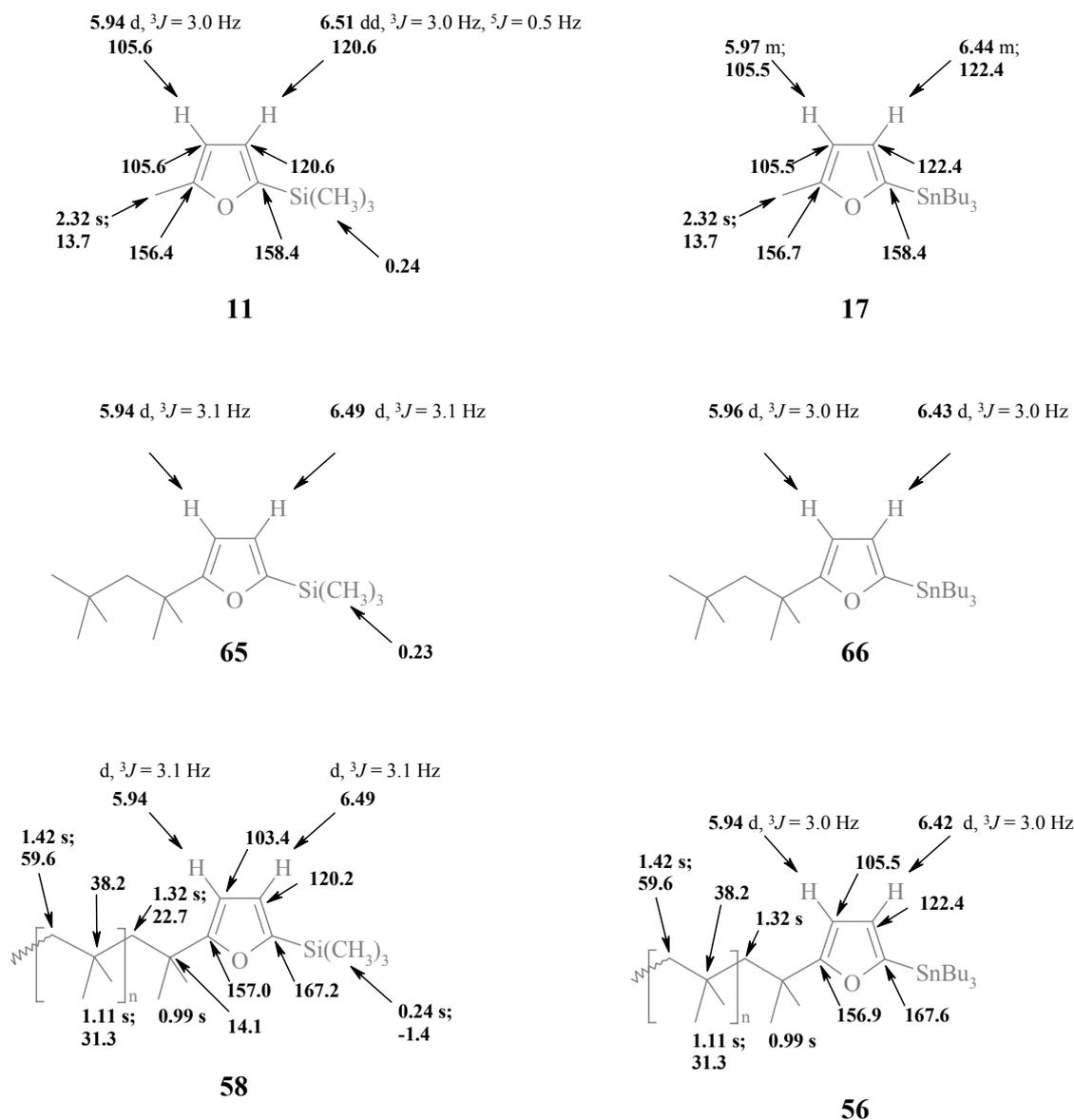


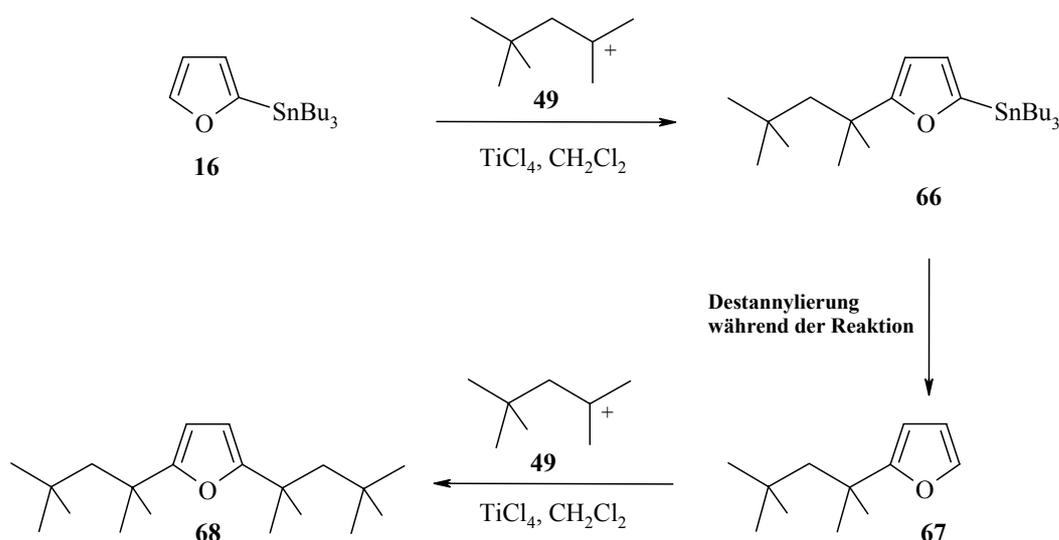
Abb. 1.18 Chemische Verschiebungen im ¹H- und ¹³C-NMR-Spektrum der silylierten und stannylierten Furane **11**, **17**, **56**, **58**, **65** und **66** (300 MHz, CDCl₃).

Diskussion

Das Fehlen des Dialkylierungsproduktes **68** liefert zwei mechanistische Informationen (Schema 1.108). Zum einen deutet es darauf hin, dass der Angriff des *tert* Carbokations auf den metallierten Kohlenstoff sterisch abgeschirmt wird. Dies wird durch die Reaktion des 2-Methyl-5-(tributylstannyl)furans (**17**) unterstützt, die zu einem nicht identifizierbaren Produkt führte. Zum anderen gibt es Hinweise auf die Destannylierung während der Aufarbeitung.

Aus den kinetischen Untersuchungen in Kapitel 1.2.5.4 kann abgeleitet werden, dass das 2-Alkylfuran **67** ähnlich reaktiv ist wie 2-(Tributylstannyl)furan (**16**). Würde **67** daher unmittelbar nach der Reaktion von **16** mit **49** entstehen, wäre eine Folgereaktion von **67** mit **49** wahrscheinlich (Schema 1.108).

Schema 1.108



Da im Produktgemisch jedoch das Disubstitutionsprodukt **68** nicht identifiziert werden konnte, wird angenommen, dass **66** erst bei der hydrolytischen Aufarbeitung in **67** übergeht.

Die in Lowell erzielten Ergebnisse/Erkenntnisse zur Endgruppenfunktionalisierung von Polyisobutylen und die dabei angewendeten Arbeitstechniken, d. h. die vollständige Durchführung der Capping-Reaktion in einer Schutzgasatmosphäre (glove box), lassen sich daher nicht oder nur bedingt auf das Arbeiten unter Anwendung der Schlenktechnik übertragen.

1.4.8 Schlussfolgerung und Ausblick

In den Versuchsreihen zur Capping-Reaktion von PIB-Cl (**51-Cl**) mit 2-(Trimethylsilyl)- (**7**) und 2-(Tributylstannyl)-furan (**16**) konnte gezeigt werden, dass der elektrophile Angriff analog den Reaktionen von Benzhydrylkationen am unsubstituierten Kohlenstoff erfolgt. In Gegenwart einer ausreichenden Menge an Protonenschwamm (DTBP) und Ammoniak zur Aufarbeitung gelang die Isolierung des silylierten (**58**) oder stannylierten (**56**) Polyisobutylenylfurans.

Mit dem Verbleib der Stannylgruppe im Molekül könnten Folgereaktionen in Form von weiteren elektrophilen Substitutionsreaktionen mit sterisch wenig anspruchsvollen Elektrophilen oder Kupplungsreaktionen (z.B. Stille-Kupplung) versucht werden.

Es bietet sich daher an, den synthetischen Einsatz des PIB-Furan-SnBu₃ (**56**) zum Aufbau von Block-Copolymeren zu testen.

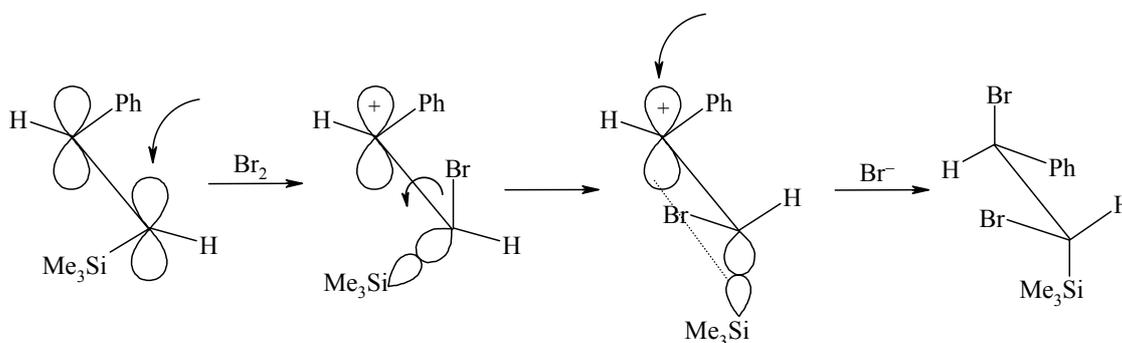
2 Nucleophilie silylierter Styrole

2.1 Einleitung und Aufgabenstellung

Bereits in den siebziger Jahren haben Koenig und Weber^{[111],[112]} den stereospezifischen Verlauf der Reaktionen von β -(Trimethylsilyl)styrol mit Elektrophilen nachgewiesen. Die Reaktion von *trans*- β -(Trimethylsilyl)styrol mit Brom führte selektiv zum *trans*- β -Bromstyrol, während das entsprechende *cis*- β -(Trimethylsilyl)styrol *cis*- β -Bromstyrol als Hauptprodukt lieferte. Die Reaktion verlief demnach unter Retention der Konfiguration.

Die Selektivität dieser Reaktion kann auf die Stabilisierung des im Übergangszustand gebildeten Kations durch den β -Silyleffekt zurückgeführt werden. Damit die Wechselwirkung der an der Stabilisierung beteiligten Orbitale maximal wird, muss zunächst eine Rotation um 60° entlang der CC-Bindung erfolgen (Schema 2.1).

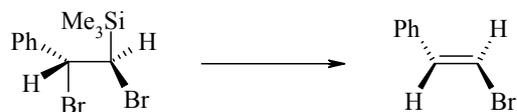
Schema 2.1



Der anschließende Angriff des Nucleophils erfolgt *anti* zur Silylgruppe und führt zum *syn*-Additionsprodukt (Schema 2.1).

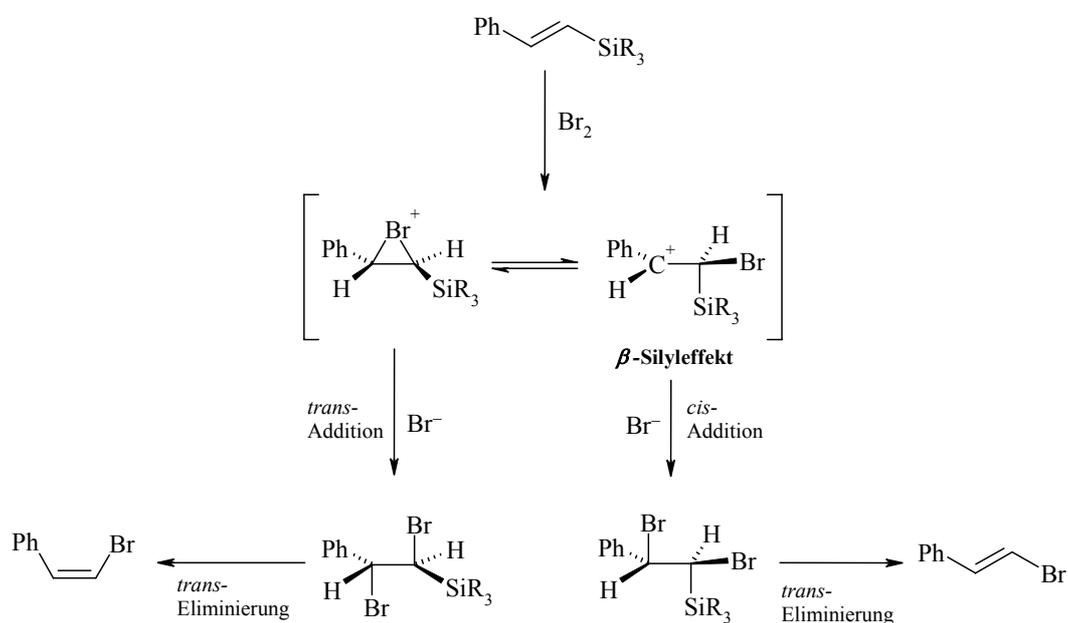
Aus dem gebildeten Dibromid kann anschließend in polaren Lösungsmitteln wie z. B. Acetonitril die schon von Jarvie^[113] beobachtete *anti*-Eliminierung von Trimethylsilylbromid erfolgen, so dass *trans*- β -Bromstyrol erhalten wird (Schema 2.2).

Schema 2.2



Brook et al.^{[114], [115], [116]} nutzten den unterschiedlichen Reaktionsverlauf der Bromierung von silyliertem Styrol, um den relativen β -Silyleffekt verschiedener Silylgruppen mittels Produktstudien zu bestimmen (Schema 2.3).

Schema 2.3



Bei Variation der Liganden in der Silylgruppe wurden unterschiedliche Isomenverhältnisse im Produktgemisch beobachtet. Je höher der Anteil an *trans*-Isomer, desto stärker ist die Stabilisierung des Übergangszustandes durch die β -ständige Silylgruppe. Ein Vergleich der Isomenverhältnisse in Reaktionen mit unterschiedlich substituierten Silylgruppen gibt somit Aufschluss über die relativen Stärken der β -Silyleffekte (Tab. 2.1).

Tab. 2.1 Anteil an *trans*-Isomer.^[114]

SiR ₃	<i>trans</i> - Isomer	EN ^a
SiMe ₃	100	2.05
SiMe ₂ Cl	100	2.12
SiMe ₂ F	87	2.23
Si(OMe) ₃	81	2.47
SiMeCl ₂	68	2.19
SiCl ₃	57	2.26
SiMeF ₂	40	2.41

^a Berechnet unter Verwendung der Gleichung und Werte von Mullan.^[117]

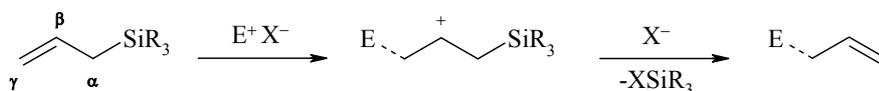
Mit steigender Elektronegativität der Silylgruppe sinkt der Anteil an *trans*- β -Bromstyrol im Produkt. Die Einführung elektronenziehender Liganden im Silylsubstituenten führt zur Absenkung des σ_{CSi} -Orbitals. Dies hat die Verringerung der stabilisierenden Wechselwirkung (β -Silyleffekt) zur Folge, da die an der Hyperkonjugation beteiligten Orbitale energetisch weiter auseinander liegen.

Aufgabenstellung

In der Gruppe von H. Mayr^{[78], [79], [80], [81]} wurde in den vergangenen Jahren der Einfluss der Silylgruppe auf die Reaktivität von π -Systemen am Beispiel der Allylsilane intensiv untersucht.

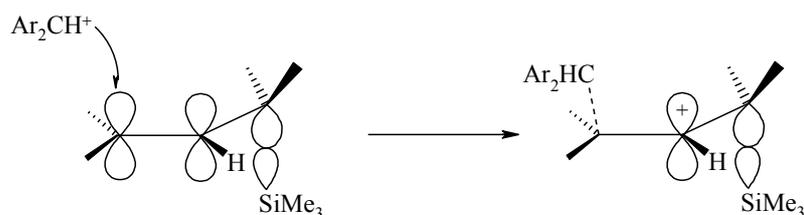
Im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Reaktion erfolgt der Angriff des Elektrophils regioselektiv in γ -Position zur Silylgruppe (Schema 2.4).

Schema 2.4



Die im Übergangszustand gebildete positive Ladung tritt in β -Position zur Silylgruppe auf. Dabei stehen das leere p-Orbital des Carbenium-Ions und das σ_{CSi} -Orbital in derselben Ebene zueinander, so dass die hyperkonjugative Stabilisierung direkt wirksam werden kann (Schema 2.5).

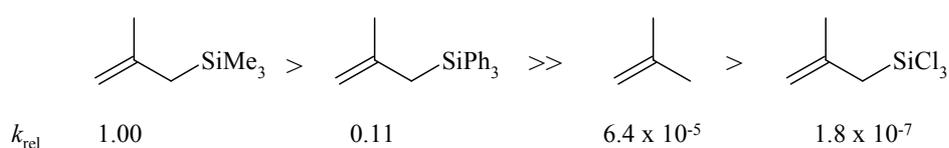
Schema 2.5



Diese hyperkonjugative Stabilisierung des Übergangszustandes führt zu einer Reaktivitätssteigerung um bis zu 5 Größenordnungen im Vergleich zu den nicht-silylierten Alkenen.

Da der elektrophile Angriff in großer Entfernung von der Silylgruppe erfolgt, sollten die sterischen Eigenschaften der Liganden der Silylgruppe für die Reaktivität der Allylsilane von geringer Bedeutung sein. Elektronenziehende Substituenten am Silicium verringern die Reaktivität, wie die Reihung in Schema 2.6 zeigt.^[81]

Schema 2.6

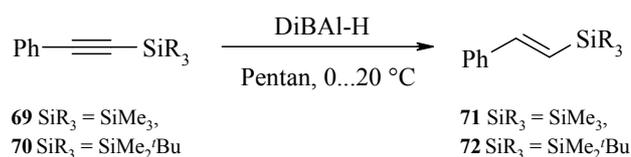


Wenig quantitative Daten sind bisher über die Reaktivität von Vinylsilanen bekannt. Am Beispiel von silylierten Styrolen sollte daher der Einfluss einer direkt an die Doppelbindung gebundenen Silylgruppe untersucht werden. Zur Bestimmung der sterischen Einflüsse der Liganden der Silylgruppe sollte die Trimethylsilylgruppe mit der sterisch anspruchsvolleren Dimethyl-*tert*-butylsilylgruppe verglichen werden.

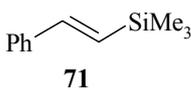
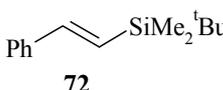
2.2 Reaktivität silylierter Styrole

2.2.1 Darstellung von *trans*- β -(Trialkylsilyl)styrolen

Die Darstellung der *trans*- β -(Trialkylsilyl)styrole **71** und **72** erfolgte analog einer Vorschrift von Doyle^[118] durch Reduktion der (Trialkylsilyl)phenylacetylene **69** und **70** mit Diisobutylaluminiumhydrid in Pentan. Nach Zugabe des Reduktionsmittels unter Eiskühlung wurde 22 h bzw. 6 Tage bei Raumtemperatur nachgerührt und anschließend sauer aufgearbeitet. Nach Destillation im Vakuum wurden die Produkte **71** und **72** isomerenrein erhalten (Tab. 2.2).

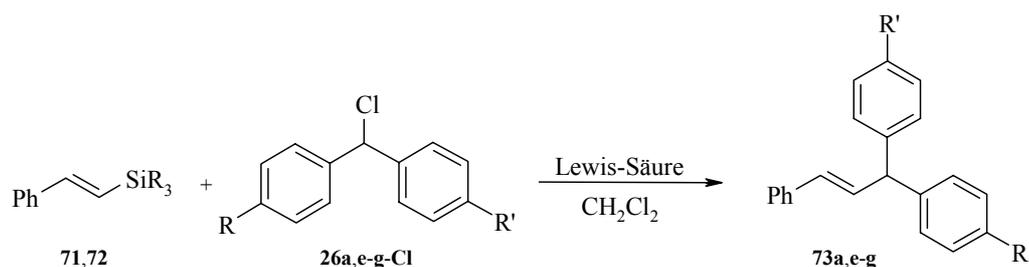


Tab. 2.2 Darstellung der silylierten Styrole **71** und **72**.

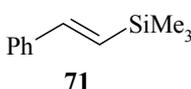
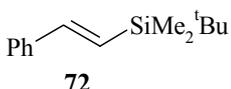
Produkt	Alkin	Äquiv. DiBAL-H	Reaktions-		Ausb. %	Literatur
			temp.	zeit		
 71	69	1.5	r.t.	22 h	68	85 % [118]
 72	70	1.5	r.t.	6 d	94	81 % [119]

2.2.2 Präparative Umsetzungen mit Benzhydrylkationen

Die für die Reaktion der silylierten Styrole **71** und **72** mit den Benzhydrylkationen **26a**, **26e-g** angenommene *ipso*-Substitution unter Retention der Stereochemie wurde in Produktstudien bestätigt (Tab. 2.3). Die Durchführung der Umsetzungen erfolgte analog der in Kapitel 1.2.2 beschriebenen Methode für die Reaktionen von silylierten und stannylierten Heteroarenen.



Tab. 2.3 Reaktionen der silylierten Styrole **71** und **72** mit den Benzhydrylkationen **26a** und **26e-g** (CH_2Cl_2).

Alken	R-Cl		Lewis-Säure	Reaktions-		Produkt	Ausb. %	
	R	R'		zeit	temp.			
 71	OMe	OMe	26a	TMSOTf	4 h	r.t.	73a	55
	OMe	Me	26e	BCl_3	2 h	-40 °C	73e	70
	OMe	H	26f	BCl_3	3 h	-78 °C	73f	94 ^a
	OPh	H	26g	BCl_3	1 h	-55 °C	73g	56
 72	OMe	OMe	26a	TMSOTf	5 h	r.t.	73a	74 ^a
	OMe	Me	26e	BCl_3	5 h	-40 °C	73e	83 ^a
	OMe	H	26f	BCl_3	5 h	-40 °C	73f	91 ^a
	OPh	H	26g	BCl_3	4 h	-78 °C	73g	96 ^a

^a Ausbeute nach Zusatz eines internen Standards (Mesitylen) aus dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Rohproduktes bestimmt s. S. 165.

Die Identifikation der Produkte **73a** und **73e-g** erfolgte unter anderem mit Hilfe der $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie (Abb. 2.1). Die olefinischen Protonen H_a und H_b liegen in *trans*-Stellung zueinander vor, was durch eine Kopplungskonstante von $J = 15.9$ Hz zwischen den beiden Protonen angezeigt wird. Würden die beiden Protonen in *cis*-Stellung zueinander stehen, wäre eine Kopplungskonstante $J < 12$ Hz zu erwarten.

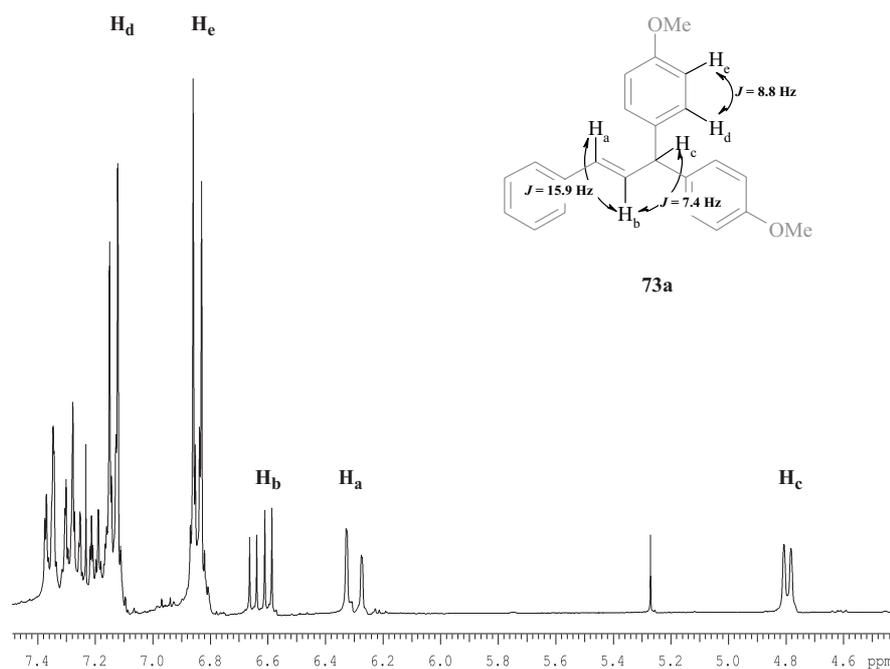
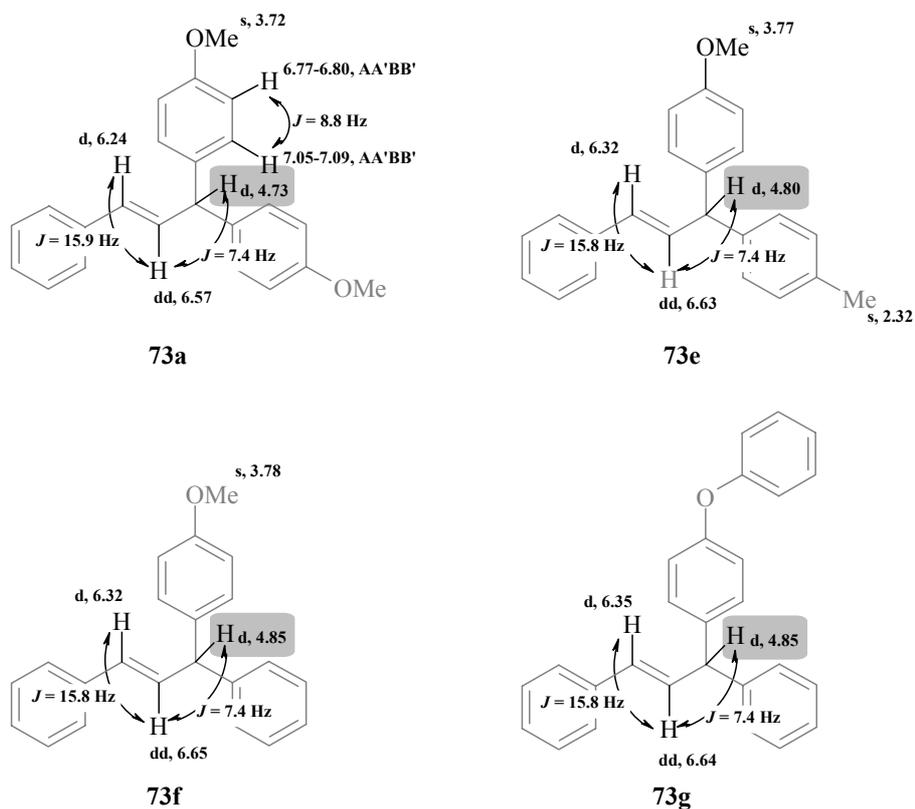


Abb. 2.1 ^1H -NMR-Spektrum von **73a** im Bereich von $\delta = 4.5\text{--}7.5$ (300 MHz, CDCl_3).

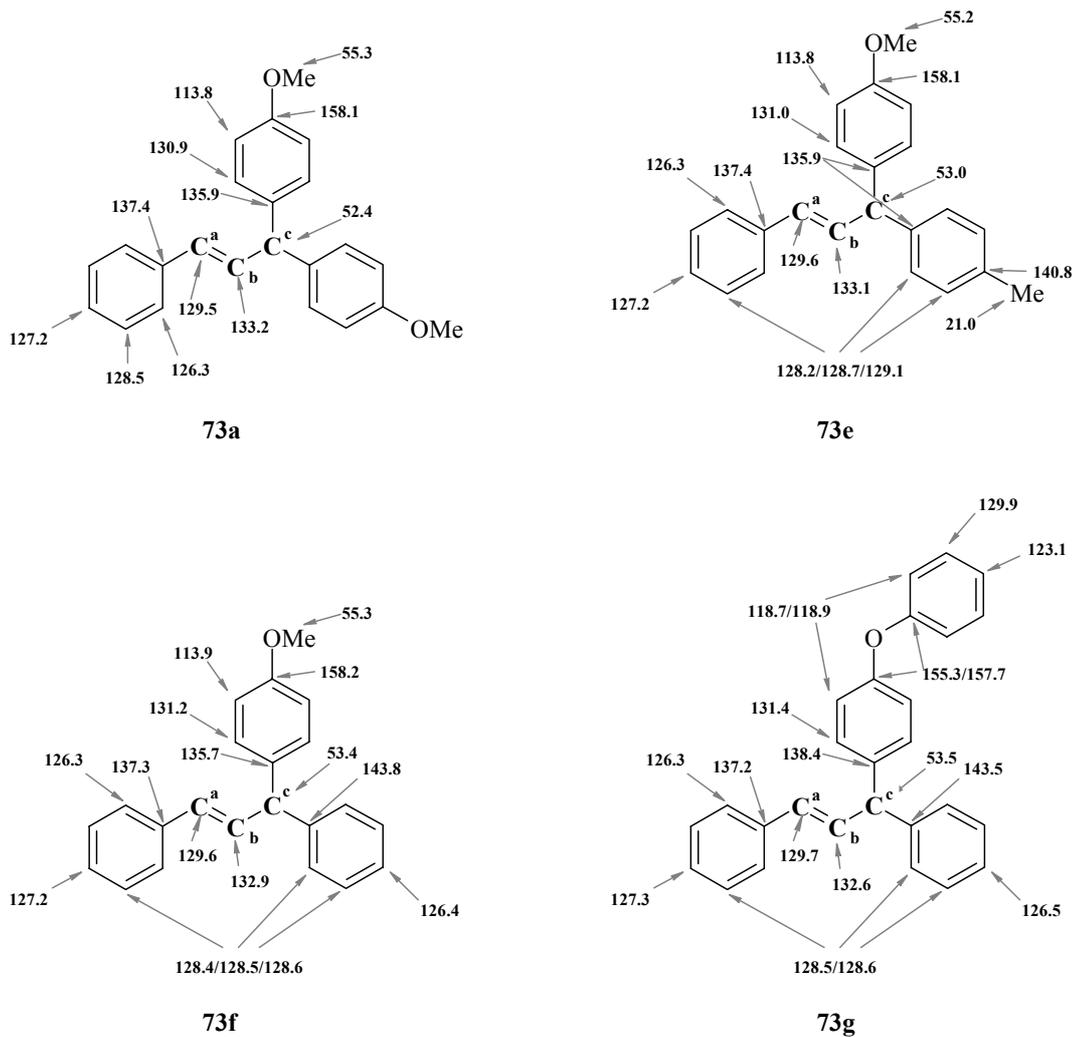
Charakteristisch für die gebildeten Substitutionsprodukte ist das bei $\delta 4.73\text{--}4.85$ auftretende Methinsignal des Benzhydrylsubstituenten (Schema 2.7).

Schema 2.7



Aus korrelierten ^1H - ^{13}C -NMR-Spektren wurde die Zuordnung der Signale für C_a - C_c im ^{13}C -NMR-Spektrum abgeleitet. Die Zuordnung der aromatischen Kohlenstoffsignale hingegen erfolgte aus dem Vergleich der Signale in den ^{13}C -NMR-Spektren der Produktserie **73a**, **73e-g** (Schema 2.8).

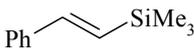
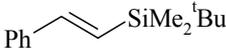
Schema 2.8



2.2.3 Kinetische Untersuchungen

Zur Ermittlung der Aktivierungsdaten der silylierten Styrole **71** und **72** wurden in kinetischen Experimenten die Geschwindigkeitskonstanten der Reaktionen mit den Benzhydrylkationen **26a,e-g** durch photometrische Verfolgung der Abnahme der Kationenkonzentration bestimmt (siehe auch Kapitel 1.2.5) (Tab. 2.4).

Tab. 2.4 Aktivierungsdaten für die Reaktionen von den silylierten Styrolen **71** und **72** mit den Benzhydrylkationen **26a,e-g** (CH₂Cl₂, 20 °C).

Alken	R-Cl		Lewis-Säure	ΔH^\ddagger kJ mol ⁻¹	ΔS^\ddagger J K ⁻¹ mol ⁻¹	k L mol ⁻¹ s ⁻¹	
	R	R'					
 71	OMe	OMe	26a	TMSOTf	30.3 ± 0.5	-133 ± 1.7	2.58
	OMe	Me	26e	BCl ₃	26.7 ± 0.3	-131 ± 1.4	1.49 × 10 ¹
	OMe	H	26f	BCl ₃	23.2 ± 0.4	-130 ± 1.8	7.31 × 10 ¹
	OPh	H	26g	BCl ₃	16.8 ± 0.3	-143 ± 1.4	2.20 × 10 ²
 72	OMe	OMe	26a	TMSOTf	31.9 ± 0.5	-128 ± 2.0	2.71
	OMe	Me	26e	BCl ₃	23.8 ± 0.7	-146 ± 2.8	7.82
	OMe	H	26f	BCl ₃	28.0 ± 0.7	-116 ± 0.3	5.34 × 10 ¹
	OPh	H	26g	BCl ₃	20.4 ± 0.5	-132 ± 2.4	1.72 × 10 ²

Aus der graphischen Auftragung der berechneten $k_{(20\text{ °C})}$ -Werte gegen die Elektrophilieparameter der eingesetzten Kationen **26a,e-g** geht hervor, dass die in den Experimenten mit **26e** ermittelten Geschwindigkeitskonstanten aus der Korrelation herausfallen (Abb. 2.2). Während in den Reaktionen von **71** und **72** mit den Kationen **26a,f,g** ein sehr guter Zusammenhang zwischen der beobachteten Geschwindigkeitskonstanten und den Elektrophilieparametern der eingesetzten Benzhydrylkationen beobachtet wurde, war die nach Gleichung 1.10 berechnete Geschwindigkeitskonstante der Reaktion mit **26e** größer als die experimentell bestimmte. Wie in Kapitel 2.3.3 gezeigt wird, kommt die Abweichung dieser Punkte durch eine Borodesilylierung zustande.

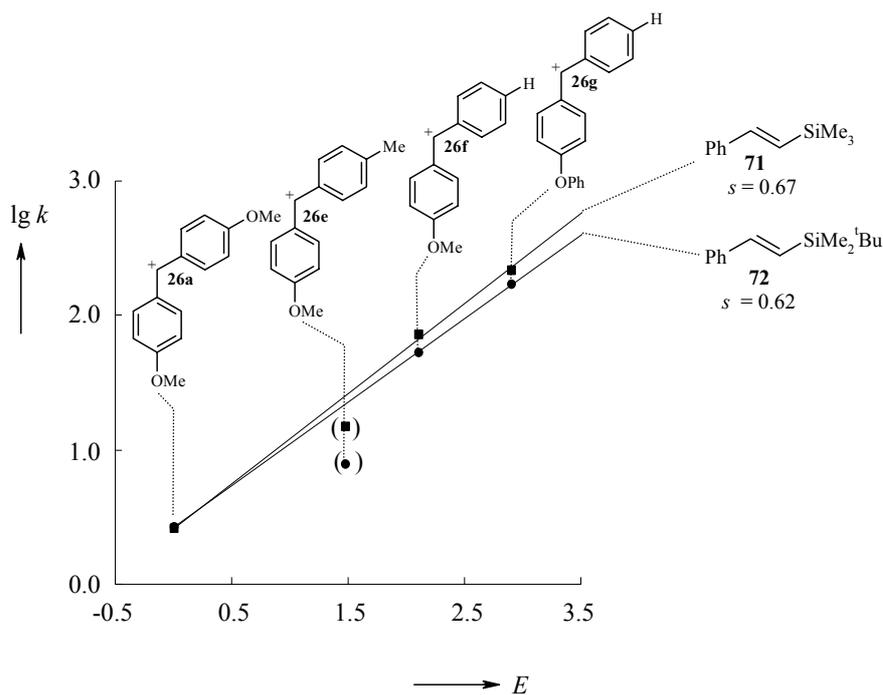


Abb. 2.2 Geschwindigkeitskonstanten von Reaktionen der silylierten Styrole **71** und **72** mit den Benzhydrylkationen **26a,e-g** (CH_2Cl_2 , 20°C).

Unter Vernachlässigung der kinetischen Daten für die Reaktionen von **71** und **72** mit **26e** wurden die folgenden Nucleophilieparameter ermittelt (Tab. 2.5).

Tab. 2.5 Nucleophilieparameter silylierter Styrole.

Nucleophil	s	N
$\text{Ph}-\text{CH}=\text{CH}-\text{SiMe}_3$ 71	0.67	0.63
$\text{Ph}-\text{CH}=\text{CH}-\text{SiMe}_2^t\text{Bu}$ 72	0.62	0.69

2.2.4 Diskussion

2.2.4.1 Einfluss von Silylgruppen auf die Reaktivität von Styrol

Wie aus Abb. 2.3 hervorgeht, führt der Austausch eines β -ständigen Protons in Styrol gegen eine Trialkylsilylgruppe in Reaktionen mit **26a**, **26f** und **26g** zu einer Verringerung der Reaktivität um etwa den Faktor 2 bis 20. Im Falle des sterisch anspruchsvolleren (Dimethyl-*tert*-butylsilyl)styrols (**72**) wird die Reaktivität geringfügig stärker abgesenkt (Abb. 2.3).

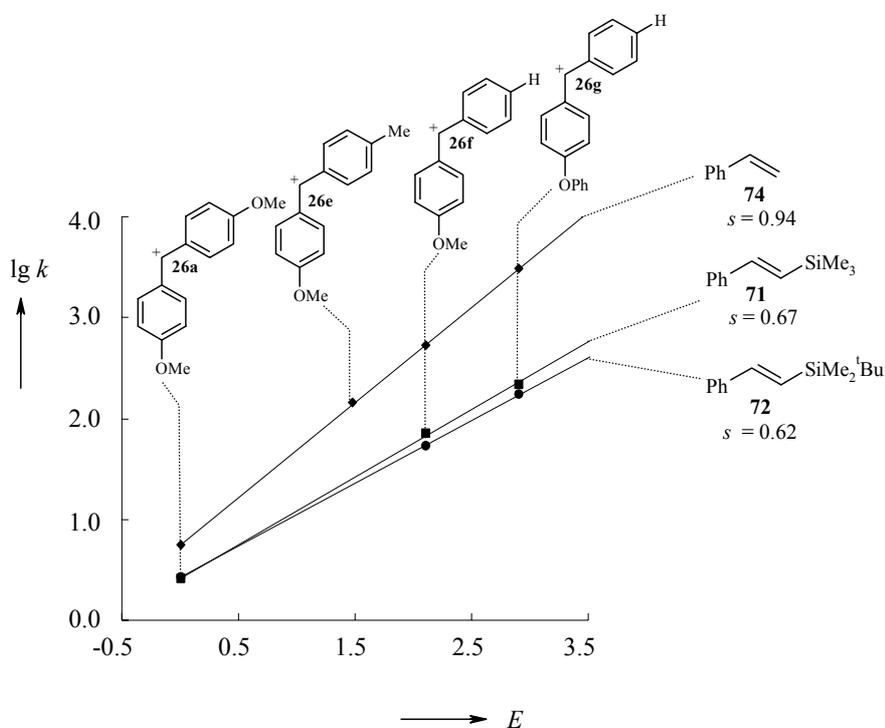
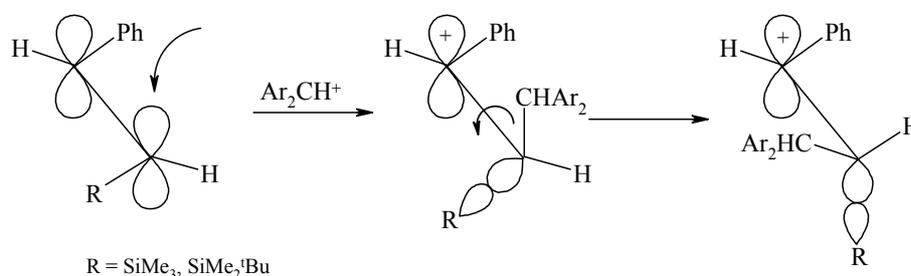


Abb. 2.3 Geschwindigkeitskonstanten von Reaktionen der Styrole **71**, **72** und **74** mit den Benzhydrylkationen **26a,e-g** (CH_2Cl_2 , 20°C).

Damit die Stabilisierung der im Übergangszustand auftretenden positiven Ladung durch die β -ständige Silylgruppe möglich ist, muss beim Angriff des Elektrophils auf das Alken eine 60° Rotation um die CC-Bindung erfolgen (Schema 2.9). Ist diese Rotation im Übergangszustand noch nicht erfolgt, kann der β -Silyleffekt nicht

vollständig wirksam werden und es wird nur eine geringere Stabilisierung des Übergangszustandes beobachtet.

Schema 2.9

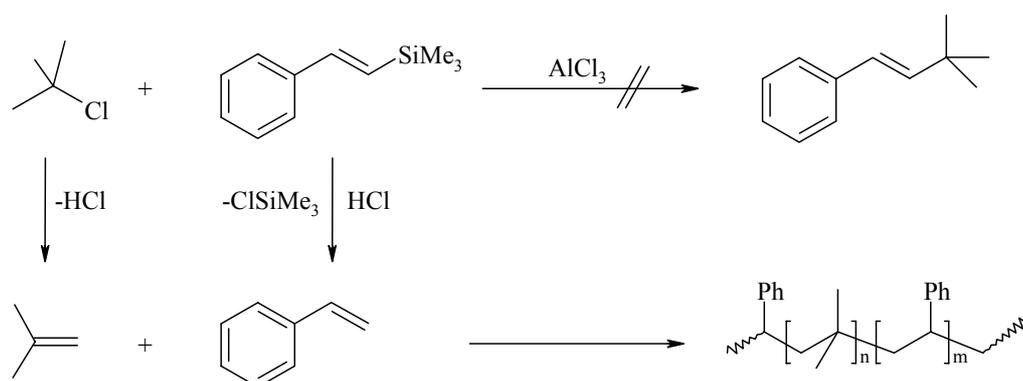


Sterische Effekte der Silylgruppe könnten die Reaktivität der Doppelbindung im Vergleich zum unsubstituierten Styrol verringern.

Einen Hinweis auf starke sterische Wechselwirkungen zwischen angreifendem Elektrophil und der Silylgruppe liefern die von Brook^[116] durchgeführten Umsetzungen von β -(Trimethylsilyl)styrol mit *tert*-Butylchlorid und Trityltetrafluorborat.

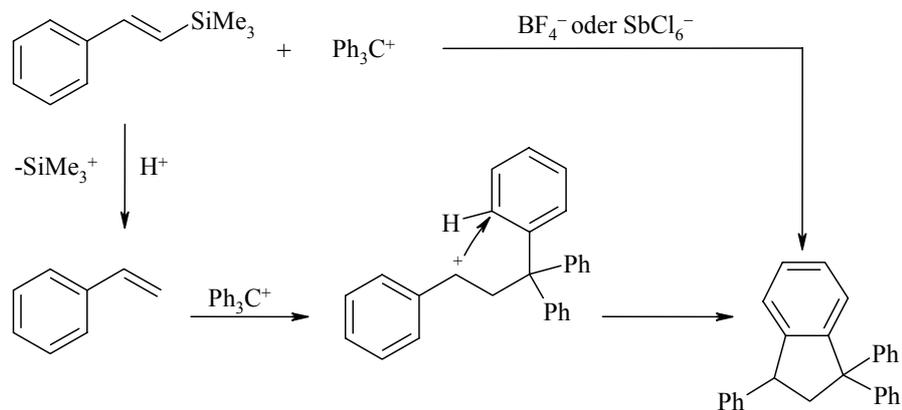
Bei der Aluminiumchlorid-katalysierten Umsetzung von *tert*-Butylchlorid mit β -(Trimethylsilyl)styrol entsteht nicht das erwartete β -*tert*-Butylstyrol, sondern es wird ein Co-Polymer aus Styrol und Isobutylen erhalten. Wie Schema 2.10 zeigt, kann dies dadurch erklärt werden, dass *tert*-Butylchlorid unter E₁-Bedingungen HCl abspaltet und Isobutylen ergibt. Der dabei freigesetzte Chlorwasserstoff reagiert mit β -(Trimethylsilyl)styrol unter Bildung von Styrol, worauf sich die Co-Polymerisation anschließt (Schema 2.10).

Schema 2.10



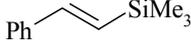
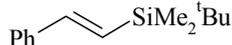
Vermutlich sind auch sterische Effekte dafür verantwortlich, dass β -(Trimethylsilyl)-styrol mit Trityltetrafluoroborat in Abwesenheit von Protonen nicht reagiert. Erst wenn durch Säurespuren unter Desilylierung Styrol gebildet wird (Schema 2.11), tritt eine Reaktion mit dem Tritylkation ein. Dabei wird unter Bildung von 1,1,3-Triphenylindan wiederum ein Proton freigesetzt, so dass für den Ablauf dieser Reaktion katalytische Mengen an Säure ausreichen.

Schema 2.11



Die Einführung einer Silylgruppe führt demnach nicht zur Steigerung der Nucleophilie (Schema 2.12).

Schema 2.12

			
Styrol	74	71	72
<i>N</i>	0.78 ^a	0.63	0.69

a Aus Lit.^[120]

2.2.4.2 Einfluss der Silylgruppe auf den *s*-Parameter

Die unterschiedlichen Reaktivitätsverhältnisse in Reaktionen von Styrol und den silylierten Styrolen **71** und **72** mit Benzhydrylkationen spiegeln sich auch in den unterschiedlichen *s*-Parametern wider. Die Einführung einer Silylgruppe am angegriffenen Kohlenstoffatom führt zur Verkleinerung des *s*-Parameters (Schema 2.13).

Schema 2.13

Styrol			
	74	71	72
<i>s</i> -Parameter <i>a</i> Aus Lit. ^[120]	0.94 ^a	0.67	0.62

Die Einführung einer Silylgruppe in β -Position zur Doppelbindung hingegen hat keinen Einfluss auf den *s*-Parameter (Schema 2.14).

Schema 2.14

Allylsilane			
<i>s</i> -Parameter <i>a</i> Aus Lit. ^[120]	0.94 ^a	0.96 ^a	0.96 ^a

Die Einführung einer Methylgruppe am angegriffenen Terminus einer Doppelbindung führt zur Vergrößerung des *s*-Parameters (Schema 2.15).

Schema 2.15

Alken <i>s</i> -Parameter			
	0.94 ^a	1.12 ^a	
Alken <i>s</i> -Parameter			
	0.98 ^a	1.17 ^a	1.33 ^b
Allylsilane <i>s</i> -Parameter			
	0.94 ^a	1.17 ^a	

a Aus Lit.^[120]; *b* Aus den in Lit.^[121] angegebenen Geschwindigkeitskonstanten abgeleitet.

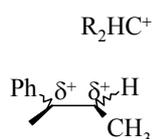
Eine Erklärung für diese Beobachtung könnte ein früher bzw. später Übergangszustand der Reaktion sein.

In Reaktionen mit weniger reaktiven Kationen (z. B. **26a**) wird nach dem Hammond-Postulat ein späterer und damit produkt-ähnlicherer Übergangszustand erwartet, in dem die zur Stabilisierung des gebildeten Kations durch den β -Silyleffekt notwendige Rotation bereits teilweise erfolgt ist (Schema 2.9). In Reaktionen mit reaktiveren Kationen (z. B. **26g**) hingegen wird ein früherer und damit Edukt-ähnlicherer Übergangszustand erwartet. Die Rotation um die CC-Bindung ist daher nicht soweit fortgeschritten, so dass die Stabilisierung durch den β -Silyleffekt eine geringere Rolle spielt. Dies spiegelt sich in einem s -Parameter < 1 wider.

Eine analoge Betrachtungsweise könnte die Erhöhung des s -Parameters bei Einführung einer Methylgruppe am angegriffenen Kohlenstoff der CC-Doppelbindung erklären.

Bei Reaktionen mit wenig reaktiven Carbenium-Ionen liegt ein produkt-ähnlicherer Übergangszustand vor, in dem die neue CC-Bindung weitestgehend ausgebildet ist und die positive Ladung am Benzyl-Kohlenstoff lokalisiert ist. Der elektronische Effekt der Methylgruppe kommt kaum zum Tragen. Bei Reaktionen mit starken Elektrophilen hat der Übergangszustand dagegen noch weitgehend π -Komplex-Charakter, in dem die positive Ladung über beide Kohlenstoffatome der ehemaligen Doppelbindung verteilt ist und die Methylgruppe über ihren induktiven Effekt einen stabilisierenden Beitrag leisten kann (Schema 2.16).

Schema 2.16



Methylgruppen beschleunigen daher die Reaktionen starker Elektrophile in höherem Ausmaß, so dass ein s -Parameter > 1 beobachtet wird.

Zur selben Schlussfolgerung gelangt man durch Betrachtung der unterschiedlichen sterischen Effekte der Methylgruppe bei Reaktionen mit frühem und spätem Übergangszustand. Hochreaktive Carbenium-Ionen, die über einen frühen Übergangszustand reagieren, erfahren die sterische Repulsion der Methylgruppe in geringerem Maße als weniger reaktive Carbenium-Ionen, die über einen späten Übergangszustand reagieren. Auch dieser Unterschied führt zu einem s -Parameter > 1 (Abb. 2.4).

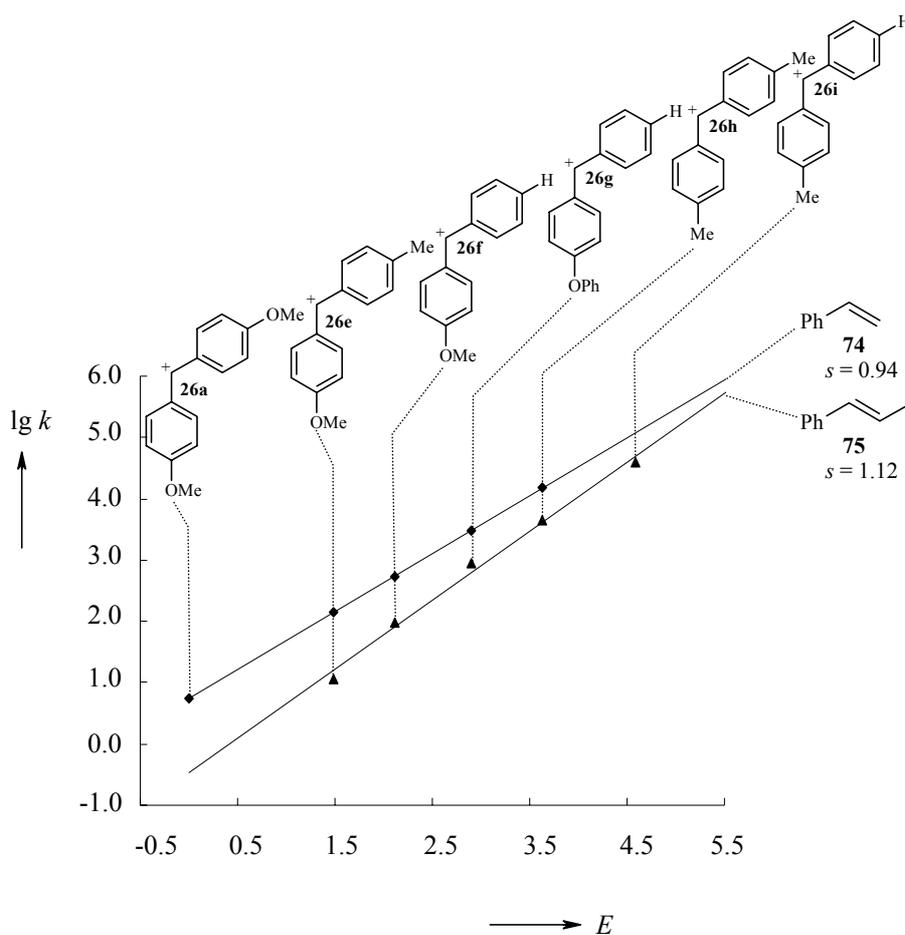


Abb. 2.4 Geschwindigkeitskonstanten der Reaktionen von **74** und **75** mit den Benzhydrylkationen **26a**, **26e-i** (CH_2Cl_2).

2.2.4.3 Reaktionen des [(4-Methoxyphenyl-4'-methylphenyl)methyl]-tetrachlorborats

Für die Reaktionen von **71** und **72** mit **26e** wird eine Abweichung von der Korrelation der aus den Aktivierungsparametern berechneten Geschwindigkeitskonstanten $k_2(20\text{ °C})$ mit den Elektrophilie-Parametern der eingesetzten Kationen beobachtet (Kap. 2.2.3). Die nach Gleichung 1.10 berechneten Geschwindigkeitskonstanten sind größer als die experimentell bestimmten, wofür mehrere Gründe denkbar sind.

Vollständige Ionisation der Kationenvorläufer mit BCl_3 ?

Eine mögliche Ursache könnte die unvollständige Ionisation des Kationenvorläufers mit BCl_3 sein. Um dies auszuschließen, wurden Reproduktionsmessungen der Reaktion von Styrol (**74**) mit **26e** und **26f** unter den bei den Reaktivitätsuntersuchungen von **71** gewählten Versuchsbedingungen durchgeführt. Die erhaltenen kinetischen Daten (k_2) wurden mit den über die Aktivierungsdaten von Schneider^[121] berechneten Geschwindigkeitskonstanten ($k_{(\text{berechnet})}$) verglichen (Tab. 2.6).

Tab. 2.6 Reproduktionsmessungen der Reaktionen von Styrol (**74**) mit den Benzhydrylkationen **26e-g-BCl₄** (CH_2Cl_2).

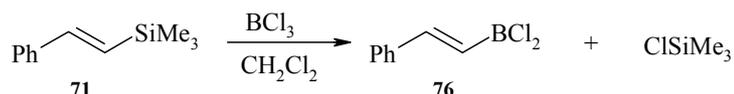
R-Cl		T/	$k_2/$	$k_{(\text{berechnet})}/$	
R	R'	°C	$\text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1}$	$\text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1}$	
OMe	Me	26e	-42.0	6.01	6.86
			-42.0	6.16	6.86
OMe	H	26f	-42.0	3.70×10^1	4.52×10^1
			-62.2	1.40×10^1	1.59×10^1
OPh	H	26g	-70		1.09×10^{2a}
			-60	2.29×10^2	

^a Von Schneider^[121] experimentell bestimmter Wert.

Die bei diesen Experimenten erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten weichen von den aus den Aktivierungsparametern von Schneider berechneten Werten um weniger als 20 % ab. Die unvollständige Ionisation kann daher ausgeschlossen werden.

Störung des Reaktionsverlaufs durch Reaktionen mit der Lewis-Säure ?

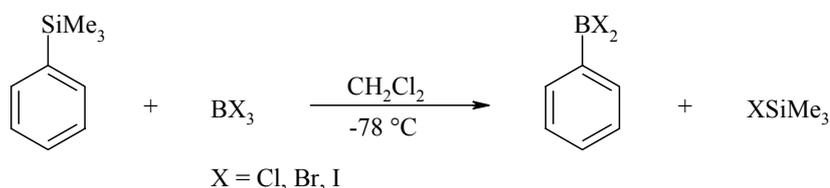
Eine weitere Möglichkeit, die beobachtete Abweichung zu erklären, ist die 1995 von Naso^[122] berichtete Reaktion von β -(Trimethylsilyl)styrol (**71**) mit Bortrichlorid (Schema 2.17).

Schema 2.17

Die Borodesilylierungsreaktion könnte die Konzentration an β -(Trimethylsilyl)styrol (**71**) verringern, wodurch die ermittelten Geschwindigkeitskonstanten verfälscht würden (Kapitel 2.2.3).

2.3 Die Borodesilylierungsreaktion**2.3.1 Einleitung**

Kaufmann^[123] untersuchte die Darstellung von Arylhalogenboranen aus **Arylsilanen**; er berichtet, dass Bortrichlorid, -bromid und -iodid mit Arylsilanen nahezu quantitativ zu den Arylhalogenboranen abreagierten. Bortrifluorid dagegen ist gegenüber dem Ligandenaustausch inert (Schema 2.18).

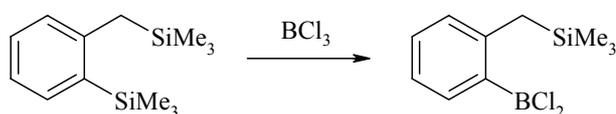
Schema 2.18

Aufgrund der π -Wechselwirkungen zwischen dem Aromaten und dem Boratom des ArBX_2 wird die Lewis-Acidität des Borans beim Austausch eines Halogenatoms gegen den Arylliganden abgesenkt. Es wird daher stets nur ein Arylligand auf das Boratom übertragen.^[124]

Haubold^[124] verfolgte die Bildung von Dibromphenylboran aus Phenylsilan und Bortribromid mittels ¹H-NMR-Spektroskopie. Er fand, dass die Borodesilylierung einem Geschwindigkeitsgesetz 2. Ordnung folgt.

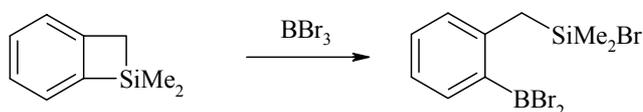
Der Angriff des Boratoms erfolgt bevorzugt auf den silylierten Kohlenstoff. Das im Übergangszustand der Substitutionsreaktion auftretende Carbenium-Ion wird durch den β -Silyleffekt stabilisiert. Die Reaktion von Arylsilanen mit Trihalogenboranen erfolgt deshalb schon bei tiefen Temperaturen, wohingegen Alkylsilane erst bei Temperaturen $> 100\text{ }^\circ\text{C}$ substituiert werden (Schema 2.19).^[123]

Schema 2.19



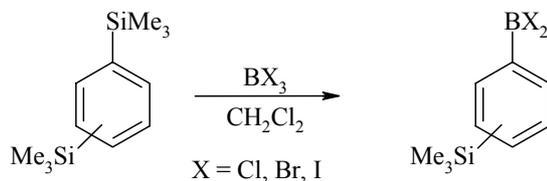
Auch in benzoanellierten Silacyclobutenen wird selektiv nur die Ar-Si-Bindung gebrochen (Schema 2.20).

Schema 2.20



Die Einführung eines Dihalogenborylsubstituenten desaktiviert den Aromaten, so dass in bis-silylierten Arenen bei tiefen Temperaturen selektiv nur eine Silylgruppe substituiert wird (Schema 2.21).^[125]

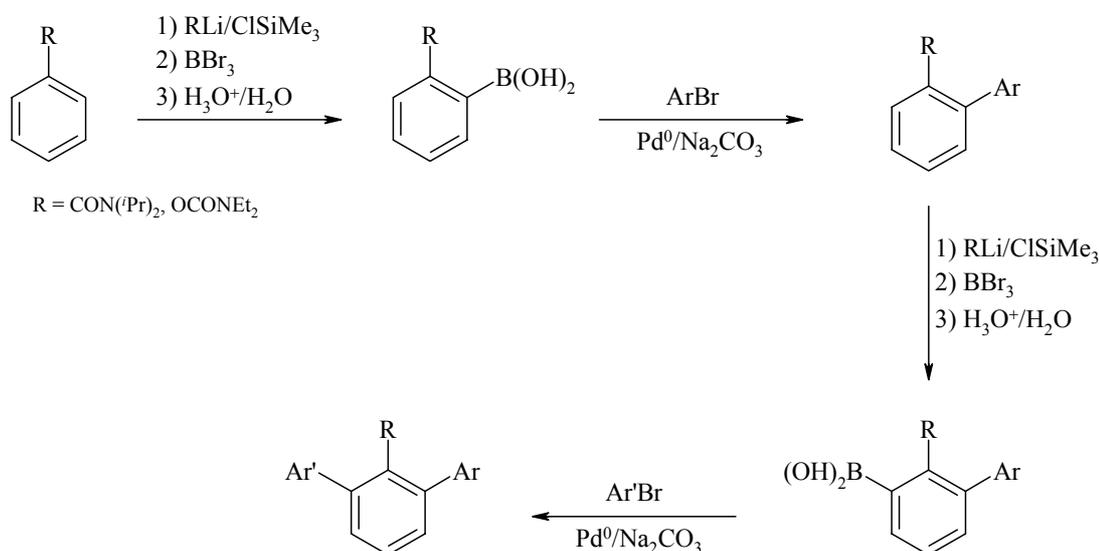
Schema 2.21



Für Folgereaktionen werden die Arylhalogenborane i. Allg. durch Alkoholyse in Boronsäureester umgewandelt, die anschließend als Phenyl-Anionen-Äquivalente Palladium(0)-katalysiert mit Arylhalogeniden gekuppelt werden können (Miyaura-Suzuki-Kreuzkupplung).^{[126], [127]}

Snieckus^[128] nutzte diese Reaktionssequenz zur Synthese von unsymmetrisch substituierten Biphenylen und *m*-Terphenylen (Schema 2.22).

Schema 2.22



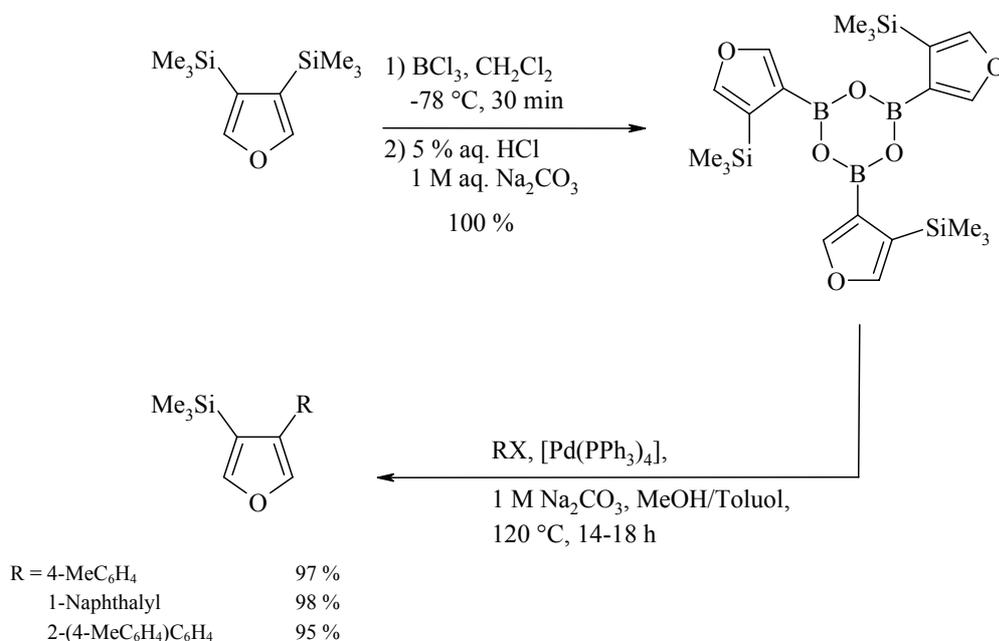
Ar'	R	Ar	%
Ph	CON(ⁱ Pr) ₂	Ph	91
Ph	CON(ⁱ Pr) ₂	Naphthalin	84
Ph	OCONEt ₃	Ph	87
Ph	OCONEt ₃	Pyridin	75

Vorteilhaft ist die regioselektive Einführung der Substituenten als Folge der *ortho*-Metallierung der eingesetzten Benzamide und Carbamate.

Auch zur Synthese von 3,4-disubstituierten Furanen,^[129] die z. B. in marinen Terpenen gefunden werden, kann die Miyaura-Suzuki-Kreuzkupplung mit vorangegangener Borodesilylierung genutzt werden.

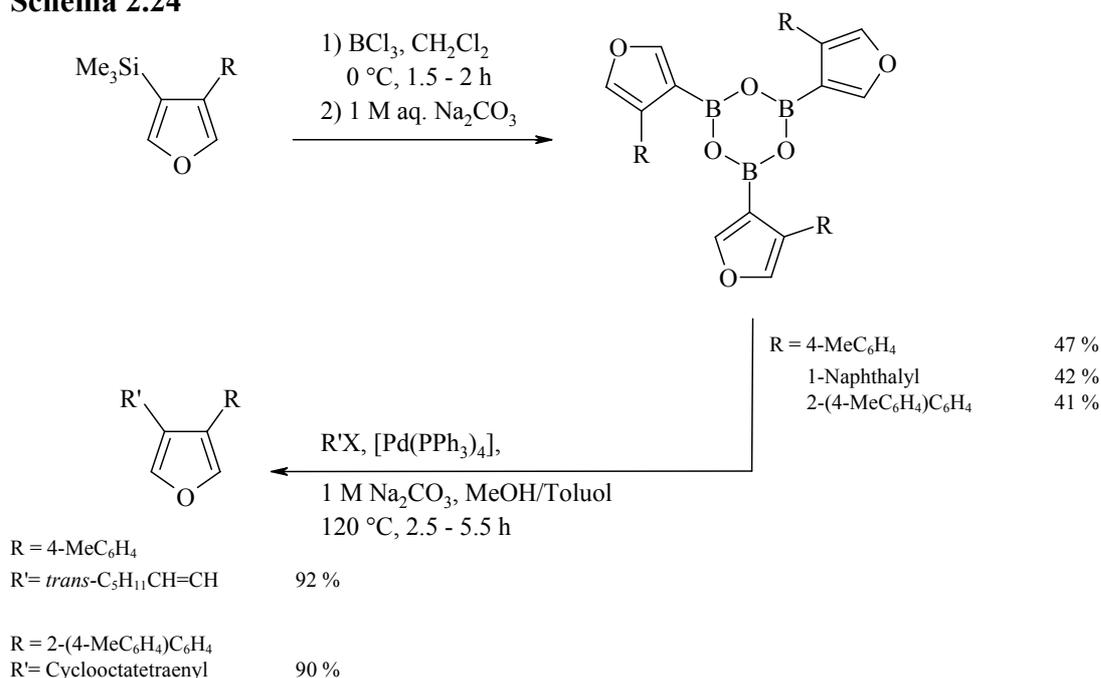
Die Umsetzung von 3,4-Bis(trimethylsilyl)furan mit Bortrichlorid liefert nach saurer wässriger Aufarbeitung ein luftstabilen Boroxin in quantitativer Ausbeute, welches anschließend Palladium-katalysiert mit dem Arylhalogenid gekuppelt wird (Schema 2.23).

Schema 2.23



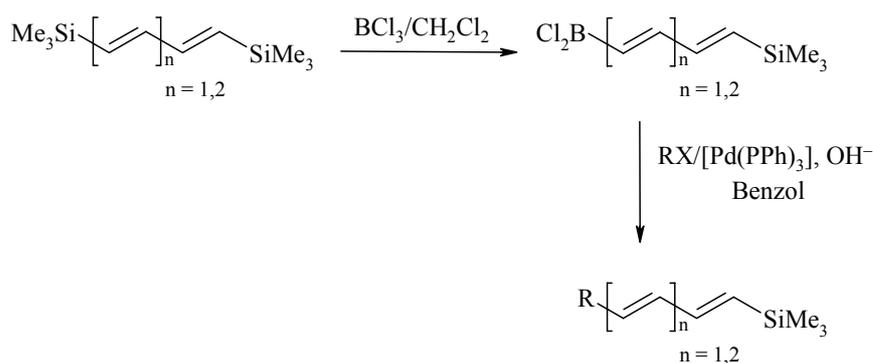
Der Austausch der zweiten Silylgruppe verläuft trotz Anhebung der Reaktionstemperatur nur in mäßigen Ausbeuten, während die Kupplungsreaktionen wieder nahezu quantitativ erfolgen (Schema 2.24).

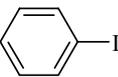
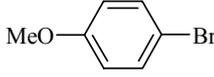
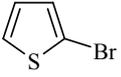
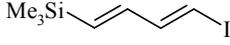
Schema 2.24



Die direkte Kupplung von **Vinylsilanen** gelingt aufgrund der geringen Polarität der C-Si-Bindung nur in sehr schlechten Ausbeuten.^[130] Babudri^[131] nutzte daher die Miyaura-Suzuki-Kreuzkupplung mit vorangegangener Borodesilylierung zum Aufbau von Polyenylderivaten. Ausgehend von bis-silylierten Polyenen wird selektiv wiederum nur eine Silylgruppe gegen den Borylsubstituenten ausgetauscht. Die dabei als Nebenreaktion auftretende *ipso*-Protodesilylierung wird durch Zusatz von 2-4 Äquivalenten Natriumbicarbonat unterbunden. Die Umsetzung der Borane mit Catechol zu Boronsäureestern, die üblicherweise als Ausgangsverbindungen für die Miyaura-Suzuki-Kreuzkupplung eingesetzt werden, ist nicht zwingend notwendig, wie die in Schema 2.25 gezeigten Ausbeuten der Kupplungsreaktion der Dichloralkenylborane mit Aryl-, Thienyl- oder Alkenylhalogeniden zeigen.

Schema 2.25

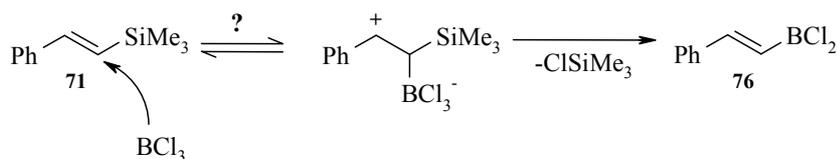


n	RX	%
1		98
1		61
2		38
1		70

2.3.2 Geschwindigkeit der Borodesilylierungsreaktion

Zur Bestimmung der Geschwindigkeit der Borodesilylierungsreaktion von *trans*- β -(Trimethylsilyl)styrol (**71**) mit BCl_3 wurde in ^1H -NMR-kinetischen Experimenten die Abnahme des Trimethylsilylsignals von **71** verfolgt (Schema 2.26).

Schema 2.26



Als Auswertungsgröße wurden die Integrale der Methylgruppen des Trimethylsilylstyrols (**71**) ($\delta = 0.16$) bzw. des Chlortrimethylsilans ($\delta = 0.44$) herangezogen (Abb. 2.5). Diese wiesen über den gesamten Reaktionsverlauf stets die gleiche Summe auf, so dass angenommen werden darf, dass Chlortrimethylsilan aus **71** gebildet wird.

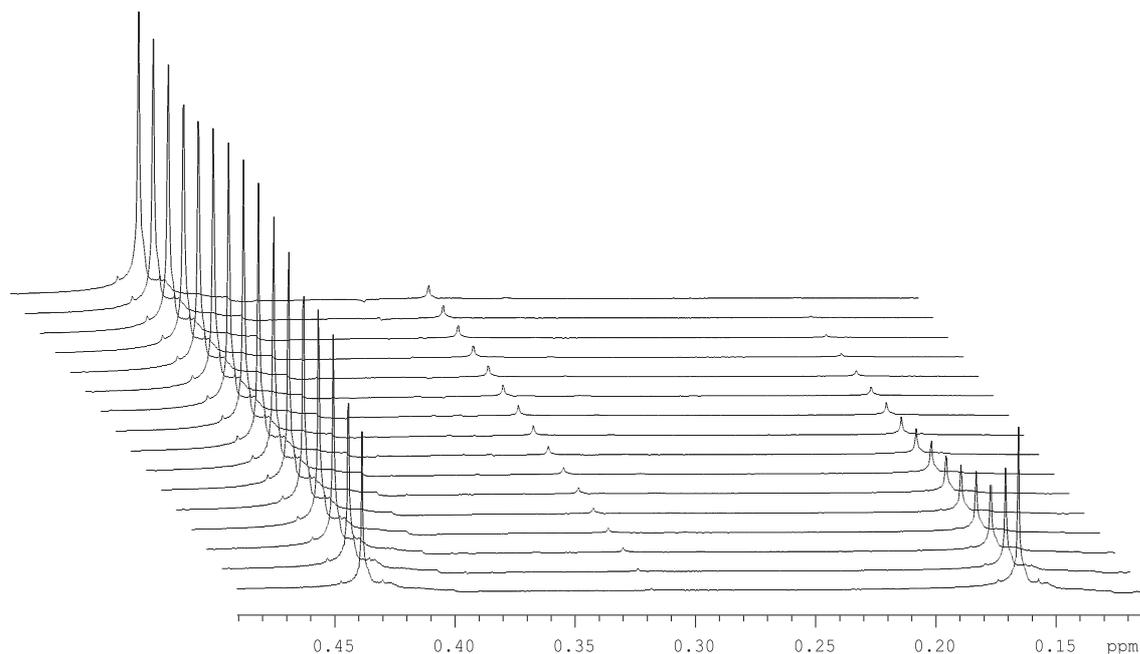


Abb. 2.5 ^1H -NMR-spektroskopische Verfolgung der Reaktion von *trans*- β -(Trimethylsilyl)styrol (**71**) mit BCl_3 (CD_2Cl_2 , $20\text{ }^\circ\text{C}$).

Der **Konzentrations-Zeit-Verlauf** der Reaktion zeigt, dass es sich um eine Reaktion 2. Ordnung handelt (Abb. 2.6).

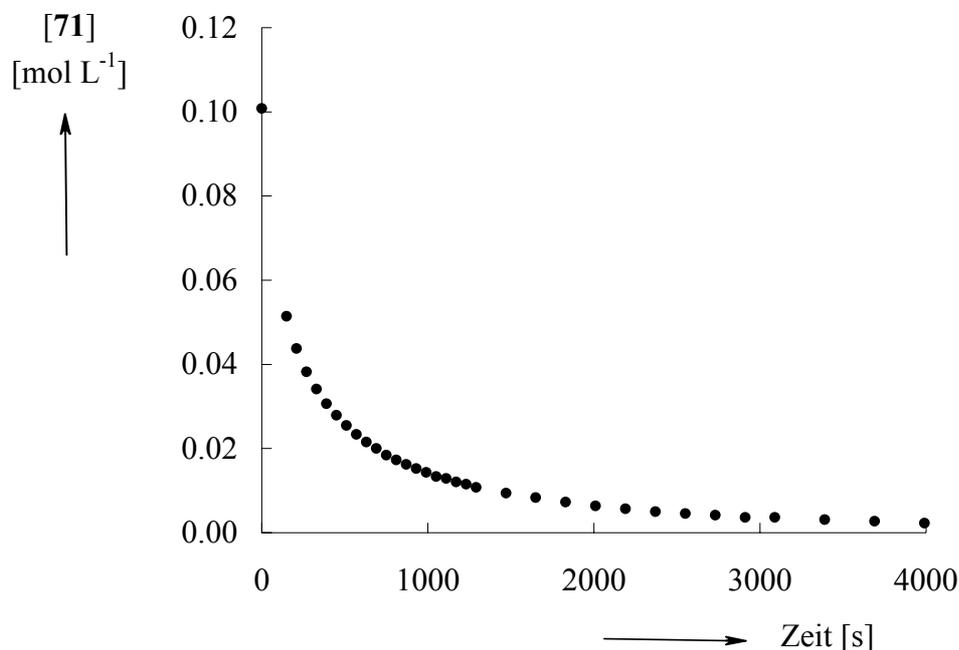


Abb. 2.6 Konzentrations-Zeit-Verlauf der Reaktion von β -(Trimethylsilyl)styrol (**71**) mit BCl_3 (CD_2Cl_2 , 20°C).

Bereits im ersten ^1H -NMR-Spektrum, das nach Mischen von β -(Trimethylsilyl)styrol (**71**) und Bortrichlorid aufgenommen wurde, wird das Vorliegen von ungefähr 25 – 30 % Styrol beobachtet, welches sehr rasch durch Protodesilylierung gebildet wird. Dieser Anteil bleibt gleich, während die Signale von **76** auf Kosten der Signale von **71** zunehmen (Abb. 2.7). Die Desilylierungsreaktion von β -(Trimethylsilyl)styrol (**71**) wurde bei der Auswertung berücksichtigt, indem die Konzentration des β -(Trimethylsilyl)styrols (**71**) um den Anteil an gebildetem Styrol (**74**) korrigiert wurde. Ferner wurde die Zeit bis zur Aufnahme des ersten NMR-Spektrums bei der Auswertung nicht berücksichtigt. Zur Durchführung weiterer Messungen wird zur Unterdrückung der Nebenreaktion daher empfohlen, der Lewis-Säure-Lösung einen Protonenschwamm zuzusetzen.

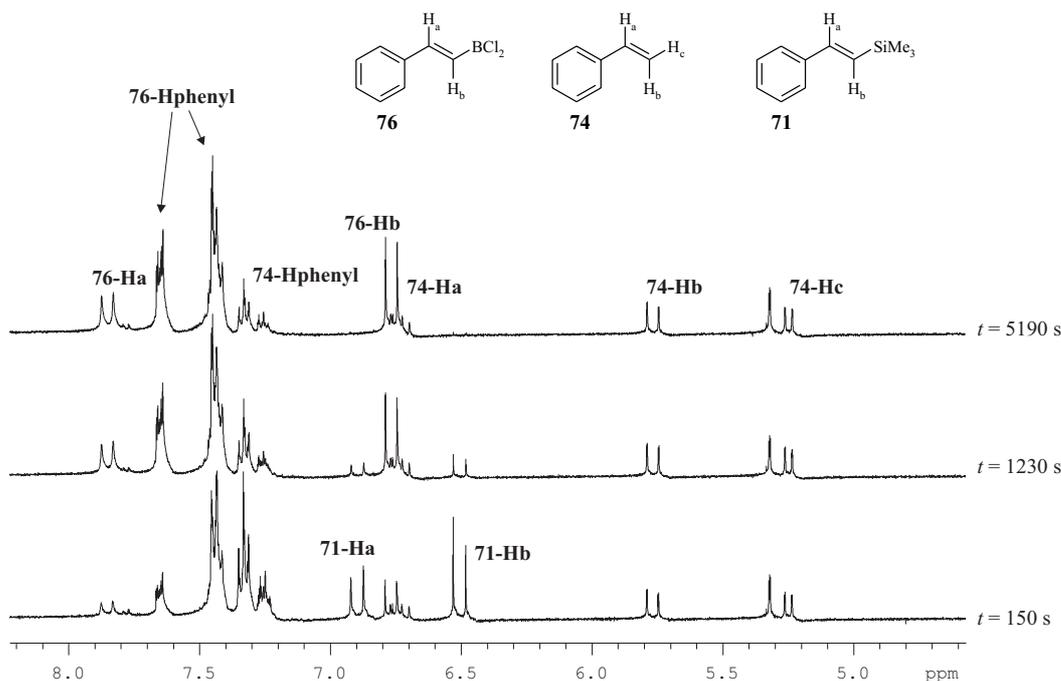


Abb. 2.7 ^1H -NMR-Spektren der Reaktion von **71** mit BCl_3 im Bereich von $\delta = 4.6 - 8.2$ (400 MHz, CD_2Cl_2 , 20 °C).

Aus den zwei Messungen, die bei unterschiedlichen Bortrichloridkonzentrationen durchgeführt wurden, wurden unter Berücksichtigung der auftretenden *ipso*-Protodesilylierung die in Tab. 2.7 angegebenen Geschwindigkeitskonstanten ermittelt. Diese weichen nur geringfügig (6 %) voneinander ab.

Tab. 2.7 Reaktion von *trans*- β -(Trimethylsilyl)styrol (**71**) mit BCl_3 (CD_2Cl_2 , 20 °C).

T / °C	$[\text{BCl}_3]_0 / \text{mol L}^{-1}$	$[\mathbf{71}]^a / \text{mol L}^{-1}$	x	U / %	k / $\text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1}$
20.0	1.78×10^{-1}	7.58×10^{-2}	1.7	55	1.44×10^{-2}
20.0	2.30×10^{-1}	6.53×10^{-2}	2.5	60	1.35×10^{-2}

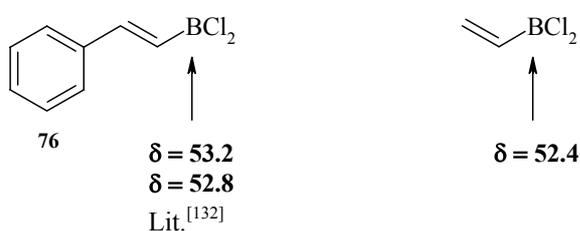
^a Die Konzentration von **71** wurde um den Anteil an durch *ipso*-Protodesilylierung gebildetem Styrol korrigiert.

$$k_{(20^\circ\text{C})} = (1.40 \pm 0.057) \times 10^{-2} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Die Identifikation des Dichlorborylstyrols (**76**) erfolgte mittels ^{11}B - und ^1H -NMR-Spektroskopie.

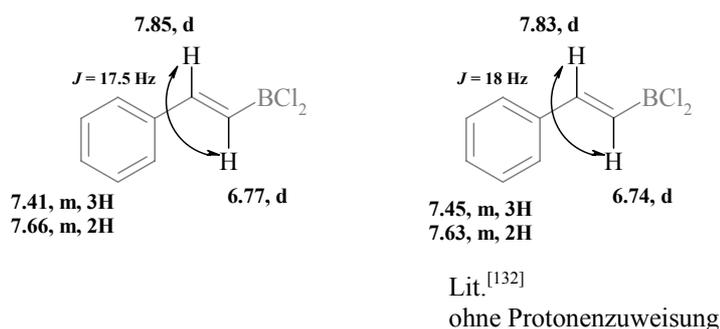
Das bei $\delta = 53.2$ im ^{11}B -NMR-Spektrum auftretende Signal liegt im Bereich der Chlorvinylborane, wie der Vergleichswert von $\delta = 52.4$ für Ethylendichlorboran zeigt und stimmt mit der von Zaidlewicz^[132] bestimmten Verschiebung für Dichlorborylstyrol (**76**) überein (Schema 2.27).

Schema 2.27



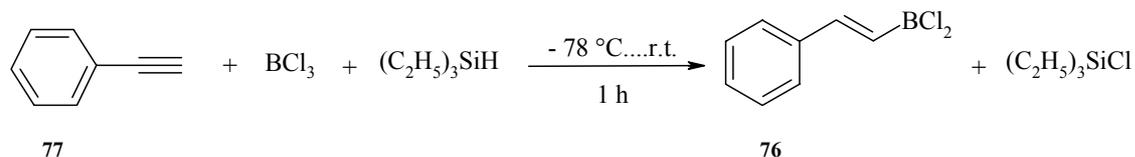
Im Verlauf der Reaktion traten im ^1H -NMR Spektrum im Bereich zwischen $\delta = 6.7$ und 7.8 die zwei Dubletts der olefinischen Protonen sowie das Multipllett des Phenylrestes des Dichlorborylstyrols (**76**) auf. Die beiden olefinischen Protonen stehen *trans*-ständig zueinander, was sich aus der großen Kopplungskonstante von $J = 17.5$ Hz ableiten lässt (Schema 2.28).

Schema 2.28



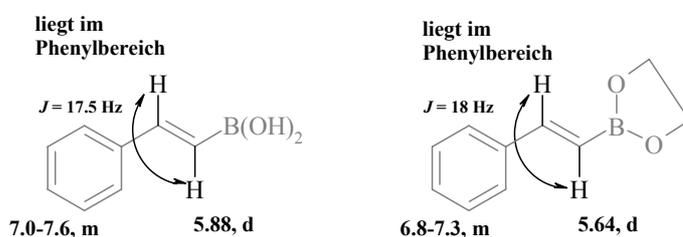
Die beobachteten chemischen Verschiebungen im ^1H -NMR-Spektrum stimmen mit den von Zaidlewicz^[132] angegebenen spektroskopischen Daten überein, der das Borylstyrol (**76**) mittels Hydroborierung von Phenylacetylen^[133] mit *in situ* aus Triethylsilan und Bortrichlorid generiertem Dichlorboran synthetisiert hat (Schema 2.29).

Schema 2.29



Die Zuordnung der olefinischen Protonen erfolgte durch Vergleich mit den von Matteson^[134] publizierten chemischen Verschiebungen der Boronsäure und des Bor-säureglycolesters (Schema 2.30).

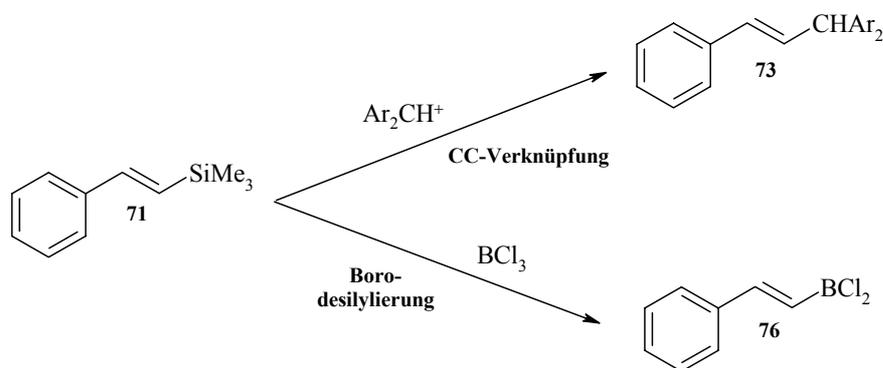
Schema 2.30



2.3.3 Borodesilylierung als Konkurrenz zu der Reaktion von β -(Trimethylsilyl)-styrol mit Benzhydrylkationen

In Kapitel 2.2.3 wurde über die kinetischen Untersuchungen der Reaktionen der Benzhydrylkationen **26a,e-g** mit den silylierten Styrolen **71** und **72** berichtet. Die hierzu eingesetzten Benzhydrylchloride wurden z. T. mit großem Überschuss an BCl_3 ionisiert. Die überschüssige Lewis-Säure kann bei diesen Experimenten die in Kapitel 2.3.2 beschriebene Borodesilylierungsreaktion eingehen und in Konkurrenz zum eingesetzten Benzhydrylkation treten (Schema 2.31).

Schema 2.31



Wie stark der Einfluss der Borodesilylierung auf die CC-Verknüpfungsreaktion ist, lässt sich an Hand der Halbwertszeiten abschätzen. In beiden Reaktionen liegt einer der Reaktanten im deutlichen Überschuss vor, so dass die Reaktionen mit einem Geschwindigkeitsgesetz pseudo-erster Ordnung beschrieben werden können. Daraus leitet sich eine von der Konzentration der Unterschusskomponente unabhängige Halbwertszeit ab (Gleichung 2.1):

$$\tau_{1/2} = \ln 2 / k_{1\phi} \quad (2.1)$$

Da bei den einzelnen kinetischen Experimenten stets gleiche Mengen an BCl_3 -Gas eingesetzt wurden und die Lösungsmittelmenge nahezu konstant war, unterscheiden sich die Bortrichloridkonzentrationen in den einzelnen Experimenten kaum. Es wird daher für alle Experimente eine ähnliche Geschwindigkeitskonstante $k_{1\phi}$ angenommen. Aus Gleichung 2.2

$$k_{1\phi} = k_2 [\text{BCl}_3]_0 \quad (2.2)$$

ergibt sich daher mit $k_2 = 1.40 \times 10^{-2} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ und der Anfangskonzentration an BCl_3 von $4.32 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ eine Geschwindigkeitskonstante pseudo erster Ordnung von $k_{1\phi} = 6.05 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. Unter den Bedingungen der kinetischen Experimente ergibt sich daraus für die Borodesilylierung eine Halbwertszeit von $\tau_{1/2} = 1145 \text{ s}$.

Die Halbwertszeiten der Reaktionen der Benzhydrylkationen mit einem Überschuss an β -(Trimethylsilyl)styrol (71) wurden analog berechnet (Tab. 2.8).

Tab. 2.8 Halbwertszeiten von Reaktionen der Benzhydrylkationen **26a,e-g** mit β -(Trimethylsilyl)styrol (**71**) (CH_2Cl_2 , 20 °C).

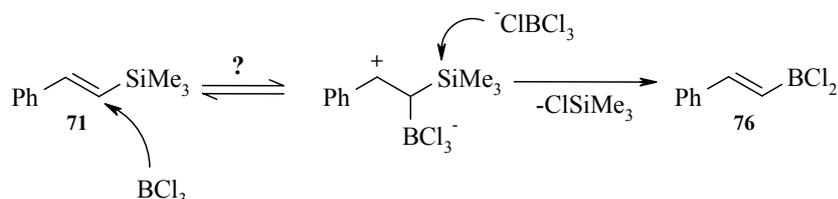
R	R'	R-Cl	[71] / mol L ⁻¹	[Ar ₂ CH ⁺] / mol L ⁻¹	k_2 / L mol ⁻¹ s ⁻¹	$k_{1\phi}$ / s ⁻¹	$\tau_{1/2}$ / s
OMe	OMe	26a	1.35×10^{-3}	1.01×10^{-4} ^a	2.58	3.48×10^{-3}	199
OMe	Me	26e	9.11×10^{-4}	4.91×10^{-5}	2.57×10^{1b}	2.34×10^{-2}	29.58
OMe	H	26f	2.74×10^{-3}	6.56×10^{-5}	7.31×10^1	2.00×10^{-1}	3.46
OPh	H	26g	1.12×10^{-3}	7.83×10^{-5}	2.19×10^2	2.45×10^{-1}	2.82

^a Ionisation mit TMSOTf. ^b Aus der Korrelation zur Bestimmung des *s*-Parameters abgeschätzte Geschwindigkeitskonstante.

Die Halbwertszeiten der CC-Verknüpfungsreaktionen sind mit 3 - 200 Sekunden deutlich kleiner als die Halbwertszeit von etwa 1100 Sekunden für die Borodesilylierung. Die Reaktionen der Benzhydrylkationen mit dem silylierten Styrol (**71**) sollten daher von der Reaktion mit der Lewis-Säure (BCl_3) nicht beeinflusst werden.

Bei dieser Überlegung wurde jedoch nicht berücksichtigt, dass bei der Ionisation des Kationenvorläufers ein Chlorid-Ion abgespalten wird. Das dabei gebildete komplexe Gegenion könnte durch Angriff auf die Silylgruppe die Borodesilylierungsreaktion beschleunigen (Schema 2.32).

Schema 2.32



Da in den NMR-kinetischen Experimenten zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstante der Borodesilylierung (Kap. 2.3.2) keine zusätzlichen Anionen vorhanden waren, ist nicht klar, inwieweit die ermittelte Geschwindigkeitskonstante auf Reaktionen, die in Gegenwart zusätzlicher Tetrachloroborat-Ionen durchgeführt werden, übertragen werden darf.

Eine endgültige Erklärung für das Abweichen der Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktionen von **71** und **72** mit **26e** von der Korrelationsgeraden zwischen ermittelten Geschwindigkeitskonstanten und Elektrophilie-Parameter der eingesetzten Kationen (Abb. 2.2) kann daher zur Zeit nicht gegeben werden. Ein deutliches Indiz für die Tatsache, dass die kinetischen Untersuchungen mit Carbenium-Ionen durch die Borodesilylierung gestört wurden, ist die Beobachtung, dass die Reaktion des Bisanisylmethylkations **26a** mit β -(Trimethylsilyl)styrol (**71**) in Gegenwart von Bortrichlorid nicht mit einem Geschwindigkeitsgesetz 2. Ordnung beschrieben werden kann. Führt man die Reaktion dagegen mit $\text{Ar}_2\text{CH}^+ \text{OTf}^-$ in Gegenwart von TMSOTf durch, wird eine einfache Reaktion zweiter Ordnung beobachtet.

2.4 Schlussfolgerung und Ausblick

Die Reaktivitätsstudien an silylierten Styrolen haben gezeigt, dass die Einführung einer Trialkylsilylgruppe zu einer geringen Absenkung der Nucleophilie führt.

Dieser Effekt wurde zuvor schon bei *ipso*-Substitutionsreaktionen an silylierten Heteroarenen beobachtet, und wird mit sterischen Wechselwirkungen zwischen dem eintretenden Elektrophil (Benzhydrylkation) und der Trialkylsilylgruppe erklärt.

Um diese Annahme zu überprüfen, bietet es sich an, weitere Reaktionen mit sterisch weniger anspruchsvolleren Elektrophilen wie z. B. Diazonium-Ionen durchzuführen.

Zur Interpretation der Linearen Freien-Enthalpie-Beziehungen wurde ein Modell vorgeschlagen, das die Größe des *s*-Parameters beim elektrophilen Angriff auf Vinylsilane und Alkene mit der Lage des Übergangszustandes auf der Reaktionskoordinate korreliert.

Zur Stützung der aufgestellten These ist die Untersuchung weiterer Alkene notwendig, die sowohl am angegriffenen als auch am benachbarten Kohlenstoff substituiert sind.

Hierbei sollte eine sterisch anspruchsvolle Substitution des Reaktionszentrums zu einer Vergrößerung des Wertes für den s -Parameter führen, während die Variation am benachbarten Kohlenstoff den s -Parameter nicht beeinflussen sollte.

Das Abweichen einzelner Messpunkte von den Linearen Freien-Enthalpie-Beziehungen in Reaktionen von silylierten Styrolen mit Benzhydrylkationen wurde auf die konkurrierende Borodesilylierungsreaktion der Silylstyrole durch die im Überschuss vorliegende Lewis-Säure (BCl_3) zurückgeführt. Daher wurden zur Abschätzung der Reaktivität von Bortrichlorid NMR-kinetische Experimente durchgeführt, die erste Anhaltspunkte zur Elektrophilie von Bortrichlorid lieferten. Um zu überprüfen, ob auch die Elektrophilie von BCl_3 durch Gleichung 1.10 beschrieben werden kann, sind weitere kinetische Untersuchungen notwendig, wobei auch der genaue Mechanismus der Reaktion aufgeklärt werden soll. Beispielsweise muss überprüft werden, ob durch gleichzeitig in der Lösung vorliegende Nucleophile (z. B. BCl_4^-) die Borodesilylierungsreaktion beschleunigt wird, da die in Kapitel 2.3.3 beschriebenen Befunde Hinweise lieferten, dass die Borodesilylierungsreaktion als Konkurrenz der Reaktion mit $\text{Ar}_2\text{CH}^+ \text{OTf}^-$ rascher verlief als bei der Umsetzung von **71** mit BCl_3 in Abwesenheit weiterer Reagenzien.

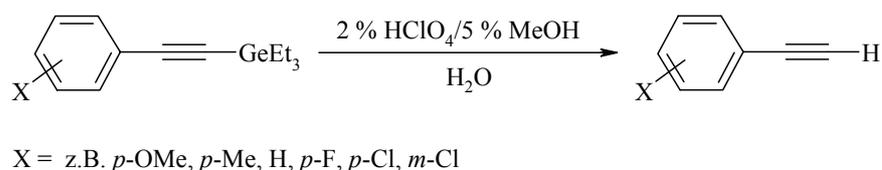
3 Nucleophilie silylierter Phenylacetylene

3.1 Einleitung

3.1.1 Stabilisierung von Vinylkationen

Erste kinetische Untersuchungen zur Protodemetallierung von substituierten Phenylacetylenen wurden von Eaborn^[135] 1964 veröffentlicht, wobei sein Augenmerk dem Substituenteneinfluss an germylierten Arylacetylenen galt (Schema 3.1).

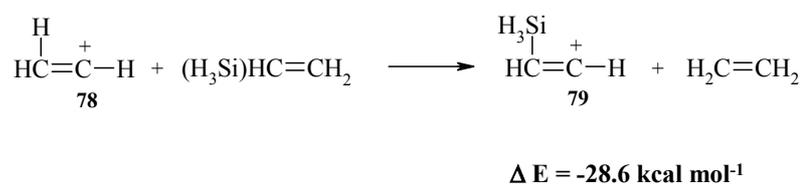
Schema 3.1



Basierend auf der Stärke der zur Protodemetallierung eingesetzten Säure wurde innerhalb der Elemente der 4. Hauptgruppe die Reaktivitätsabstufung Si < Ge << Sn erhalten.

Mit quantenchemischen Berechnungen (MP3/6-31G*) zeigten Jorgensen et al.,^[136] dass der Austausch eines Protons gegen eine Silylgruppe das Vinylkation **78** um 28.6 kcal mol⁻¹ stabilisiert (Schema 3.2).

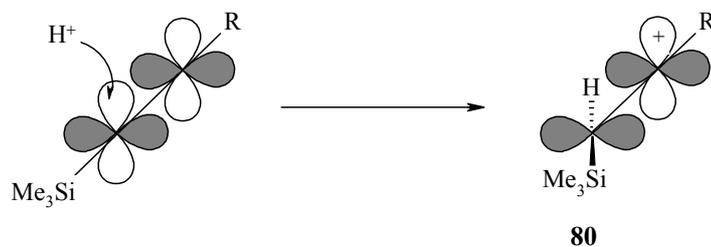
Schema 3.2



Tab. 3.1 Geschwindigkeitskonstanten der Protonierung von Alkinen (**69**, **77**, **82-86**) (H₂O/HClO₄, 25 °C).

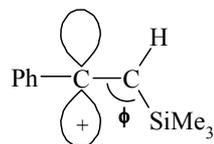
Alkin	$k_{(H^+)}/L\ mol^{-1}\ s^{-1}$	k_{Si}/k_H	$\delta\Delta G^\ddagger/kcal\ mol^{-1}$	Literatur
Me—C≡C—H 82	6.11×10^{-10}			[141]
Me—C≡C—SiMe ₃ 83	3.32×10^{-5}	5.4×10^5	6.5	[141]
<i>n</i> -Bu—C≡C—H 84	1.37×10^{-9}			[141]
<i>n</i> -Bu—C≡C—SiMe ₃ 85	7.78×10^{-5}	5.7×10^5	6.5	[141]
Ph—C≡C—H 77	2.86×10^{-7}			[139]
Ph—C≡C—SiMe ₃ 69	8.93×10^{-5}	3.1×10^2	3.4	[139]
Ph—C≡C—SnBu ₃ 86	1.85×10^{-2}	6.5×10^4	6.6	[140]

Die Einführung einer Trimethylsilylgruppe in ein Alkin erhöht die Reaktivität um zwei bis fünf Größenordnungen, was wiederum durch hyperkonjugative Stabilisierung des entstehenden Vinylkations erklärt werden kann. Das Proton greift eines der beiden π -Systeme des Alkins an, wobei das Vinylkation **80** entsteht, bei dem sich das leere p-Orbital des Kations und das σ_{C-Si} -Orbital in einer Ebene befinden (Schema 3.5).

Schema 3.5

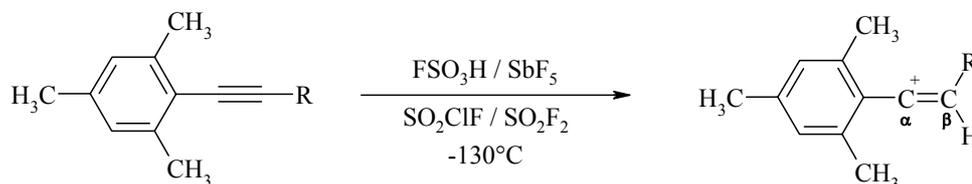
Damit die an der Hyperkonjugation beteiligten Orbitale optimal überlappen, muss der Winkel ϕ zwischen dem $\sigma_{\text{C-Si}}$ -Orbital und dem $\sigma_{\text{C-C}}$ -Orbital von ursprünglich 180° im Alkin verkleinert werden (Schema 3.6).

Schema 3.6



Wegen des verringerten Elektronenbedarfs in α -Phenylvinylkationen verglichen mit α -Alkylvinylkationen verursacht die Einführung einer Trimethylsilylgruppe in Phenylacetylen (\rightarrow **69**) eine geringere Aktivierung (Faktor 312) als die entsprechende Silylierung des Propins (\rightarrow **83**, Faktor 5×10^5).

In der Gruppe von Siehl^[142] gelang es erstmals, die schon 1964 von Grob^[143] postulierten 1-Arylvinylkationen in Lösung zu generieren und NMR-spektroskopisch zu untersuchen.



Tab. 3.2 Chemische Verschiebungen von Vinylkationen im ^{13}C -NMR ($\text{SO}_2\text{ClF}/\text{SO}_2\text{F}_2$).

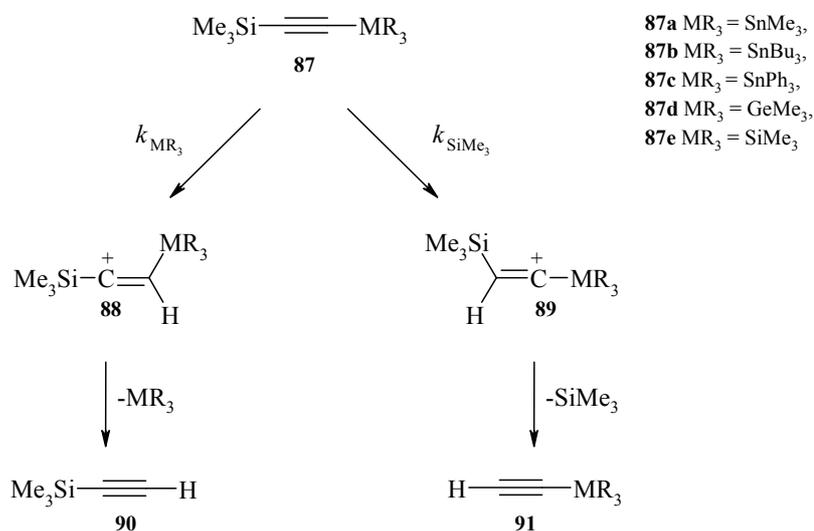
R	δ C _{para}
H	180.0
^t Bu	178.5
SiMe ₂ ⁱ Pr	168.5
SiMe ₂ ^t Bu	168.2
SiMe ₂ ^t Hex	168.1
Si ⁱ Pr ₃	168.5

Der Vergleich der spektroskopischen Daten unterschiedlich β -substituierter Vinylkationen gibt Aufschluss über den stabilisierenden β -Effekt von Alkyl- oder (Trialkylsilyl)gruppen. Hierbei wird die Verschiebung des C_{para} als Indikator für den Elektronenbedarf am kationischen Zentrum herangezogen (Tab. 3.2).

Je besser der β -ständige Substituent die positive Ladung stabilisiert, desto weniger positive Ladung wird im aromatischen Ring delocalisiert. Dies spiegelt sich in der Hochfeldverschiebung um 10-12 ppm für C_{para} der β -Silylvinylkationen im Vergleich zur Signallage der nicht-silylierten Verbindungen wider.

Brook^{[137], [138]} bestimmte die Regioselektivität sowie die Geschwindigkeitskonstanten der Protodemetallierungsreaktionen von dimetallierten Acetylenen (**87a-e**). In Abhängigkeit von der relativen Größe des β -Effektes der beiden Substituenten (SiMe_3 , MR_3) verläuft die Reaktion entweder unter Ausbildung des Vinylkations **88** oder **89** (Schema 3.7).

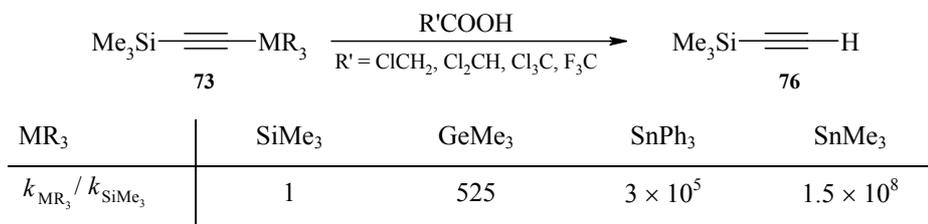
Schema 3.7



Isotopenexperimente bestätigten den Angriff des Protons im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Reaktion. Die anschließende Demetallierung durch Angriff des nucleophilen Gegenions auf das Metallzentrum ist rasch und hat i. Allg. keinen Einfluss auf die Geschwindigkeit der Gesamtreaktion.

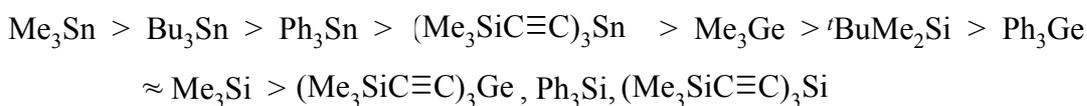
Vergleicht man die in Experimenten mit unterschiedlichen Säuren ermittelten Geschwindigkeitskonstanten für die dimetallierten Acetylene **73**, so ergibt sich die in Schema 3.8 gezeigte Reaktivitätsabstufung.

Schema 3.8



In einer Versuchsreihe mit unterschiedlichen Substituenten im Metallfragment wurde für den β -Effekt neben der Abhängigkeit vom Metall zusätzlich die Abhängigkeit von der Hybridisierung des Liganden beobachtet. Entsprechend der Elektronegativität nimmt der β -Effekt in Richtung $\text{sp}^3 > \text{sp}^2 > \text{sp}$ ab (Schema 3.9).^[137]

Schema 3.9



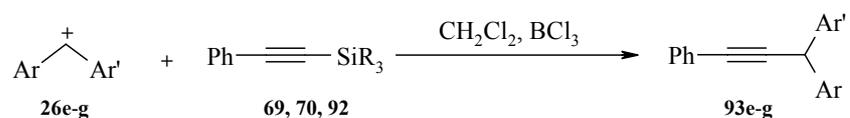
3.1.2 Aufgabenstellung

Zur Bestimmung der Reaktivität von Alkinen im Vergleich zur Reaktivität von Alkenen bestimmten Mayr et al.^[144] die Geschwindigkeitskonstanten der Reaktionen von Phenylacetylen und β -Methylphenylacetylen mit dem Bis(4-methylphenyl)methylkation. Die UV-Vis-spektroskopische bzw. konduktometrische Verfolgung der Reaktionen zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten bereiteten dabei einige Schwierigkeiten. So führte die Zugabe des Alkins zur Kationenlösung zwar zu einer Farbänderung, aber nicht zur Abnahme der Extinktion am Absorptionsmaximums des Benzhydrylkations. Auch die Leitfähigkeitsuntersuchungen waren aufgrund der Bildung eines ionischen Nebenproduktes nicht eindeutig, so dass zusätzlich in Konkurrenzexperimenten mit den strukturell verwandten Alkenen die relativen Reaktivitäten von Alkinen gegenüber Alkenen bestimmt worden sind.

Mit steigender Reaktionstemperatur war eine Abnahme des Reaktivitätsunterschieds zwischen Alkinen und Alkenen beobachtet worden.

Zur Bestimmung des Einflusses einer Silylgruppe auf die Reaktivität von Alkinen sind bisher nur wenig Untersuchungen durchgeführt worden.^[145] Daher sollte der Einfluss einer (Trialkylsilyl)gruppe auf die Reaktivität von Phenylacetylenen am Beispiel der Reaktionen mit Benzhydrylkationen kinetisch untersucht werden (Schema 3.10).

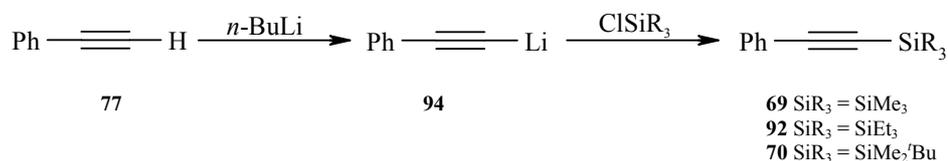
Schema 3.10



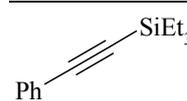
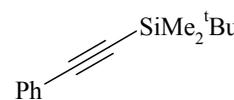
3.2 Reaktivität silylierter Phenylacetylene

3.2.1 Darstellung silylierter Phenylacetylene

Silylierte Phenylacetylene sind leicht in einer zweistufigen Synthese ausgehend von Phenylacetylen (**77**) zugänglich.^[146] Hierzu wurde das Alkin **77** zunächst mit *n*-BuLi deprotoniert und anschließend das Lithiumsalz **94** mit einem Chlorsilan umgesetzt. Nach wässriger Aufarbeitung und destillativer Reinigung wurden die silylierten Verbindungen in guten Ausbeuten erhalten (Tab. 3.3).

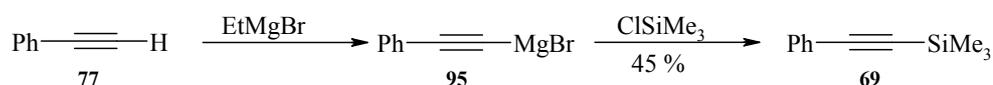


Tab. 3.3 Darstellung der silylierten Phenylacetylene **92** und **70**.

Nucleophil	Äquiv. <i>n</i> -BuLi	ClSiR ₃	Rkt.- zeit	Solvens	Ausbeute %	Lit.	
	92	1.3	ClSiEt ₃	2 h	THF	76	50-60 [147]
	70	1.0	ClSiMe ₂ ^t Bu	3 d	Et ₂ O	83	60 [148]

Alternativ zu dieser Synthesemethode ist die Darstellung von silylierten Phenylacetylenen über die Grignard-Verbindung **95** möglich, die aus Phenylacetylen (**77**) und Ethylmagnesiumbromid erhalten wurde (Schema 3.11).^[149]

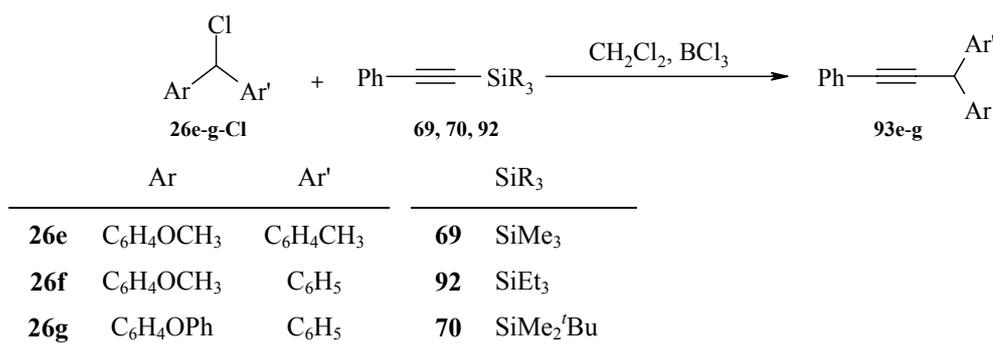
Schema 3.11



3.2.2 Präparative Untersuchungen mit Benzhydrylkationen

Zur Bestätigung der angenommenen *ipso*-Substitution der Silylgruppen in Reaktionen mit Benzhydrylkationen **26e-g** wurden die Reaktionen präparativ untersucht (Schema 3.12).

Schema 3.12



Hierbei wurden die Benzhydrylchloride **26e-g** in trockenem Dichlormethan vorgelegt und nach Abkühlen mit Bortrichlorid ionisiert, wobei gelb-orange Lösungen entstanden. Nach 10 min wurden die Alkine **69**, **70** und **92** zugegeben. Bei den Reaktionen mit (Trimethylsilyl)phenylacetylen (**69**) und (Triethylsilyl)phenylacetylen (**92**) konnte das Ende der Reaktionen durch eine deutliche Farbaufhellung erkannt werden, während in Umsetzungen mit dem (dimethyl-*tert*-butylsilyl)-substituierten Phenylacetylen (**70**) eine Grünfärbung eintrat. Nach wässriger Aufarbeitung wurden die Rohprodukte NMR-spektroskopisch untersucht.

Die Produktidentifikation erfolgte mittels NMR- und massenspektroskopischer Untersuchungen. Charakteristisch für die gebildeten Substitutionsprodukte **93e-g** ist die chemische Verschiebung des Methinkohlenstoffs bei $\delta = 42.5-43.1$. Diese unterscheiden sich deutlich von den chemischen Verschiebungen der Methinkohlenstoffatome im Kationenvorläufer **26f-Cl** ($\delta = 64.2$) bzw. des Hydrolyseprodukts des Benzhydrylkations **26f-OH** ($\delta = 79.4$), wie in Abb. 3.1 am Beispiel des (Methoxyphenylphenyl)-methylsystems **26f** gezeigt wird.

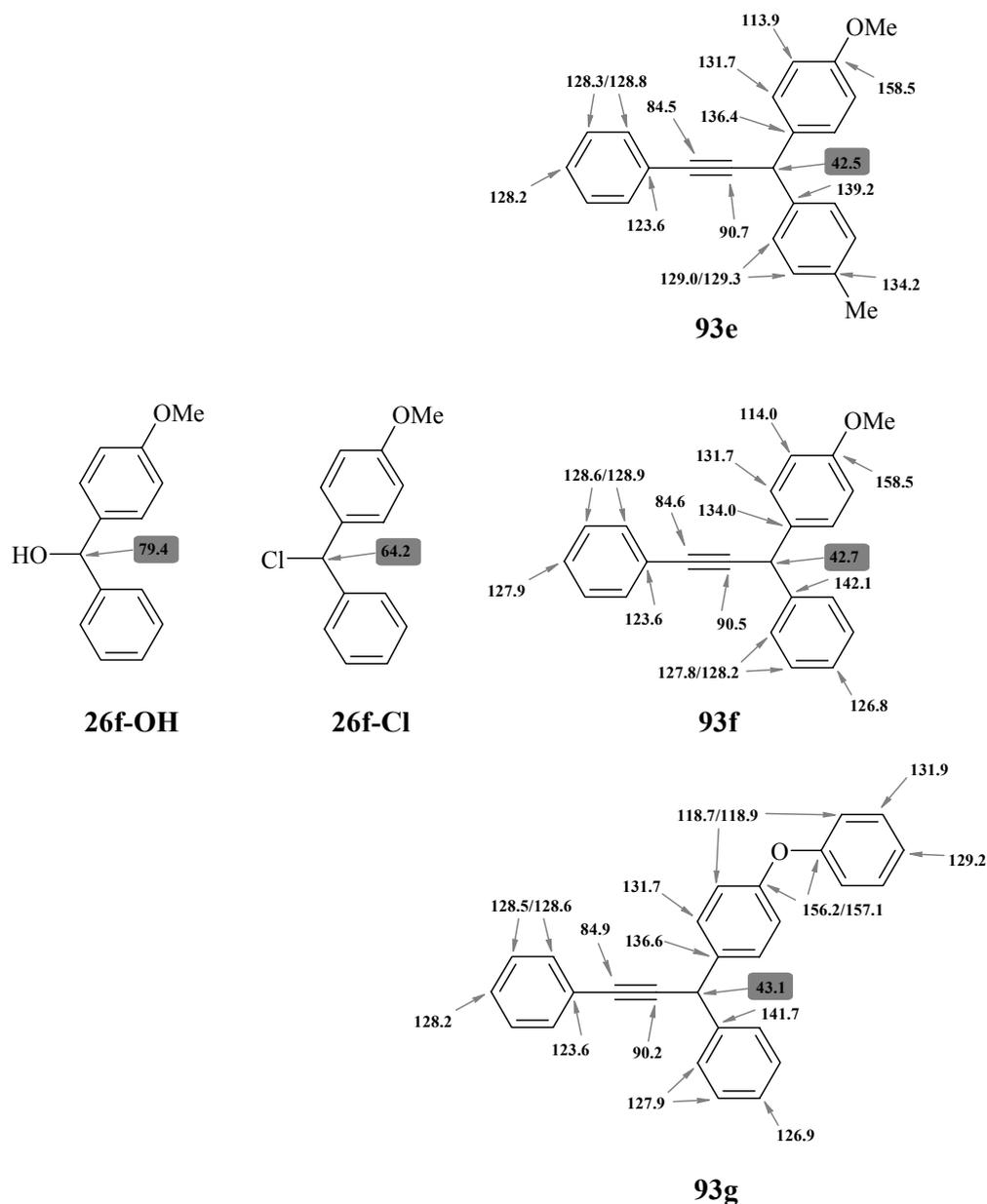
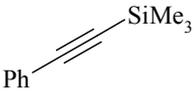
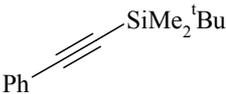


Abb. 3.1 Chemische Verschiebungen im ^{13}C -NMR-Spektrum für die Substitutionsprodukte **93e-g**, den Kationenvorläufer **26f-Cl** sowie dem Hydrolyseprodukt **26f-OH** (75.5 MHz, CDCl_3).

Lüdtke^[145] isolierte bei der Umsetzung des (Trimethylsilyl)phenylacetylen (**69**) mit dem Bis-[4-(methylphenyl)methyl]-Kation **26h** das benzhydrylsubstituierte Phenylacetylen **93h**. Entsprechend wurden bei den Reaktionen des (Trimethylsilyl)phenylacetylen (**69**) mit den Benzhydrylkationen **26e-g** die Substitutionsprodukte **93e-g** in guten Ausbeuten erhalten. Die Umsetzungen mit dem triethylsilylierten Phenylacetylen **92** hingegen verliefen in schlechteren Ausbeuten (Tab. 3.4).

Tab. 3.4 Reaktionen von silylierten Phenylacetylenen **69**, **70** und **92** mit den Benzhydrylkationen **26e-g** (CH₂Cl₂).

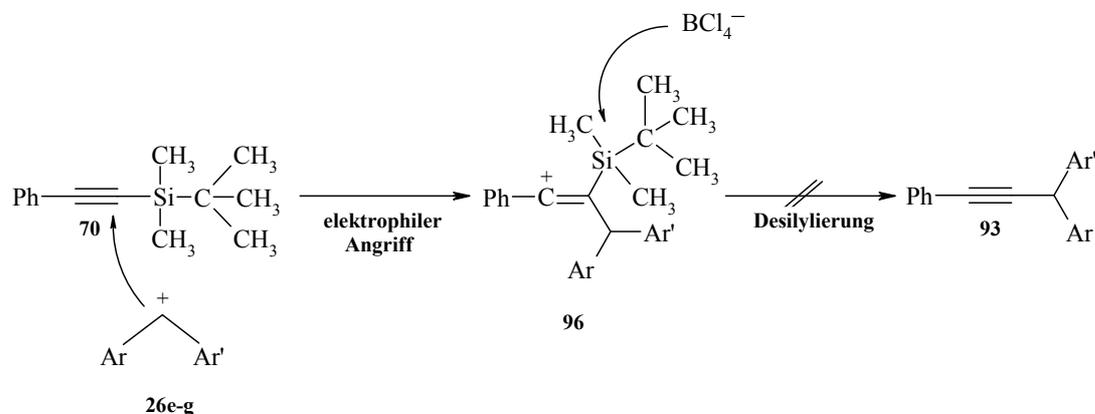
Alkin	R ⁺	Reaktions- zeit	Hydrolyse	Produkt	Ausbeute/ % ^a
 69	26e	3.0 h	H ₂ O	93e	64 ^b
	26f	3.0 h	H ₂ O	93f	53
	26g	5.0 h	H ₂ O	93g	70
 92	26e	4.0 h	H ₂ O	93e	33 ^c
	26f	5.0 h	NH ₄ F ^d	93f	35 ^c
	26g	5.0 h	NH ₄ F ^d	93g	29
	26g	3.0 h	NH ₄ F ^d	93g	60
 70	26e	5.0 h	H ₂ O	nicht identifizierbares Produktgemisch	
	26e	5.0 h	NH ₄ F ^d		
	26f	4.0 h	H ₂ O		
	26g	3.0 h	H ₂ O		
	26g	0.5 h	H ₂ O		

a Die Ausbeute wurde durch Zusatz eines internen Standards (Mesitylen) aus dem ¹H-NMR-Spektrum des Rohprodukts bestimmt, s. S. 165; *b* Isolierte Ausbeute; *c* Das Produkt liegt im Gemisch mit nicht identifizierbaren Nebenprodukten vor; *d* Die Aufarbeitung erfolgte ohne Erwärmung des Reaktionsgemisches auf Raumtemp.; Neutralwaschen der Reaktionslösung mit ges. NH₄F-Lsg (3 × 50 mL).

Beim Einsatz des sterisch anspruchsvolleren Dimethyl-*tert*-butylsilans **70** entstanden Produktgemische, deren NMR-spektroskopische Identifizierung nicht gelang (Tab. 3.4). Das Fehlen des charakteristischen Signals des Methinkohlenstoffs bei $\delta = 42.5\text{--}43.1$ in den ¹³C-NMR-Spektren der Rohprodukte deutet auf die Zersetzung des erwarteten *ipso*-Substitutionsproduktes hin. Die säulenchromatographische Auftrennung der Produktgemische scheiterte aufgrund weiterer Zersetzung der Produktgemische.

Eine Erklärung hierfür könnte der wachsende sterische Anspruch der Liganden in der Silylgruppe sein, die das Siliciumatom vor dem nucleophilen Angriff des Gegenions der Lewis-Säure abschirmen und somit die Desilylierung behindern. Das nach Angriff des Elektrophils auf den silylierten Kohlenstoff gebildete Vinylkation **82** ist nicht stabil und geht daher andere Folgereaktionen ein (Schema 3.13).

Schema 3.13



3.2.3 Kinetische Untersuchungen

3.2.3.1 Vorversuche mit verschiedenen Lewissäuren

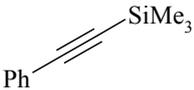
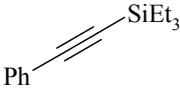
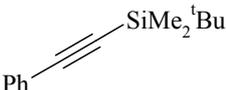
Die Nucleophilie silylierter Phenylacetylene (**69**, **70**, **92**) wurde in kinetischen Experimenten analog den Untersuchungen mit silylierten und stannylierten Heteroarenen bestimmt (siehe Kapitel 1.2.5).

Die Zugabe von Trifluormethansulfonsäuretrimethylsilylester (**TMSOTf**) zur Lösung von (Trimethylsilyl)phenylacetylen (**69**) führte zu einer intensiv gefärbten Lösung, die im Bereich der Absorptionsbanden der Carbenium-Ionen **26e-g** ($\lambda_{\text{beo}} = 460\text{-}470\text{ nm}$) eine starke Extinktion zeigte. Daher konnte TMSOTf in den kinetischen Experimenten nicht zur Ionisation der Benzhydrylchloride **26e-g-Cl** eingesetzt werden. Bei der Vereinigung von BCl_3 und (Trimethylsilyl)phenylacetylen (**69**) trat hingegen keine Farbreaktion auf und das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum einer Lösung von **69**, der BCl_3 im Überschuss zugesetzt wurde, zeigte keine Veränderung der Signale. Es darf daher angenommen werden, dass die bei Vinylsilanen beobachtete Borodesilylierungsreaktion (Kapitel 2.3) bei Acetylenen nicht stattfindet.

3.2.3.2 Kinetische Experimente

Zur Ermittlung der Aktivierungsdaten für die Reaktionen von den silylierten Phenylacetylenen **69**, **70** und **92** mit den Benzhydrylkationen **26e-g** wurden kinetische Experimente durchgeführt (Tab. 3.5). Die Ionisation der Kationenvorläufer erfolgte hierbei aufgrund der oben beschriebenen Farbreaktion mit TMSOTf ausschließlich mit BCl_3 , welches gasförmig zugegeben wurde.

Tab. 3.5 Aktivierungsdaten nach Eyring für die Reaktionen silylierter Phenylacetylene **69**, **70** und **92** mit den Benzhydrylkationen **26e-g** (CH_2Cl_2 , 20 °C).

Nucleophil	R^+	ΔH^\ddagger kJ mol^{-1}	ΔS^\ddagger $\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$	k_2 $\text{L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$
 69	26e	37.8 ± 0.5	-89.2 ± 2.1	2.47×10^1
	26f	32.0 ± 0.3	-98.4 ± 1.1	8.57×10^1
	26g	21.1 ± 0.4	-131 ± 2.0	1.58×10^2
 92	26f	14.4 ± 0.4	-159 ± 1.6	7.92×10^1
	26g	20.7 ± 0.2	-130 ± 0.8	1.82×10^2
 70	26e	30.8 ± 0.5	-126 ± 2.1	4.81
	26f	34.8 ± 0.8	-95.9 ± 3.8	3.75×10^1
	26g	29.5 ± 0.6	-100 ± 2.7	1.82×10^1

3.3 Diskussion

Aus der graphischen Auftragung (Abb. 3.2) der Geschwindigkeitskonstanten gegen die Elektrophilie-Parameter der eingesetzten Kationen wird eine deutliche Abweichung von der Linearen Freien-Enthalpie-Beziehung (Gleichung 1.10) beobachtet, die aufgrund der hohen Qualität der einzelnen kinetischen Experimente nicht zu erklären ist.

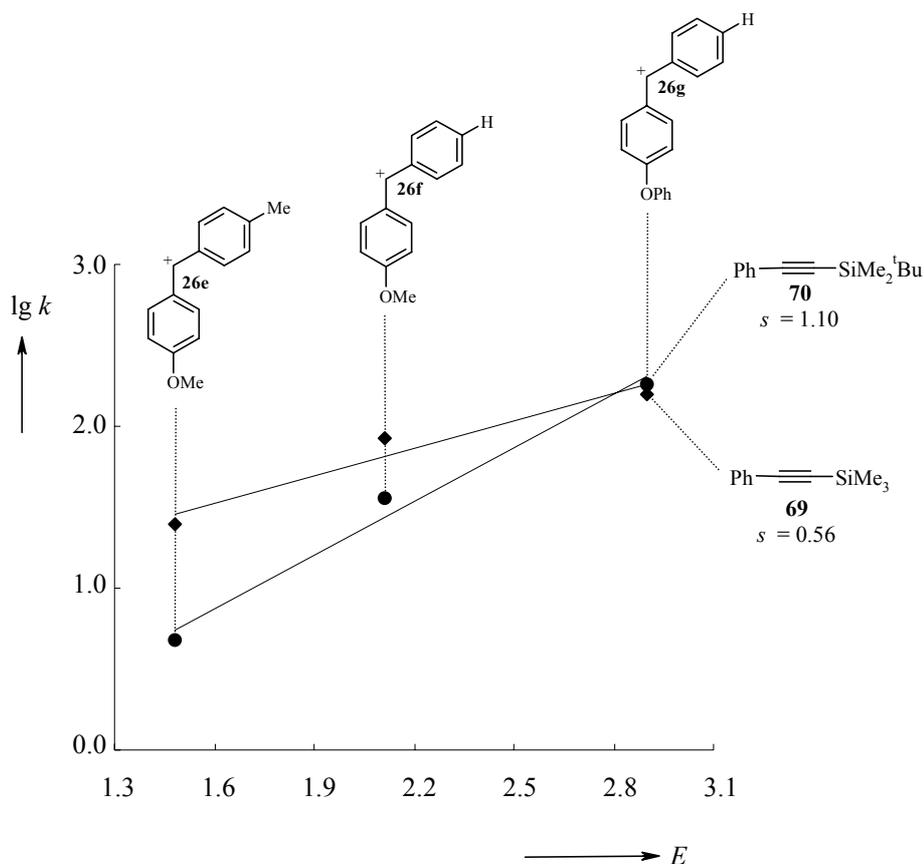


Abb. 3.2 Geschwindigkeitskonstanten der Reaktionen von silylierten Phenylacetylenen **69** und **70** mit den Benzhydrylkationen **26e-g**.

Die Auftragung der Geschwindigkeitskonstanten bei $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ unter Einbeziehung direkter Messpunkte liefert dagegen eine deutlich bessere Korrelation, in die sich auch der Datenpunkt von Lüttke^[145] für die Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion von **26h** mit **69** problemlos einfügen lässt (Abb. 3.3).

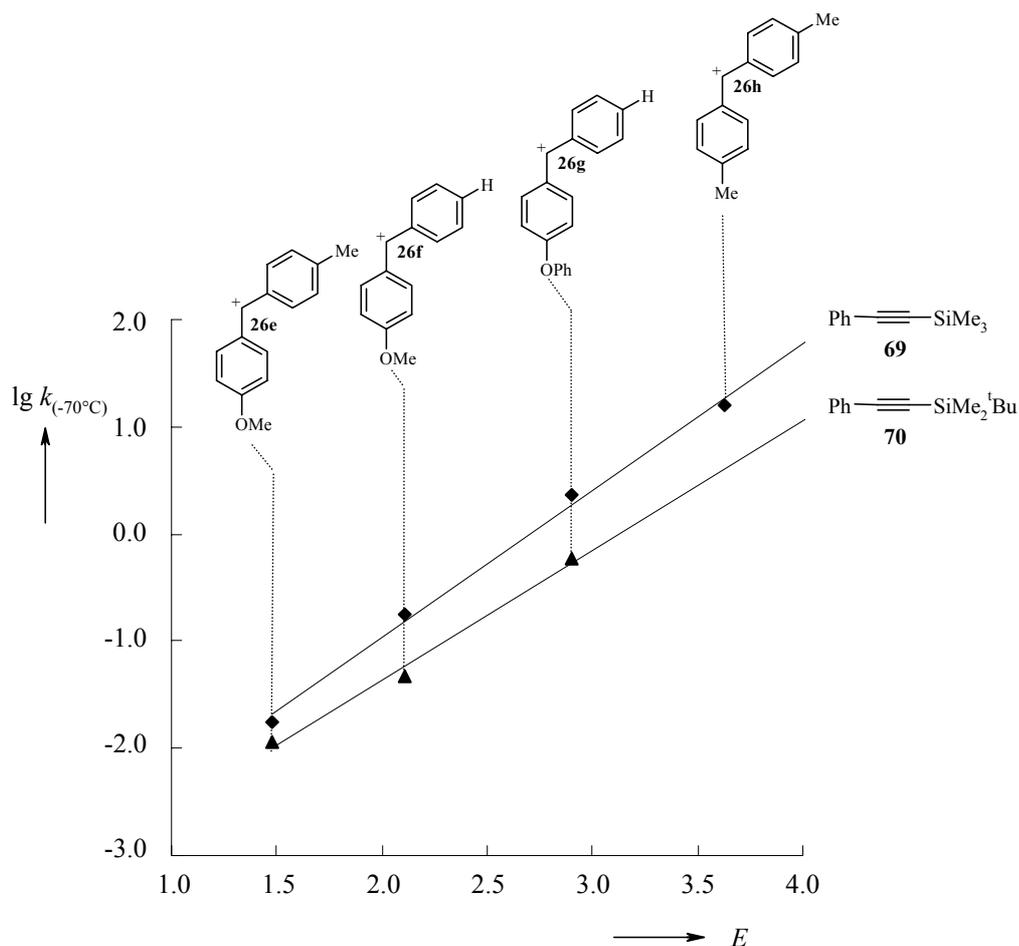


Abb. 3.3 Geschwindigkeitskonstanten der Reaktionen der Phenylacetylene **69** und **70** mit den Benzhydrylkationen **26e-h** (CH_2Cl_2 , -70°C).

Es wird daher angenommen, dass die aus den experimentell bestimmten Geschwindigkeitskonstanten abgeleiteten Aktivierungsparameter nicht korrekt sind, wobei der absolute Fehler der ermittelten Geschwindigkeitskonstanten wahrscheinlich im Bereich von Faktor 2 liegt. Die unterschiedliche Güte der Korrelationen bei 20°C und -70°C spiegelt somit die hohe Empfindlichkeit der Linearen Freien-Enthalpie-Beziehung gegenüber geringsten Abweichungen wider. Zur Bestimmung und Diskussion der Nucleophilie-Parameter (s , N) von silylierten Phenylacetylenen sind daher weitere kinetische Experimente notwendig, auf eine Diskussion der Nucleophilie-Parameter (s , N) wurde zum gegenwärtigen Zeitpunkt verzichtet und nur die relative Reaktivität des silylierten und nicht-silylierten Acetylen zueinander betrachtet.

Aus Abb. 3.4 geht hervor, dass die Einführung einer Trimethylsilylgruppe am angegriffenen Kohlenstoffatom zu keiner Aktivierung des Alkins führt. (Trimethylsilyl)phenylacetylen (**69**) und Phenylacetylen (**77**) reagieren mit den Benzhydrylkationen **26e-h** etwa gleich schnell. Ein ähnlicher Effekt ist zuvor auch schon bei den Reaktionen von silylierten und nicht-silylierten Heteroarenen mit den Benzhydrylkationen **26a-c** beobachtet worden (Kapitel 1.2.5.3).

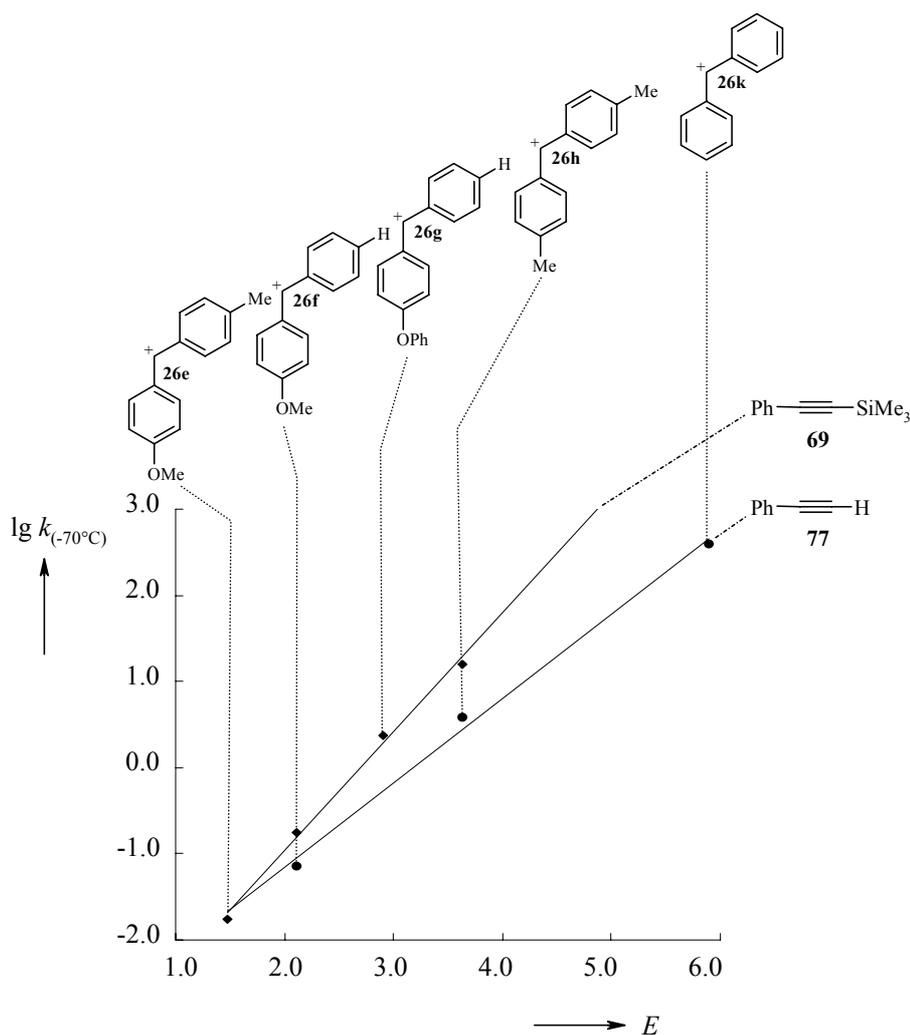


Abb. 3.4 Geschwindigkeitskonstanten der Reaktionen des β -(Trimethylsilyl)phenylacetylens (**69**) und Phenylacetylens (**77**) mit Benzhydrylkationen **26e-h** (CH_2Cl_2 , -70°C).

4 Experimenteller Teil

4.1 Allgemeine Angaben

Analytik

^1H -NMR Spektren wurden mit den Geräten Bruker DPX 200 (200 MHz), Bruker ARX 250 (250 MHz), Bruker ARX 300 (300 MHz) oder Varian VXR 400 (400 MHz) aufgenommen und sind gegen internes Tetramethylsilan ($\delta = 0.00$) bzw. Deuteriochloroform ($\delta = 7.24$) standardisiert. Die Anfertigung der ^{13}C -NMR-Spektren erfolgte mit dem Gerät Bruker ARX 300 (75.5 MHz) oder Varian VXR 400 (100 MHz), wobei als interner Standard Deuteriochloroform ($\delta = 77.0$) diente. Das Borspektrum wurde an einem Bruker ACP 200-Gerät aufgenommen.

Massenspektren wurden mit einem FINIGAN MAT 95Q Massenspektrometer angefertigt. Als Ionisationsmethode kam die Elektronenstoßionisations-Methode (EI) zum Einsatz.

Die Elementaranalysen wurden im Mikroanalytischen Labor des Departments Chemie mit einem ELEMENTAR vario EL angefertigt.

Zur Destillation kleiner Substanzmengen wurde die Kugelrohrdestillationsapparatur BÜCHI B-580 der Firma Büchi verwendet. Die in diesen Fällen angegebenen Siedepunkte entsprechen daher der Temperatur des Kugelrohrfens.

Die Schmelzpunkte (nicht korrigiert) wurden mit einer Schmelzpunktapparatur BÜCHI *Melting Point* B-540 bestimmt.

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.

Das für präparative Umsetzungen eingesetzte Dichlormethan wurde über P_2O_5 getrocknet und zur Entfernung von Säurespuren vor Gebrauch frisch von CaH_2 abdestilliert. Diethylether, Tetrahydrofuran, Hexan und Pentan wurde über KOH vorgetrocknet und frisch über Na/Benzophenon abdestilliert.

Folgende Chemikalien wurden käuflich erworben:

Aluminiumchlorid (Riedel de Haen, wasserfrei), Benzoylchlorid (Riedel de Haen), Bortrichlorid (Merck >99.9 %), *tert*-Butyldimethylchlorsilan (Fluka, ~97 %), *n*-Butyllithium (15%ige Lösung in Hexan), Dibutylaluminiumhydrid (Aldrich, 1 M-Lsg in Hexan), α -Diisobutylen (Aldrich, 97 %), 2,6-Di-*tert*-butylpyridin (Aldrich, 97 %), 2,6-Di-*tert*-butylpyridin, Polymer-gebunden (Fluka, ~2.2 mmol Base/g Harz, 200 - 400 mesh), 1,1-Diphenylethylen (Aldrich, 97 %), Chlortriethylsilan (Fluka, ≥ 97 %), Chlortrimethylsilan (Acros, 98 %), Essigsäureanhydrid (Merck, >98 %), Deutero Chloroform (Cambridge Isotope Laboratories, Inc. 99.8 %), Deutero Dichlormethan (Cambridge Isotope Laboratories, Inc. 99.9 %), Ferrocen (Janssen, 98 %), Furan (Fluka, ≥ 99 %), Lithiumaluminiumhydrid (Merck, 97 %), Mesitylen (Fluka, ~99 %), 2-Methylfuran (Merck, >99 %), 2-Methylthiophen (Merck, >98 %), Phenylacetylen (Fluka, >97 %), *N,N,N',N'*-Tetramethylethyldiamin (Merck, >98 %), Tetramethylsilan (Aldrich, 99.9 %), Thiophen (Fluka, ≥ 98 %), Titanatetrachlorid (Acros, 99.9 %), Tributylchlorsilan (Fluka, >98 %), Tributylchlorzinn (Fluka, 97 %), 2-(Tributylstannyl)furan (Aldrich, >97 %), 2-(Tributylstannyl)thiophen (Aldrich, >95 %), Trifluormethansulfonsäuretrimethylsilylether (Fluka, >98 %), 2-(Trimethylsilyl)furan (Fluka, >97 %), 2-(Trimethylsilyl)thiophen (Aldrich, >97 %),

Folgende Chemikalien wurden aus Arbeitskreisbeständen entnommen oder nach Literaturvorschrift hergestellt:

Bis-[(4-*N,N*-dimethylaminophenyl)methyl]-tetrafluoroborat,^[150] 2-Chlor-2,4,4-trimethylpentan, (TMPCl),^[151] Ferrocenylphenylmethylacetat,^[152] [Bis-(2,3-dihydrobenzo[*b*]furan-5-yl)methyl]-methylether,^[153] Bis-[(4-methoxyphenyl)methyl]-chlorid,^[154] [(4-Methylphenyl-4'-methoxyphenyl)methyl]-chlorid,^[154] [(4-Methoxyphenylphenyl)methyl]-chlorid,^[154] [(4-phenoxyphenylphenyl)methyl]-chlorid,^[154] (Phenylethinyl)trimethylsilan^[149]

Ausbeute in den Reaktionen der Heteroarene

Die in den Tab. 4.2 - Tab. 4.9 angegebenen Ausbeuten der Reaktionen von silylierten und stannylierten Heteroarenen **7-25** beziehen sich auf die Mengen an eingesetztem Kationenvorläufer **26a-Cl**, **26b-OMe**, **26c-OAc** bzw. des stabilen Salzes **26d-BF₄**. Hierbei wurde berücksichtigt, dass zur Bildung der Disubstitutionsprodukte **28/36** zwei Äquivalente Kation benötigt werden.

NMR-spektroskopische Bestimmung der Ausbeute nach Zusatz eines internen Standards (Mesitylen):

In einem NMR-Röhrchen wurde eine Probe des Rohproduktes von bekanntem Gewicht (z B. 50 mg) in CDCl₃ gelöst. Zu der Lösung wurde eine definierte Menge (~20 mg) Mesitylen genau eingewogen (Analysewaage) und ein ¹H-NMR-Spektrum aufgenommen. Voraussetzung für die Auswertung war, dass entweder das Singulett-Signal der Methylprotonen (δ = 2.26) oder der aromatischen Protonen (δ = 6.80) des Mesitylens nicht mit einem Signal der Verbindung zusammen fällt. Ein Beispiel-Spektrum ist in Abb. 4.1 abgebildet.

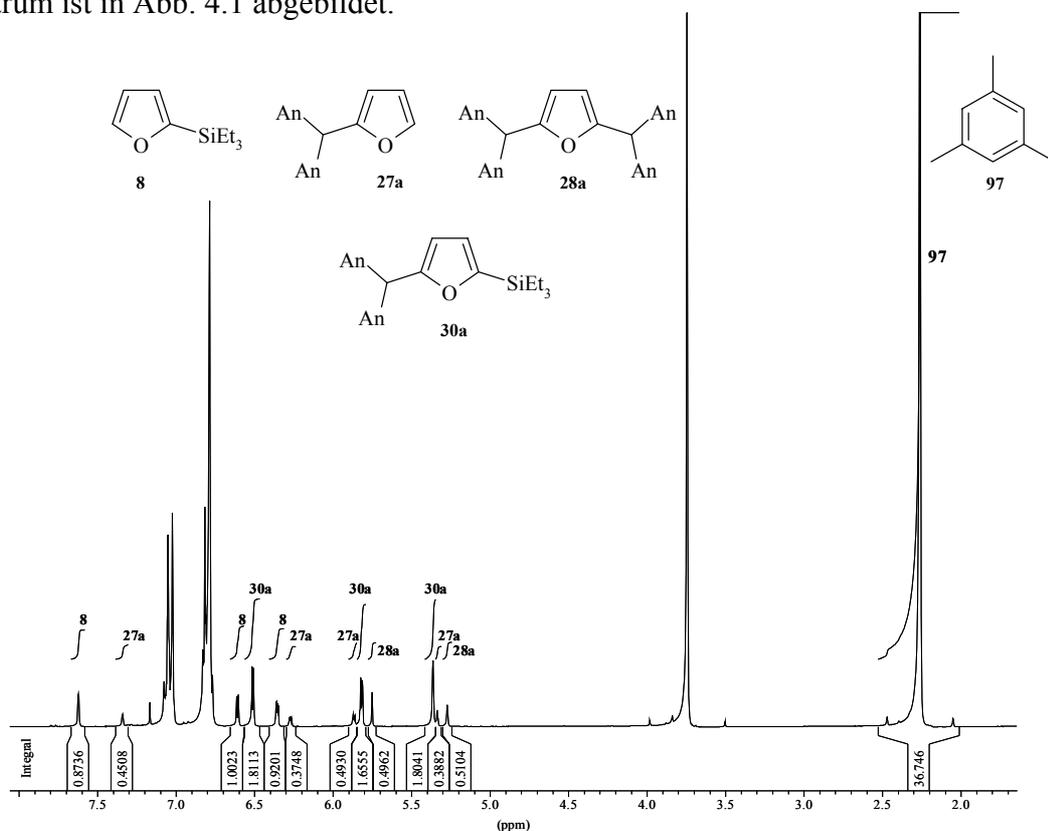


Abb. 4.1 ¹H-NMR-Spektrum des Rohproduktes der Reaktion von **8** mit **26a-Cl** nach Zusatz von Mesitylen (**97**) (300 MHz, CDCl₃, 20 °C).

Anhand der Integrale wurde das Verhältnis der eingewogenen Mengen an Proben-
substanz zu Mesitylen bestimmt. Da die genaue Stoffmenge an Mesitylen durch
Einwaage bekannt war, konnte nun auf die im NMR-Röhrchen befindliche Stoffmenge
Probensubstanz rückgeschlossen werden. Bezogen auf die Gesamtmenge an
Rohprodukt konnte die Menge an gebildetem Produkt angegeben werden.

Produktidentifikation

Die Produktidentifikation erfolgte i. Allg. mittels 1D- und 2D-NMR-Spektroskopie-
Experimenten sowie durch Vergleich der Signallagen der Derivate.

4.2 Nucleophilie silylierter und stannylierter Heteroarene

4.2.1 Darstellung der Heteroarene

Allgemeine Vorschrift: In einem ausgeheizten 250 mL Dreihalskolben mit Rückfluss-
kühler, Stickstoffüberleitung und Septum wurden 10 bis 50 mmol des Heteroarens in 30
bis 250 mL Lösungsmittel vorgelegt und auf 0 °C abgekühlt. Zu der Lösung wurden
tropfenweise ein bzw. zwei (zur Darstellung von disilylierten bzw. distannylierten
Heteroarenen) Äquivalente einer 15 %igen *n*-BuLi-Lösung in Hexan zugegeben und
anschließend für 3 Stunden auf Rückflusstemp. erhitzt. Nachdem das Reaktionsgemisch
über Nacht bei Raumtemp. weitergerührt wurde, wurde erneut auf Eisbadtemp.
abgekühlt und ein bzw. zwei (zur Darstellung von disilylierten bzw. distannylierten
Heteroarenen) Äquivalente des Chlorsilans bzw. Chlorstannans mittels einer Spritze
vorsichtig zugetropft. Anschließend wurde die Lösung für mehrere Stunden auf
Rückflusstemp. erhitzt. Nach Hydrolyse mit etwa 200 mL Eis und Phasentrennung
wurde die wässrige Phase 3 mal mit je 30 mL Ether bzw. Hexan extrahiert, während die
organische Phase 3 mal mit je 50 mL dest. H₂O neutral gewaschen wurde. Nach
Trocknen über MgSO₄ und Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wurde das Rohprodukt
erhalten. Die Reinigung erfolgt durch Destillation bzw. Säulenchromatographie (Tab.
4.1).

Tab. 4.1 Darstellung stannylierter und silylierter Furane und Thiophene.

Journal-Nr.	Nr.	X	R ¹	MR ₃	Solvens	Rkt.-zeit	Ausb. %	Lit.-Ausb. %	
NH 29	8	O	H	SiEt ₃	Et ₂ O	2.5 h	54	82	[84]
NH 71	9	O	H	SiBu ₃	Et ₂ O	7.0 h	42		
NH 73	10	O	H	SiMe ₂ tBu	Et ₂ O	3.0 d	36	52	[85]
NH 21	11	O	CH ₃	SiMe ₃	Et ₂ O	3.0 h	61	*	[85]
NH 62	12	O	CH ₃	SiEt ₃	THF	4.0 h	44	*	[86]
NH 74	13	O	CH ₃	SiMe ₂ tBu	Et ₂ O	3.0 d	31		
NH 72	14	O	CH ₃	SiBu ₃	Et ₂ O	4.0 h	26		
NH 25	15	O	SiMe ₃	SiMe ₃	THF	2.5 h	12 ^a	11	[87]
MH-I-135	17	O	CH ₃	SnBu ₃	THF	0.5 h	65 ^b	40	[88]
NH 70	18	O	SnBu ₃	SnBu ₃	Hex	2.0 h	15 ^c	40	[89]
MH-I-76	20	S	CH ₃	SiMe ₃	Et ₂ O	3.0 h	76	72	[83]
MH-I-80	21	S	CH ₃	SiMe ₂ tBu	Et ₂ O	2.5 h	61	22	[90]
NH 22	22	S	SiMe ₃	SiMe ₃	Et ₂ O	3.0 h	23	9.6	[87]
NH 17	24	S	CH ₃	SnBu ₃	Et ₂ O	3.0 h	30	**	
NH 69	25	S	SnBu ₃	SnBu ₃	Hex	2.0 h	15 ^c	*	

* Keine Ausbeute in der Literatur angegeben. ** Literatur-bekanntes Verbindung, Synthese jedoch nicht beschrieben; *a* In Gegenw. von 1 Äquiv. TMEDA; *b* In Gegenw. von 2 Äquiv. TMEDA, -78 °C; *c* In Gegenw. von 1 Äquiv. TMEDA, ClSnBu₃ wurde in Siedehitze zugegeben.

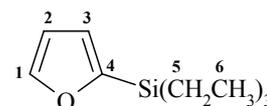
Analytische Daten

2-(Triethylsilyl)furan (**8**)

NH 29 F5

Farblose Flüssigkeit, Sdp. 96°C/4.0 mbar;

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ = 0.79 (q, ³J = 8.2 Hz, 6 H, 5-H), 1.00 (t, ³J = 8.2 Hz, 9 H, 6-H), 6.39 (dd, ³J = 1.6 Hz, ³J = 3.2 Hz, 1 H, 2-H), 6.64 (dd, ³J = 3.2 Hz, ⁴J = 0.6 Hz, 1 H, 3-H), 7.67 (dd, ³J = 1.6 Hz, ⁴J = 0.6 Hz, 1 H, 1-H) (Lit.^[84]);



^{13}C -NMR (CDCl_3 , 75.5 MHz): $\delta = 3.7$ (t, C-5), 7.3 (q, C-6), 109.1 (d, C-2), 120.5 (d, C-3), 146.6 (d, C-1), 158.2 (s, C-4) (Lit.^[84]);

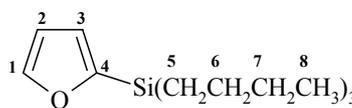
MS m/z (%) = 184, 183, 182 (M^+ , 0.88, 3.2, 19), 155, 154, 153 (M^+ - C_2H_5 , 3.8, 12, 100), 127, 126, 125 (M^+ - C_4H_9 , 2.9, 8.3, 77), 99, 98, 97 (M^+ - C_6H_{13} , 2.1, 3.5, 35) (Lit.^[84]).

2-(Tributylsilyl)furan (9)

NH 71 F4a

rötlich gefärbte Flüssigkeit, Sdp. 90 °C/ 1.1×10^{-2} mbar;

^1H -NMR (CDCl_3 , 400 MHz): $\delta = 0.74$ - 0.78 (m, 6 H, 5-H), 0.83- 0.91 (m, 9 H, 8-H), 1.27- 1.37 (m, 12 H, 6-H, 7-H), 6.37 (dd, $^3J=1.7$ Hz, $^3J=3.2$ Hz, 1 H, 2-H), 6.62 (dd, $^3J=3.2$ Hz, $^4J=0.5$ Hz, 1 H, 3-H), 7.65 (d, $^3J=1.7$ Hz, 1 H, 1-H);



^{13}C -NMR (CDCl_3 , 100 MHz): $\delta = 11.9$ (t, C-5), 13.8 (q, C-8), 25.9, 26.6 (2 t, C-6, C-7), 109.1 (d, C-2), 120.3 (d, C-3), 146.5 (d, C-1), 158.8 (s, C-4);

MS m/z (%) = 267, 266 (M^+ , 0.92, 4.3), 211, 210, 209 (M^+ - C_4H_9 , 6.0, 20, 99), 200, 199, 198 (1.5, 6.5, 25), 155, 154, 153 (M^+ - C_8H_{17} , 4.5, 15, 100), 99, 98, 97 (M^+ - $\text{C}_{12}\text{H}_{25}$, 2.6, 3.8, 33), 87, 86, 85 (1.8, 2.7, 24);

$\text{C}_{16}\text{H}_{30}\text{SiO}$

Ber. 266.2066

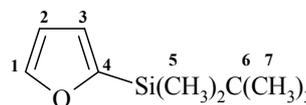
Gef. 266.2062 (HRMS).

2-(Dimethyl-*tert*-butylsilyl)furan (10)

NH 73 F4

gelbliche Flüssigkeit, Sdp. 60 °C/1.7 mbar (Lit.^[85] : 68-72 °C/20 Torr);

^1H -NMR (CDCl_3 , 400 MHz): $\delta = 0.23$ (s, 6 H, 5-H), 0.92 (s, 9 H, 7-H), 6.38 (dd, $^3J=1.7$ Hz, $^3J=3.2$ Hz, 1 H, 2-H), 6.64 (dd, $^3J=3.2$ Hz, $^4J=0.6$ Hz, 1 H, 3-H), 7.66 (dd, $^3J=1.7$ Hz, $^4J=0.6$ Hz, 1 H, 1-H) (Lit.^[85]);



^{13}C -NMR (CDCl_3 , 100 MHz): $\delta = -6.3$ (q, C-5), 16.8 (s, C-6), 26.3 (q, C-7), 109.2 (d, C-2), 120.6 (d, C-3), 146.6 (d, C-1), 158.7 (s, C-4) (Lit.^[85]);

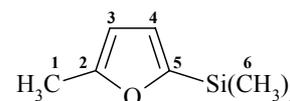
MS m/z (%) = 184, 183, 182 (M^+ , 0.84, 3.1, 24), 168, 167 ($M^+ - CH_3$, 0.75, 5.5), 127, 126, 125 ($M^+ - C_4H_9$, 9, 34, 100), 113, 112, 111 ($M^+ - C_5H_{11}$, 1.5, 1.6, 16).

2-Methyl-5-(trimethylsilyl)furan (11)

NH 21 F3, (MH-I-65)

farblose Flüssigkeit, Sdp. 90 °C/18 mbar;

1H -NMR ($CDCl_3$, 300 MHz): δ = 0.24 (s, 9 H, 6-H), 2.32 (br s, 3 H, 1-H), 5.94 (dd*, 3J = 3.0 Hz, 4J = 1.0 Hz, 1 H, 3-H), 6.51 (dd, 3J = 3.0 Hz, 5J = 0.5 Hz, 1 H, 4-H) (Lit.^[155]);



^{13}C -NMR ($CDCl_3$, 75.5 MHz): δ = -1.5 (q, C-6), 13.7 (q, C-1), 105.6 (d, C-3), 120.6 (d, C-4), 156.4, (s, C-2), 158.4 (s, C-5);

MS m/z (%) = 156, 155, 154 (M^+ , 1.4, 4.7, 47), 141, 140, 139 ($M^+ - CH_3$, 4.6, 16, 100), 109 ($M^+ - C_3H_9$, 2.8).

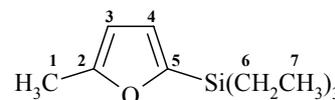
* Die erwarteten zusätzlichen Signale der Quartettaufspaltung sind nicht erkennbar.

2-Methyl-5-(triethylsilyl)furan (12)

NH 62 F3II

leicht gelbliche Flüssigkeit, Sdp. 87 °C/1.6 mbar;

1H -NMR ($CDCl_3$, 300 MHz): δ = 0.74 (q, 3J = 8.0 Hz, 6 H, 6-H), 0.98 (t, 3J = 8.0 Hz, 9 H, 7-H), 2.31 (br s, 3 H, 1-H), 5.95 (dd*, 3J = 3.0 Hz, 4J = 0.9 Hz, 1 H, 3-H), 6.52 (dd, 3J = 3.0 Hz, 5J = 0.3 Hz, 1H, 4-H);



^{13}C -NMR ($CDCl_3$, 75.5 MHz): δ = 3.4 (t, C-6), 7.4 (q, C-7), 13.7 (q, C-1), 105.5 (d, C-3), 121.7 (d, C-4), 156.3, 156.4 (2 s, C-2, C-5);

MS m/z (%) = 198, 197, 196 (M^+ , 1.1, 4.0, 17), 169, 168 167 ($M^+ - C_2H_5$, 3.7, 9.0, 100), 141, 140, 139 ($M^+ - C_3H_9$, 3.4, 7.5, 90), 113, 112, 111 ($M^+ - C_4H_{19}$, 2.5, 3.1, 24).

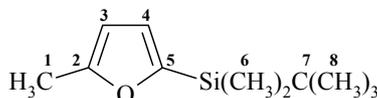
* Die erwarteten zusätzlichen Signale der Quartettaufspaltung sind nicht erkennbar.

2-Methyl-5-(dimethyl-*tert*-butylsilyl)furan (13)

NH 74

farblose Flüssigkeit, Sdp. 60 °C/7.1 × 10⁻¹ mbar;

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ = 0.20 (s, 6 H, 6-H),
 0.92 (s, 9 H, 8-H), 2.31 (br s, 3 H, 1-H), 5.95 (dd*, ³J =
 3.0 Hz, ⁴J = 1.0 Hz, 1 H, 3-H), 6.52 (dd*, ³J = 3.0 Hz, ⁵J = 0.4 Hz, 1 H, 4-H);



¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz): δ = -6.2 (q, C-6), 13.7 (q, C-1), 16.8 (s, C-7), 26.4 (q, C-8), 105.5 (d, C-3), 121.9 (d, C-4), 156.5, 156.8 (2 s, C-2, C-5);

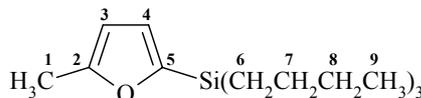
* Die erwarteten zusätzlichen Signale der Quartettaufspaltung sind nicht erkennbar.

2-Methyl-5-(tributylsilyl)furan (14)

NH 72 F4

farblose Flüssigkeit, Sdp. 90 °C/1.5 × 10⁻² mbar;

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ = 0.71-0.75 (m, 6 H,
 6-H), 0.86-0.90 (m, 9 H, 9-H), 1.29-1.35 (m, 12 H, 7-
 H, 8-H), 2.31 (br s, 3 H, 1-H), 5.94-5.96 (m, 1 H, 3-
 H), 6.50 (dd*, ³J = 3.0 Hz, ⁴J = 0.5 Hz, 1 H, 4-H);



¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz): δ = 12.0 (t, C-6), 13.7, 13.8 (2 q, C-1, C-9), 26.0 (t, C-8),
 26.6 (t, C-7), 105.5 (d, C-3), 121.5 (d, C-4), 156.3, 156.8 (2 s, C-2, C-5);

MS *m/z* (%) = 281, 280 (M⁺, 2.4, 11), 251 (M⁺-C₂H₅, 3.2), 225, 224, 223 (M⁺-C₄H₉,
 2.7, 11, 75), 199, 198 (3.3, 18), 171, 170 (2.0, 13), 169, 168 167 (5.4, 18, 100), 113,
 112, 111 (M⁺-C₁₂H₂₅, 3.1, 5.1, 54), 85 (M⁺-C₁₂H₂₅Si, 11);

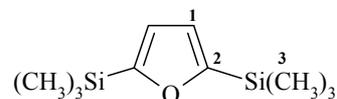
C ₁₇ H ₃₂ OSi (280.2)	Ber.	C 72.79	H 11.50
---	------	---------	---------

	Gef.	C 72.40	H 11.33.
--	------	---------	----------

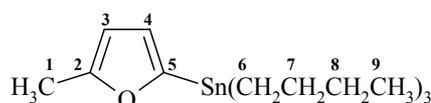
* Die erwarteten zusätzlichen Signale der Quartettaufspaltung sind nicht erkennbar.

2,5-Bis(trimethylsilyl)furan (15)

NH 25II F2

farblose Flüssigkeit, Sdp. 63 °C/1.3 × 10⁻² mbar;¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ = 0.25 (s, 18 H, 3-H), 6.60 (s, 2H, 1-H) (Lit.^[155]);¹³C-NMR (CDCl₃, 75.5 MHz): δ = -1.5 (q, C-3), 119.2 (d, C-1), 164.6 (s, C-2);MS *m/z* (%) = 214, 213, 212 (M⁺, 1.7, 4.0, 20), 199, 198, 197 (M⁺-CH₃, 2.9, 6.6, 37),149, 148, 147 (6.6, 13, 100), 73 (M⁺-C₇H₁₁OSi, 24).**2-Methyl-5-(tributylstannyl)furan (17)**

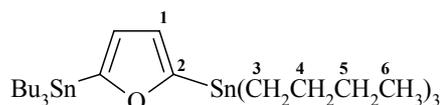
MH-I-143

Chromatographische Reinigung an Al₂O₃ mit Pentan, farblose Flüssigkeit;¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ = 0.87-0.91 (t, ³J = 7.3 Hz, 9 H, 9-H), 1.02-1.07 (m, 6 H, 6-H), 1.27-1.39 (m, 6 H, 8-H), 1.50-1.58 (m, 6 H, 7-H), 2.32 (br s, 3H, 1-H), 5.97 (dd*, ³J = 3.0 Hz, ⁴J = 1.0 Hz, 1 H, 3-H), 6.44 (d, ³J = 3.0 Hz, 1H, 4-H) (Lit.^[88]);¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz): δ = 10.0 (t, C-6), 13.7 (2 q, C-1, C-9), 27.6 (t, C-8), 28.9 (t, C-7), 105.5 (d, C-3), 122.4 (d, C-4), 156.7 (s, C-2), 158.4 (s, C-5);MS *m/z* (%) = 371, 370, 369 (M⁺, 3.3, 1.7, 2.5), 315, 314, 313, 311 (M⁺-C₄H₉, 100, 32, 70, 38), 259, 258, 257, 255 (M⁺-C₈H₁₈, 33, 10, 24, 14), 201, 200, 199, 197 (M⁺-C₁₂H₂₇, 64, 18, 42, 17).

* Die erwarteten zusätzlichen Signale der Quartettaufspaltung sind nicht erkennbar.

2,5-Bis(tributylstannyl)furan (18)

NH 70 d2

farblose Flüssigkeit, Sdp. 140 °C/3.5 × 10⁻⁵ mbar;¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ = 0.87-0.90 (t, ³J = 7.3 Hz, 18 H, 6-H), 1.04-1.08 (m, 12 H, 3-H), 1.30-

1.37 (m, 12 H, 5-H), 1.52-1.60 (m, 12 H, 4-H), 6.59 (s, 2 H, 1-H) (Lit.^[89]);

¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz): δ = 10.2 (t, C-3), 13.7 (q, C-6), 27.2 (t, C-5), 29.0 (t, C-4), 120.4 (d, C-1), 164.9 (s, C-2);

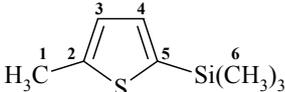
MS m/z (%) = 647, 646, 645, 644, 643 (M^+ , 26, 19, 33, 23, 29), 591, 590, 589, 588, 587, 586 (M^+ -C₄H₉, 82, 61, 100, 70, 88, 51), 535, 534, 533, 532, 531 (M^+ -C₈H₁₈, 30, 19, 37, 23, 34), 477, 476 (M^+ -C₁₂H₂₇, 10, 10), 423, 421, 420, 419, 418 (M^+ -C₁₆H₃₆, 12, 19, 12, 20, 12, 16), 365, 363, 360 (M^+ -C₂₀H₄₅, 13, 12, 12), 301, 299, 297 (15, 13, 9), 245 (10), 209 (11), 177 (22), 57 (M^+ -C₂₄H₄₇OSn₂, 27).

2-Methyl-5-(trimethylsilyl)thiophen (20)

MH-I-54 (MH-I-76)

farblose Flüssigkeit, Sdp. 90 °C/35 mbar (Lit.^[83] 98 °C/35 mm Hg);

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ = 0.33 (s, 9 H, 6-H), 2.56 (s, 3

H, 1-H), 6.86 (dd*, ³J = 3.2 Hz, ⁴J = 1.0 Hz, 1 H, 3-H), 7.08 (d, 

³J = 3.2 Hz, 1H, 4-H) (Lit.^[156]);

¹³C-NMR (CDCl₃, 75.5 MHz): δ = -0.03(q, C-6), 15.0 (q, C-1), 126.7 (d, C-3), 134.2 (d, C-4), 138.1 (s, C-2), 142.2 (s, C-5);

MS m/z (%) = 172, 171, 170 (M^+ , 2.2, 3.7, 26), 157, 156, 155 (M^+ -CH₃, 6.9, 11, 100).

* Die erwarteten zusätzlichen Signale der Quartettaufspaltung sind nicht erkennbar.

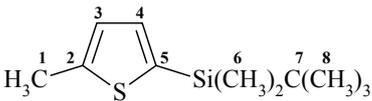
2-Methyl-5-(dimethyl-*tert*-butylsilyl)thiophen (21)

MH-I-80

farblose Flüssigkeit, (Lit.^[90] Sdp. 98-102 °C/13 mm Hg);

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ = 0.28 (s, 6 H, 6-H),

0.94 (s, 9 H, 8-H), 2.54 (br s, 3 H, 1-H), 6.86 (dd*, ³J =

3.2 Hz, ⁴J = 0.9 Hz, 1 H, 3-H), 7.08 (d, ³J = 3.2 Hz, 1H, 4-H) (Lit.^[90]); 

^{13}C -NMR (CDCl_3 , 75.5 MHz): $\delta = -4.9$ (q, C-6), 15.0 (q, C-1), 16.8 (s, C-7), 25.7 (q, C-8), 126.6 (d, C-3), 135.1 (d, C-4), 135.4 (s, C-2), 145.3 (s, C-5);

* Die erwarteten zusätzlichen Signale der Quartettaufspaltung sind nicht erkennbar.

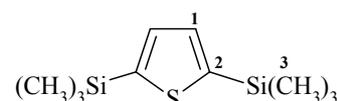
2,5-Bis(trimethylsilyl)thiophen (22)

NH 22

farblose Kristalle, die bei Raumtemp. schmelzen (Lit.^[87] 27 oder 30-31 °C);

^1H -NMR (CDCl_3 , 300 MHz): $\delta = 0.32$ (s, 18 H, 3-H), 7.32

(s, 2 H, 1-H) (Lit.^[87]);



^{13}C -NMR (CDCl_3 , 75.5 MHz): $\delta = 0.09$ (q, C-3), 135.1 (d, C-1), 145.8 (s, C-2) (Lit.^[87]);

MS m/z (%) = 230, 229, 228 (M^+ , 2.1, 3.7, 18), 215, 214, 213 ($\text{M}^+ - \text{CH}_3$, 18, 31, 100), 99 (24), 83 (12), 73 ($\text{M}^+ - \text{C}_7\text{H}_{11}\text{SSi}$, 39) (Lit.^[87]);

$\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{SSi}_2$ (228.1)

Ber. C 52.56

H 8.82

S 14.03

Gef. C 53.05

H 9.24

S 13.76.

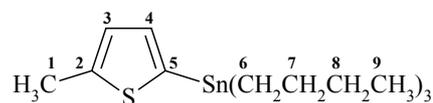
5-Methyl-2-(tributylstannyl)thiophen (24)

NH17F3

^1H -NMR (CDCl_3 , 300 MHz): $\delta = 0.87$ (t, $^3J = 7.2$ Hz,

9 H, 9-H), 1.02 -1.10 (m, 6 H, 6-H), 1.27-1.39 (m, 6

H, 8-H), 1.51-1.61 (m, 6 H, 7-H), 2.54 (d, $^4J = 1.0$ Hz, 3 H, 1-H), 6.88 (dd*, $^3J = 3.2$ Hz, $^4J = 1.0$ Hz, 1 H, 3-H), 6.97 (d, $^3J = 3.2$ Hz, 1 H, 4-H);



^{13}C -NMR (CDCl_3 , 75.5 MHz): $\delta = 10.7$ (t, C-6), 13.0, 13.7 (2 q, C-9, C-1), 27.9 (t, C-8), 29.0 (t, C-7), 126.6 (d, C-3), 134.3 (d, C-4), 135.7 (s, C-2), 145.3 (s, C-5);

* Die erwarteten zusätzlichen Signale der Quartettaufspaltung sind nicht erkennbar.

2,5-Bis(tributylstannyl)thiophen (25)

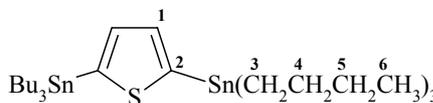
NH 69 d2

farblose Flüssigkeit, Sdp. 200 °C/4.2 × 10⁻⁵ mbar;

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ = 0.89 (t, ³J = 7.3 Hz, 18 H, 6-H), 1.08-1.12 (m, 12 H, 3-H), 1.29-1.38 (m, 12 H, 5-H), 1.54-1.61 (m, 12 H, 4-H), 7.34 (s, 2 H, 1-H);

¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz): δ = 10.9 (t, C-3), 13.7 (q, C-6), 27.3 (t, C-4), 29.0 (t, C-5), 135.7 (d, C-1), 141.7 (s, C-2);

MS *m/z* (%) = 663, 661, 659 (M⁺, 4.6, 6.0, 5.2), 611, 610, 609, 608, 607, 606, 605, 604, 603, 602, 601 (M⁺-C₄H₉, 28, 18, 43, 39, 91, 63, 99, 82, 100, 52, 49), 551, 550, 549, 548, 547, 546 (M⁺-C₈H₁₈, 21, 15, 27, 17, 26, 11), 493, 492, 491, 490, 489 (M⁺-C₁₂H₂₇, 19, 11, 18, 10, 13), 437, 436, 435, 434, 433, 432, 431 (M⁺-C₁₆H₃₆, 12, 13, 17, 13, 14), 379, 378, 377 (M⁺-C₂₀H₄₅, 12, 7.6, 11), 321, 320, 319, 317, 314 (M⁺-C₂₄H₅₄, 13, 7.8, 13, 17, 12), 203, 201 (15, 12), 57 (M⁺-C₂₄H₄₅SSn₂, 12), 41 (18).

**4.2.2 Präparative Untersuchungen****Umsetzungen von Benzhydrylkationen mit silylierten und stannylierten Heteroarenen**

Allgemeine Arbeitsvorschrift: In einem ausgeheizten und mit Stickstoff gespülten 100 mL Schlenkkolben wurden 0.75 bis 1.07 mmol der Kationenvorläufer **26a-Cl**, **26b-OMe** oder **26c-OAc** in 20 mL trockenem CH₂Cl₂ vorgelegt und bei 0 °C mit 0.1 bis 1.6 Äquivalenten TMSOTf ionisiert. Nach Abkühlen auf die Reaktionstemperatur wurde das Heteroaren in Substanz zugespritzt. Wenn die Farbe der Lösung im Verlauf der Reaktion weitestgehend verblasst war, wurde die Lösung langsam auf Raumtemp. erwärmt und mit 20 mL halbkonz. wässr. Ammoniak hydrolysiert. Man trennte die organische Phase ab, extrahierte die wässrige Phase 3 mal mit je 30 mL CH₂Cl₂ und trocknete die vereinigten organischen Phasen mit MgSO₄. Nach Entfernen des

Lösungsmittels i. Vak. wurde das Produktverhältnis sowie die Ausbeute nach Zusatz eines internen Standards (Mesitylen) NMR-spektroskopisch bestimmt. Die Produktidentifizierung erfolgte nach säulenchromatographischer Reinigung anhand von NMR-Experimenten (^1H , ^{13}C , DEPT, 2D: HETCOR, COSEY, COLOCS), Massenspektroskopie und Elementaranalyse.

Umsetzungen in Gegenwart von Protonenschwamm

Allgemeine Vorschrift: In einem mehrfach ausgeheizten 100 mL Schlenkkolben mit Septum wurde der Protonenschwamm (DTBP) in etwa 20 mL Dichlormethan vorgelegt. Bei Verwendung des auf Polymer gebundenen Protonenschwamms wurde der Feststoff unter Argonatmosphäre (glove box) in den Schlenkkolben eingewogen und in Dichlormethan suspendiert. Anschließend wurde der Kationenvorläufer (**26a-Cl**, **26b-OAc**) bzw. das Kation **26d-BF₄** als Feststoff im Stickstoffgegenstrom zu der Lösung bzw. Suspension gegeben und mit Lewis-Säure (TMSOTf) bei 0 °C ionisiert. Zu der farbigen Lösung wurde das Heteroaren zugespritzt und nach weitestgehend vollständiger Entfärbung der Lösung mit 20-30 mL konz. NH_3 hydrolysiert. Nach Entfernen des Protonenschwamms mittels einer Porzellan-Fritte bei Verwendung des Polymergebundenen Protonenschwamms wurde analog den Reaktionen, die in Abwesenheit von Protonenschwamm durchgeführt wurden, aufgearbeitet (s. S. 174).

4.2.2.1 Reaktionen des Bis-[(4-methoxyphenyl)methyl]-Kations (**26a**)

In einem ausgeheizten und mit Stickstoff gespülten 100 mL Schlenkkolben wurden 200-250 mg (0.76 bis 0.95 mmol) des Bis-[(4-methoxyphenyl)methyl]-chlorids (**26a-Cl**) in 20 mL trockenem CH_2Cl_2 vorgelegt und bei 0 °C mit 0.1 bis 1.6 Äquivalenten TMSOTf ionisiert. Nach Abkühlen auf die Reaktionstemperatur wurden die in Tab. 4.2 angegebenen Äquivalente des Heteroarens zugespritzt. Die Aufarbeitung erfolgte, wie auf S. 174 beschrieben.

In Reaktionen, die in Gegenwart eines Protonenschwamms (DTBP) durchgeführt wurden, wurden 250 bzw. 500 mg (0.95 bzw. 1.9 mmol) des Bis-[(4-methoxyphenyl)methyl]-chlorids (**26a-Cl**) in 20 mL trockenem Dichlormethan vorgelegt und

mit den in Tab. 4.3 und Tab. 4.4 angegebenen Äquivalenten TMSOTf ionisiert. Anschließend wurden die Reaktionen durch Zusatz der in Tab. 4.3 und Tab. 4.4 angegebenen Äquivalente an Heteroarene gestartet. Die Aufarbeitung der Reaktionslösung erfolgte analog der Beschreibung auf S.174.

Tab. 4.2 Umsetzungsprodukte der Reaktionen des Bis-[(4-methoxyphenyl)methyl]-Kations (**26a**) mit den silylierten und stannylierten Heteroarenen **7-16**, **18-20**, **22**, **23** (CH₂Cl₂).

Journal Nr.	Nu	[Nu]/ [26a]	Reaktions-		Produkte			Verhältnisse ^a			Ausb. % ^b
			zeit/h	temp.	Mo	Di	MR ₃	Mo	Di	MR ₃	
NH 1	7	1.3	2.0	0 °C	27a	28a		29	71		85
MH-I-161	7	30	1.25	-20 °C	27a	28a	29a	42	2	56	63
NH 61	8	1.6	1.0	0 °C	27a	28a		26	74		99
NH 93	9	1.5	19	r.t.	27a	28a		20	80		80
NH 165	10	1.5	4.0	0 °C	27a	28a		31	69		84
NH 32	11	1.5	1.5	0 °C	33a						46 ^c
NH 87	12	1.5	2.0	0 °C	33a						91
NH 90	13	1.5	2.0	0 °C	33a						80
NH 82	14	1.5	19	r.t.	33a						80
NH 137	15	2.0	2.0	r.t.	27a	28a	29a	16	32	53	76
NH 9	16	1.4	1.5	0 °C	27a	28a		65	35		75
MH-I-153	16	5.0	0.2	-70 °C	27a	28a		95	5		84
MH-I-169	18	1.0	0.5	0 °C	27a	28a	34a	11	75	14	80
NH 141	18	2.0	1.0	-30 °C		28a	34a		10	90	47
NH 4	19	1.5	19	r.t.		36a			100		58 ^c
MH-I-62	20	1.8	1.5	r.t.	35a	36a		73	27		63 ^c
NH 140V1	22	2.0	5.5	r.t.	35a	36a	37a	35	44	21	84
NH 5	23	1.5	4.0	0 °C	35a	36a		60	40		99

Mo = Monosubstitutionsprodukt, Di = Disubstitutionsprodukt, MR₃ = silyliertes Produkt **29a**, **37a** bzw. das stannylierte Produkt **34a**; ^a Produktverhältnisse aus den Integralverhältnissen im ¹H-NMR des Rohproduktes bestimmt; ^b Ausbeute nach Zusatz eines internen Standards (Mesitylen) aus dem ¹H-NMR-Spektrum des Rohprodukts bestimmt, s. S. 165; ^c Isolierte Ausbeute.

Analytische Daten ab S. 178

Tab. 4.3 Umsetzungen von **7-9** und **19** mit dem Bis-[(4-methoxyphenyl)methyl]-Kation (**26a**) in Gegenwart von Protonenschwamm (DTBP) (CH₂Cl₂).

Journal-Nr.	Nu	Äquivalente			Reaktions-		Produkte ^a			Ausb. ^b %
		LS	DTPB	Nu	zeit	temp.	27	28	SiR ₃	
MH-I-167	7	0.9	3.0 ^c	1.5	3.0 h	r.t.	10	23	67	29 ^d
NH 144	7	0.9	2.0 ^c	24	0.5 h	-20°C	16	10	74	76
NH 170	7	0.9	2.0	1.5	2.5 h	-20 °C		7	93	57 ^e
NH 163	8	0.9	2.0	1.5	2.0 h	-20 °C		1	99	72
NH 168	9	0.9	2.0	1.5	2.5 h	-20 °C			100	64
NH 23	19	1.6	3.0 ^c	2.5	18 h	r.t.			100	56 ^d

Äquivalente bezieht sich auf die eingesetzten Äquivalente Kationenvorläufer **26a-Cl**; LS = Lewis-Säure (TMSOTf); SiR₃ = silyliertes Produkt **29-31**, **37**; *a* Produktverhältnisse aus den Integralverhältnissen im ¹H-NMR des Rohproduktes bestimmt; *b* Ausbeute durch Zusatz eines internen Standards (Mesitylen) aus dem ¹H-NMR-Spektrum des Rohprodukts bestimmt, s. S. 165; *c* Polymer-gebundenes DTBP; *d* Isolierte Ausbeute; *e* 39 % Hydrolyseprodukt (Alkohol, **26a-OH**) des Kationenvorläufers **26a-Cl** enthalten; *f* 21 % Hydrolyseprodukt (Alkohol, **26a-OH**) des Kationenvorläufers **26a-Cl** enthalten.

Analytische Daten ab S. 179

Tab. 4.4 Umsetzungen von **23** mit dem Bis-[(4-methoxyphenyl)methyl]-Kation (**26a**) in Gegenwart von Protonenschwamm (DTBP) (CH₂Cl₂).

Journal-Nr.	Nu	Äquivalente			Reaktions-		Produkte ^a			Ausb. ^b %
		LS	DTPB	Nu	zeit	temp.	35	36	38	
MH-I-163	23	0.1	0.0	30	0.7 h	0 °C	50	4	46	33 ^c
NH 173	23	0.9	1.5	2.5	3.5 h	0 °C	43	23	34	97

Äquivalente bezieht sich auf die eingesetzten Äquivalente Kationenvorläufer **26a-Cl**; LS = Lewis-Säure (TMSOTf); *a* Produktverhältnisse aus den Integralverhältnissen im ¹H-NMR des Rohproduktes bestimmt; *b* Ausbeute nach Zusatz eines internen Standards (Mesitylen) aus dem ¹H-NMR-Spektrum des Rohprodukts bestimmt, s. S. 165; *c* Isolierte Ausbeute.

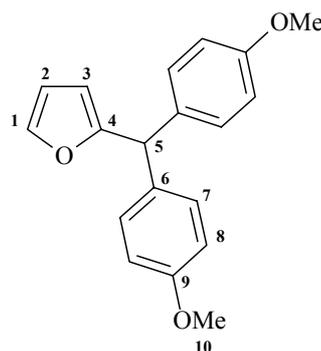
Analytische Daten ab S. 182

Analytische Daten**2-Bis-[(4-methoxyphenyl)methyl]-furan (27a)**

Referenzspektrum: NH 157 F1

Chromatographische Reinigung an neutralem Al_2O_3 , Pentan/ Et_2O 2:1, gelbbraune Kristalle, Schmp. 46-47 °C;

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz): $\delta = 3.77$ (br s, 6 H, 10-H), 5.34 (s, 1 H, 5-H), 5.87-5.88 (m, 1 H, 3-H), 6.29 (dd, $^3J = 3.2$ Hz, $^3J = 1.9$ Hz, 1 H, 2-H), 6.80-6.85 (AA'BB'-System, $J_{\text{AB}} = 8.8$ Hz, 4 H, 8-H), 7.05-7.09 (AA'BB'-System, $J_{\text{AB}} = 8.8$ Hz, 4 H, 7-H), 7.35 (dd, $^3J = 3.2$ Hz, $^4J = 0.9$ Hz, 1 H, 1-H) (Lit.^[82]);



$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 75.5 MHz): $\delta = 49.3$ (d, C-5), 55.2 (q, C-10), 107.9 (d, C-3), 110.0 (d, C-2), 113.8 (d, C-8), 129.6 (d, C-7), 134.3 (s, C-6), 141.8 (d, C-1), 157.4 (s, C-4), 158.3 (s, C-9) (Lit.^[82]);

MS m/z (%) = 294, 293 (M^+ , M^+-1 , 100, 14), 263 ($\text{M}^+-\text{CH}_3\text{O}$, 25), 187 ($\text{M}^+-\text{C}_7\text{H}_7\text{O}$, 36), 121 (18), 115 (15);

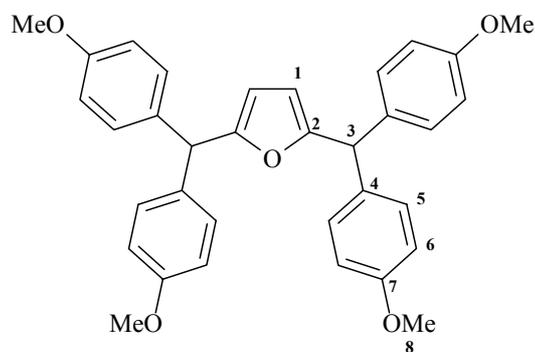
$\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{O}_3$ (294.1)	Ber. C 77.53	H 6.16
	Gef. C 77.20	H 6.23.

2,5-Bis-[bis(4-methoxyphenyl)methyl]-furan (28a)

Referenzspektrum: NH 145 F3

Chromatographische Reinigung an Kieselgel, Pentan/ Et_2O 4:1, gelber Feststoff, Schmp. 138.5-139.5 °C (Lit. Schmp. 128-130 °C);

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): $\delta = 3.76$ (s, 12 H, 8-H), 5.28 (br s, 2 H, 3-H), 5.75 (s, 2 H, 1-H), 6.77-6.84 (AA'BB'-System, $J_{\text{AB}} = 8.8$ Hz, 8 H, 6-H), 7.02-7.08 (AA'BB'-System, $J_{\text{AB}} = 8.8$ Hz, 8 H, 5-H) (Lit.^[82]);



$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 100 MHz): $\delta = 49.2$ (d, C-3), 55.2 (q, C-8), 108.5 (d, C-1), 113.7 (d, C-6), 129.7 (d, C-5), 134.5 (s, C-4), 156.6 (s,

C-2), 158.2 (s, C-7) (Lit.^[82]);

MS m/z (%) = 520 (M^+ , 52), 293 ($M^+ - C_{15}H_{15}O_2$, 100), 227 ($M^+ - C_{19}H_{17}O_3$, 76).

2-[Bis(4-methoxyphenyl)methyl]-5-(trimethylsilyl)furan (29a)

MH-I-167 F1

Chromatographische Reinigung an neutralem Al_2O_3 mit Pentan, farbloses Öl;

1H -NMR ($CDCl_3$, 300 MHz): δ = 0.21 (s, 9 H, 1-H), 3.77 (s, 6 H, 11-H), 5.37 (br s, 1 H, 6-H), 5.82 (dd, 3J = 3.1 Hz, 4J = 0.8 Hz, 1 H, 4-H), 6.52 (d, 3J = 3.1 Hz, 1 H, 3-H), 6.80-6.83 (AA'BB'-System, J_{AB} = 8.7 Hz, 4 H, 9-H), 7.03-7.06 (AA'BB'-System, J_{AB} = 8.7 Hz, 4 H, 8-H);

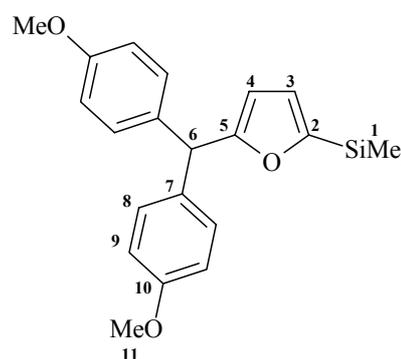
^{13}C -NMR ($CDCl_3$, 75.5 MHz): δ = -1.6 (q, C-1), 49.3

(d, C-6), 55.2 (q, C-11), 108.2 (d, C-4), 113.6 (d, C-9), 120.1 (d, C-3), 129.6 (d, C-8), 134.9 (s, C-7), 158.1 (s, C-10), 159.5 (s, C-5), 161.6 (s, C-2);

MS m/z (%) = 368, 367, 366 (M^+ , 5.2, 21, 100), 352, 351 ($M^+ - CH_3$, 4.0, 15), 337, 336, 335 ($M^+ - OCH_3$, 1.6, 3.6, 11), 325, 324, 323 ($M^+ - CH_3Si$, 1.5, 5.6, 23), 293 ($M^+ - C_3H_9Si$, 5.9), 265 (21), 259 (19), 73 ($M^+ - C_{19}H_{17}O_3$, 16);

$C_{22}H_{26}O_3Si$ (366.6) Ber. C 72.09 H 7.15

Gef. C 72.47 H 7.19.

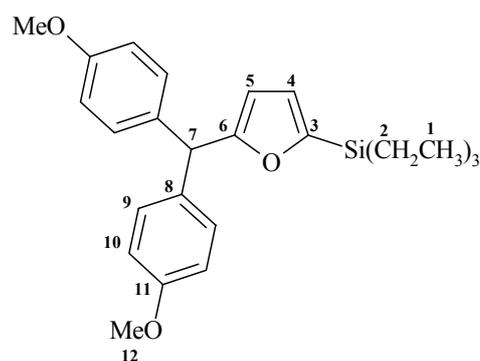


2-[Bis(4-methoxyphenyl)methyl]-5-(triethylsilyl)furan (30a)

NH 163 F3

Chromatographische Reinigung an neutralem Al_2O_3 mit Pentan, farbloses Öl;

1H -NMR ($CDCl_3$, 300 MHz): δ = 0.70 (q, 3J = 7.5 Hz, 6 H, 2-H), 0.94 (t, 3J = 7.5 Hz, 9 H, 1-H), 3.77 (s, 6 H, 12-H), 5.36 (br s, 1 H, 7-H), 5.85 (dd, 3J = 3.1 Hz, 4J = 0.8 Hz, 1 H, 5-H), 6.54 (dd, 3J = 3.1 Hz, 5J = 0.4 Hz, 1 H, 4-H), 6.78-6.83 (AA'BB'-System, J_{AB} = 8.8



Hz, 4 H, 10-H), 7.02-7.07 (AA'BB'-System, $J_{AB} = 8.8$ Hz, 4 H, 9-H);

^{13}C -NMR (CDCl_3 , 75.5 MHz): $\delta = 3.3$ (t, C-2), 7.3 (q, C-1), 49.4 (d, C-7), 55.2 (q, C-12), 108.0 (d, C-5), 113.6 (d, C-10), 121.3 (d, C-4), 129.7 (d, C-9), 135.0 (s, C-8), 157.4 (s, C-6), 158.2 (s, C-11), 161.5 (s, C-3);

MS m/z (%) = 410, 409, 408 (M^+ , 8.8, 32, 100), 381, 380, 379 ($\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_5$, 9.3, 32, 47), 366, 365 ($\text{M}^+ - \text{C}_3\text{H}_5$, 3.3, 12), 351, 352, ($\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_9$, 4.6, 11), 293 ($\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_{15}\text{Si}$, 3.1), 277 (18), 137 (11);

$\text{C}_{25}\text{H}_{32}\text{O}_3\text{Si}$ (408.2) Ber. C 73.49 H 7.89

Gef. C 73.43 H 7.79.

2-[Bis(4-methoxyphenyl)methyl]-5-(dimethyl-*tert*-butylsilyl)furan (32a)

NH 168 F3

Chromatographische Reinigung an neutralem Al_2O_3 mit Pentan, farbloses Öl;

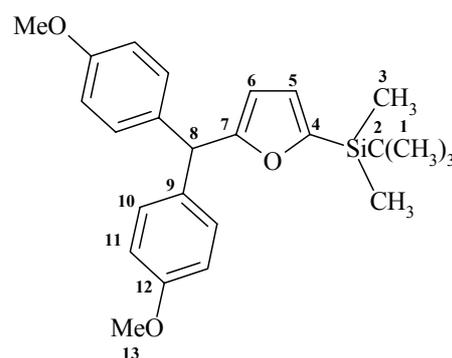
^1H -NMR (CDCl_3 , 300 MHz): $\delta = 0.18$ (s, 6 H, 3-H), 0.87 (s, 9 H, 1-H), 3.76 (s, 6 H, 13-H), 5.36 (br s, 1 H, 8-H), 5.86 (dd, $^3J = 3.2$ Hz, $^4J = 0.9$ Hz, 1 H, 6-H), 6.54 (dd, $^3J = 3.2$ Hz, $^5J = 0.4$ Hz, 1 H, 5-H), 6.79-6.82 (AA'BB'-System, $J_{AB} = 8.8$ Hz, 4 H, 11-H), 7.03-7.06 (AA'BB'-System, $J_{AB} = 8.8$ Hz, 4 H, 10-H);

^{13}C -NMR (CDCl_3 , 75.5 MHz): $\delta = -6.3$ (q, C-3), 16.7 (s, C-2), 26.3 (q, C-1), 49.4 (d, C-8), 55.2 (q, C-13), 108.0 (d, C-6), 113.6 (d, C-11), 121.4 (d, C-5), 129.6 (d, C-10), 134.9 (s, C-9), 157.9 (s, C-7), 158.2 (s, C-12), 161.6 (s, C-4);

MS m/z (%) = 410, 409, 408 (M^+ , 3.8, 15, 52), 353, 352, 351 ($\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_9$, 7.9, 32, 100), 277 (20), 243 (15), 165 (16);

$\text{C}_{25}\text{H}_{32}\text{O}_3\text{Si}$ (408.2) Ber. C 73.49 H 7.89

Gef. C 73.23 H 7.87.



2-[Bis(4-methoxyphenyl)methyl]-5-methylfuran (33a)

Referenzspektrum: NH 32 F1

Chromatographische Reinigung an neutralem Al₂O₃, Pentan/Ether 2:1, gelbes Öl;¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ = 2.23 (s, 3 H, 1-H), 3.76

(br s, 6 H, 11-H), 5.29 (br s, 1 H, 6-H), 5.70-5.71 (m, 1 H,

4-H), 5.85-5.86 (m, 1 H, 3-H), 6.81-6.84 (AA'BB'-

System, *J*_{AB} = 9.0 Hz, 4 H, 9-H), 7.05-7.09 (AA'BB'-System, *J*_{AB} = 9.0 Hz, ⁴*J* = 0.6 Hz, 4 H, 8-H) (Lit.^[82]);¹³C-NMR (CDCl₃, 75.5 MHz): δ = 13.6 (q, C-1), 49.3 (d,

C-6), 55.2 (q, C-11), 105.9 (d, C-3), 108.7 (d, C-4), 113.7

(d, C-9), 129.6 (d, C-8), 134.6 (s, C-7), 151.3 (s, C-2), 155.5 (s, C-5), 158.2 (s, C-10)

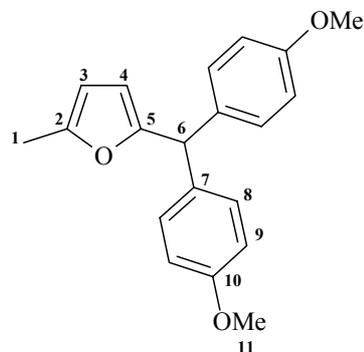
(Lit.^[82]);MS *m/z* (%) = 308 (M⁺, 100), 293 (M⁺-CH₃, 7.9), 277 (M⁺-OCH₃, 20), 265 (81), 250(15), 227 (M⁺-C₂H₅, 4.2), 201 (M⁺-C₇H₇O, 59), 185 (M⁺-C₈H₁₁O, 11), 135 (13),121(M⁺-C₁₂H₁₁O₂, 4.3);C₂₀H₂₀O₃ (308.2)

Ber. C 77.90

H 6.54

Gef. C 77.40

H 6.48.

**2-[Bis(4-methoxyphenyl)methyl]-5-(tributylstannyl)furan (34a)**

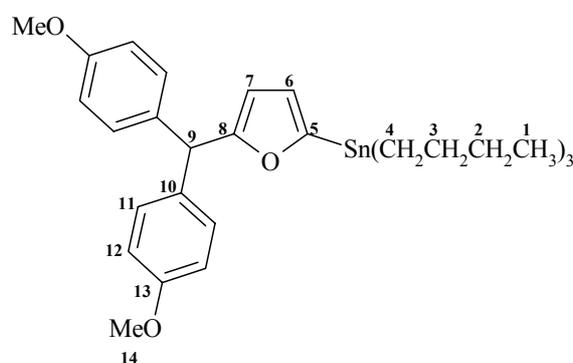
Referenzspektrum: NH 141 F2

Chromatographische Reinigung an neutralem Al₂O₃, Pentan/Et₂O 10 : 1, zum Entfernen der in der Fraktion F2 verbliebenen Stannylreste wurde an neutralem Al₂O₃ mit Pentan filtriert;¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ = 0.82-0.91

(m, 9-H, 1-H), 0.99-1.11 (m, 6 H, 4-H),

1.22-1.39 (m, 6 H, 2-H), 1.45-1.62 (m, 6 H,

3-H), 3.77 (s, 6 H, 14-H), 5.37 (br s, 1 H, 9-

H), 5.88 (dd, ³*J* = 3.0 Hz, ⁴*J* = 0.8 Hz, 1 H,7-H), 6.46 (dd, ³*J* = 3.0 Hz, ⁵*J* = 0.4 Hz, 1 H,6-H), 6.78-6.84 (AA'BB'-System, *J*_{AB} = 8.8Hz, 4 H, 12-H), 7.03-7.08 (AA'BB'-System, *J*_{AB} = 8.8 Hz, 4 H, 11-H);

^{13}C -NMR (CDCl_3 , 75.5 MHz): $\delta = 10.2$ (t, C-4), 13.7 (q, C-1), 27.2 (t, C-2), 28.8 (t, C-3), 49.4 (d, C-9), 55.2 (q, C-14), 107.8 (d, C-7), 113.6 (d, C-12), 120.4 (d, C-6), 129.7 (d, C-11), 135.1 (s, C-10), 158.1 (s, C-13) 159.7 (s, C-8), 161.9 (s, C-5);

Im NMR wurde neben 2-[Bis(4-methoxyphenyl)methyl]-5-(tributylstannyl)furan (**34a**) auch 2-[Bis(4-methoxyphenyl)methyl]-furan (**27a**) sowie abgespaltene Stannylreste als Verunreinigungen identifiziert. Dies kann mit der Protodestannylierung der Verbindung durch im Lösungsmittel (CDCl_3) enthaltene Protonen erklärt werden.

MS m/z (%) = 584, 583, 582, 581 (M^+ , 2.7, 2.8, 2.4, 2.0), 532, 531, 530, 529, 528, 527, 526, 525, 524, 523 (M^+ - C_4H_8 , 4.6, 16, 4.1, 16, 27, 100, 43, 73, 31, 38), 475, 473, 472, 471, 470, 469, 468, 467 (M^+ - C_8H_{16} , 2.8, 2.8, 3.9, 17, 7.1, 13, 5.5, 7.1), 417, 415, 414, 413, 412, 411, 410, 409 (M^+ - $\text{C}_{12}\text{H}_{26}$, 2.3, 4.2, 3.6, 14, 5.6, 10, 3.8, 5.1), 294 (M^+ - $\text{C}_{12}\text{H}_{26}\text{Sn}$, 22), 227 (M^+ - $\text{C}_{16}\text{H}_{29}\text{OSn}$, 17);

$\text{C}_{31}\text{H}_{44}\text{O}_3\text{Sn}$ Ber. 583.2234 Gef. 583.2194 $[\text{M}-\text{H}]^+$ (HRMS).

2-[Bis(4-methoxyphenyl)methyl]-thiophen (**35a**)

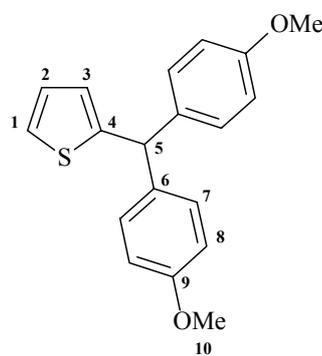
Referenzspektrum: NH 5 F3

Chromatographische Reinigung: Nach Auswaschen der Stannylreste mit Pentan an neutralem Al_2O_3 erfolgte die säulenchromatographische Auftrennung des Produktgemisches mit Pentan/ Et_2O 10:1, weißer Feststoff, Schmp. 80 °C;

^1H -NMR (CDCl_3 , 300 MHz): $\delta = 3.77$ (s, 6 H, 10-H), 5.57 (br s, 1 H, 5-H), 6.66 (d, $^3J = 3.4$ Hz, 1 H, 3-H), 6.81-6.84 (AA'BB'-System, $J_{\text{AB}} = 8.8$ Hz, 4 H, 8-H), 6.92 (dd, $^3J = 5.2$ Hz, $^3J = 3.4$ Hz, 1 H, 2-H), 7.10-7.13 (AA'BB'-System, $J_{\text{AB}} = 8.8$ Hz, 4 H, 7-H), 7.17 (dd, $^3J = 5.2$ Hz, $^4J = 1.2$ Hz, 1 H, 1-H);

^{13}C -NMR (CDCl_3 , 75.5 MHz): $\delta = 50.5$ (d, C-5), 55.2 (q, C-10), 113.7 (d, C-8), 124.3 (d, C-1), 126.0 (d, C-3), 126.5 (d, C-2), 130.1 (d, C-7), 136.4 (s, C-6), 149.0 (s, C-4), 158.3 (s, C-9);

MS m/z (%) = 310 (M^+ , 100), 279 (M^+ - OCH_3 , 28), 203 (M^+ - $\text{C}_7\text{H}_7\text{O}$, 37), 187 (M^+ , 14);



C ₁₉ H ₁₈ O ₂ S (310.10)	Ber.	C 73.52	H 5.84	S 10.33
	Gef.	C 73.74	H 6.10	S 10.01.

2,5-Bis-[bis(4-methoxyphenyl)methyl]-thiophen (36a)

Referenzspektrum: NH 4 F3

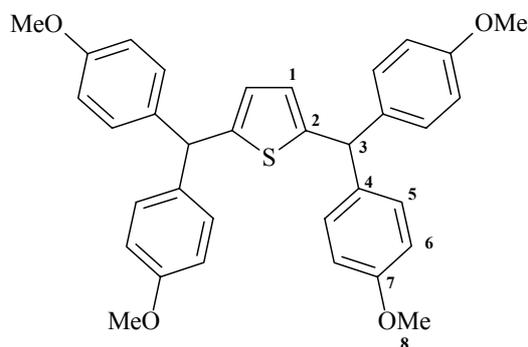
Chromatographische Reinigung an neutralem Al₂O₃, Pentan/Et₂O 1:3, hellbeiger Feststoff, Schmp. 120.5-121.1 °C;

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ = 3.76 (s, 12 H, 8-H), 5.46 (s, 2 H, 3-H), 6.42 (s, 2 H, 1-H), 6.79-6.82 (AA'BB'-System, J_{AB} = 8.7 Hz, 8 H, 6-H), 7.09-7.11 (AA'BB'-System, J_{AB} = 8.7 Hz, 8 H, 5-H);

¹³C-NMR (CDCl₃, 75.5 MHz): δ = 50.8 (d, C-3), 55.2 (q, C-8), 113.7 (d, C-6), 125.4 (d, C-1), 129.7 (d, C-5), 136.3 (s, C-4), 147.6 (s, C-2), 158.2 (s, C-7);

MS *m/z* (%) = 536 (M⁺, 100), 429 (M⁺-C₇H₇O, 13), 309 (M⁺-C₁₅H₁₅O₂, 74), 227 (M⁺-C₁₉H₁₇O₂S, 54);

C ₃₄ H ₃₂ SO ₄ (536.2)	Ber.	C 76.09	H 6.01	S 5.97
	Gef.	C 76.15	H 6.09	S 6.01.

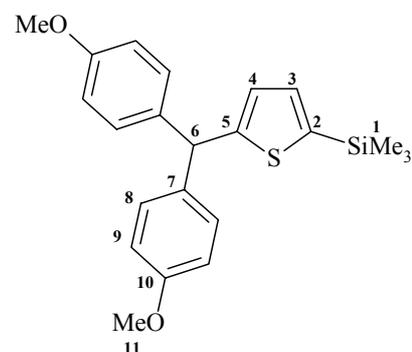


2-[Bis(4-methoxyphenyl)methyl]-5-(trimethylsilyl)thiophen (37a)

NH 23 F2

Chromatographische Reinigung an neutralem Al₂O₃ mit Pentan, weißer Feststoff, Schmp. 67.5-68.5 °C;

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ = 0.26 (s, 9 H, 1-H), 3.78 (s, 6 H, 11-H), 5.59 (br s, 1 H, 6-H), 6.72 (dd, ³J = 3.3 Hz, ⁴J = 1.0 Hz, 1 H, 4-H), 6.81-6.84 (AA'BB'-System, J_{AB} = 8.8 Hz, 4 H, 9-H), 7.06 (d, ³J = 3.3 Hz, 1 H, 3-H), 7.11-7.14 (AA'BB'-System, J_{AB} = 8.8 Hz, 4 H, 8-H);



^{13}C -NMR (CDCl_3 , 75.5 MHz): $\delta = -0.4$ (q, C-1), 50.7 (d, C-6), 55.2 (q, C-11), 113.7 (d, C-9), 127.5 (d, C-4), 129.7 (d, C-8), 133.7 (d, C-3), 136.5 (s, C-7), 139.2 (s, C-5), 154.3 (s, C-2), 158.2 (s, C-10);

MS m/z (%) = 384, 383, 382 (M^+ , 8.0, 21, 100), 369, 368, 367 ($\text{M}^+ - \text{CH}_3$, 6.5, 17, 76), 351 (9.1), 311, 310, 309 ($\text{M}^+ - \text{C}_3\text{H}_9\text{Si}$, 3.5, 11, 66), 275.2 ($\text{M}^+ - \text{C}_7\text{H}_7\text{O}$, 16) 73.1 ($\text{M}^+ - \text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{SO}_2$, 8.1);

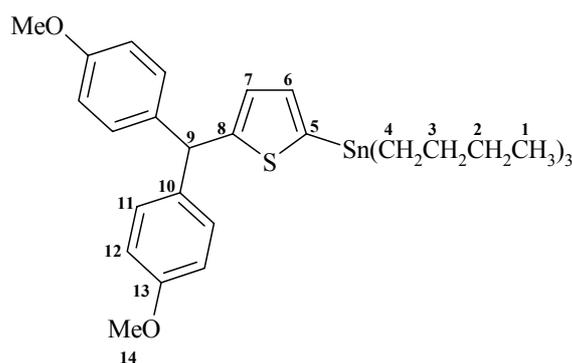
C ₂₂ H ₂₆ O ₂ SSi (382.1)	Ber. C 69.07	H 6.85	S 8.38
	Gef. C 69.40	H 6.90	S 8.19.

2-[Bis(4-methoxyphenyl)methyl]-5-(tributylstannyl)thiophen (38a)

Referenzspektrum: MH-I-163 F2/F3

Chromatographische Reinigung an neutralem Al_2O_3 mit Pentan, farbloses Öl;

^1H -NMR (CDCl_3 , 300 MHz): $\delta = 0.88$ (t, $^3J = 7.3$ Hz, 9-H, 1-H), 1.03-1.07 (m, 6 H, 4-H), 1.26-1.36 (m, 6 H, 2-H), 1.50-1.57 (m, 6 H, 3-H), 3.78 (s, 6 H, 14-H), 5.61 (br s, 1 H, 9-H), 6.75 (dd, $^3J = 3.2$ Hz, $^4J = 0.9$ Hz, 1 H, 7-H), 6.81-6.84 (AA'BB'-System, $J_{\text{AB}} = 8.8$ Hz, 4 H, 12-H), 6.97 (d, $^3J = 3.2$ Hz, 1 H, 6-H), 7.11-7.13 (AA'BB'-System, $J_{\text{AB}} = 8.8$ Hz, 4 H, 11-H);



^{13}C -NMR (CDCl_3 , 75.5 MHz): $\delta = 10.7$ (t, C-4), 13.7 (q, C-1), 27.2 (t, C-2), 28.9 (t, C-3), 50.7 (d, C-9), 55.2 (q, C-14), 113.6, (d, C-12), 127.4 (d, C-7), 129.7 (d, C-11), 134.9 (d, C-6), 135.6 (s, C-8), 136.8 (s, C-10), 154.3 (s, C-5), 158.2 (s, C-13);

MS m/z (%) = 604, 603, 602, 601, 600, 599, 598, 597, 596, 595 (M^+ , 0.2, 0.1, 0.2, 0.4, 1.1, 0.9, 0.6, 0.5, 0.1), 573, 571, 570, 569, 568, 567, 566, 565 ($\text{M}^+ - \text{OCH}_3$, 0.2, 0.3, 0.4, 1.2, 0.5, 0.9, 0.4, 0.4), 548, 547, 546, 545, 544, 543, 542, 541, 540, 539 ($\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_8$, 4, 15, 5, 19, 27, 100, 42, 72, 30, 36), 491, 489, 488, 487, 486, 485, 484, 483 ($\text{M}^+ - \text{C}_8\text{H}_{17}$, 2.1, 2.5, 3.1, 12, 5.2, 9.2, 3.9, 4.9), 435, 433, 432, 431, 430, 429, 428, 427, 426, 425 ($\text{M}^+ - \text{C}_{12}\text{H}_{26}$, 2.0, 3.4, 2.8, 13, 6.2, 15, 6.0, 9.6, 2.2, 2.9), 310 ($\text{M}^+ - \text{C}_{12}\text{H}_{26}\text{Sn}$, 18), 227 ($\text{M}^+ - \text{C}_{16}\text{H}_{29}\text{SSn}$, 18);

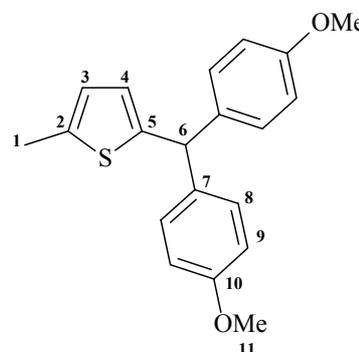
C ₃₁ H ₄₄ O ₂ SSn	Ber. 600.2084	Gef. 600.2080 (HRMS).
--	---------------	-----------------------

2-Bis-[(4-methoxyphenyl)methyl]-5-methylthiophen (39a)

Referenzspektrum: MH-I-62a

Chromatographische Reinigung an Kieselgel, Hexan/Essigester 4:1, gelber Feststoff, Schmp. 75-76 °C (Lit.^[82] 68-69 °C);

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ = 2.40 (s, 3 H, 1-H), 3.77 (br s, 6 H, 11-H), 5.48 (br s, 1 H, 6-H), 6.42 (dd*, ³J = 3.4 Hz, ⁴J = 0.9 Hz, 1 H, 4-H), 6.51-6.56 (m, 1 H, 3-H), 6.81-6.84 (AA'BB'-System, J_{AB} = 8.8 Hz, 4 H, 9-H), 7.10-7.13 (AA'BB'-System, J_{AB} = 8.8 Hz, ⁴J = 0.6 Hz 4 H, 8-H) (Lit.^[82]);



¹³C-NMR (CDCl₃, 75.5 MHz): δ = 15.3 (q, C-1), 50.7 (d, C-6), 55.2 (q, C-11), 113.6 (d, C-9), 124.5 (d, C-3), 125.8 (d, C-4), 129.7 (d, C-8), 136.4 (s, C-7), 138.8 (s, C-2), 146.4 (s, C-5), 158.2 (s, C-10) (Lit.^[82]);

* Die erwarteten zusätzlichen Signale der Quartettaufspaltung sind nicht erkennbar.

MS *m/z* (%): = 324 (M⁺, 100), 309 (M⁺-CH₃, 49), 293 (M⁺-OCH₃, 20), 217 (M⁺-C₇H₇O, 45), 201 (14);

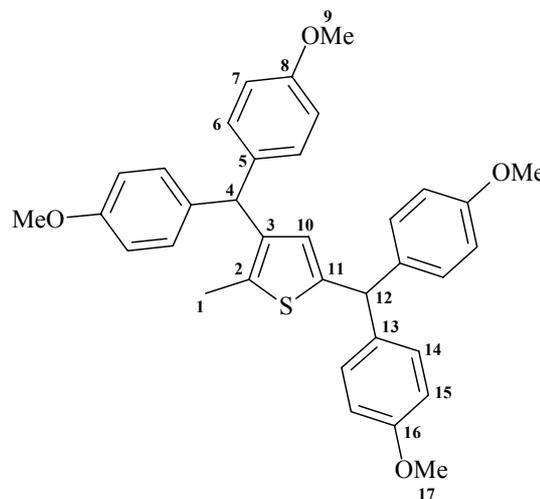
C ₂₀ H ₂₀ SO ₂ (324.1)	Ber. C 74.04	H 6.21	S 9.88
	Gef. C 73.88	H 6.20.	S 9.89.

2,4-Bis-[bis(4-methoxyphenyl)methyl]-5-methylthiophen (40a)

Referenzspektrum: MH-I-62c

Chromatographische Reinigung an Kieselgel, Hexan/Essigester 4:1, roter Feststoff, Schmp. 65 °C;

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ = 2.18 (s, 3 H, 1-H), 3.75 (br s, 12 H, 9-H, 17-H), 5.41, 5.29 (2 br s, 1 H, 4-H, 12-H), 6.28 (s, 1 H, 10-H), 6.77-6.80, 6.78-6.81 (2 AA'BB'-System, J_{AB} = 8.8 Hz, 4 H, 7-H, 15-H), 6.96-6.99, 7.05-7.08 (2 AA'BB'-



System, $J_{AB} = 8.8$ Hz, 4 H, 6-H, 14-H);

^{13}C -NMR (CDCl_3 , 75.5 MHz): $\delta = 13.2$ (q, C-1), 48.6, 50.5 (2 d, C-4, C-12), 55.4 (2 q, C-9, C-17), 113.4, 113.5 (2 d, C-7, C-15), 127.9 (d, C-10), 129.6, 129.8 (2 d, C-6, C-14), 132.4 (s, C-3), 136.3, 136.6 (2 s, C-5, C-13), 139.6 (s, C-2), 143.5 (s, C-11), 157.8, 158.1 (2 s, C-8, C-16);

Die Zuordnung der Signale wurde durch ein gekoppeltes ^{13}C -NMR Experiment sowie durch 2D-NMR-Experimente (HETCOR, COLOCS) bestätigt.

MS m/z (%): 550 (M^+ , 100), 535 ($\text{M}^+ - \text{CH}_3$, 13), 443 ($\text{M}^+ - \text{C}_7\text{H}_7\text{O}$, 22), 323 ($\text{M}^+ - \text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{O}_2$, 90), 227 ($\text{M}^+ - \text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{S}$, 17);

$\text{C}_{35}\text{H}_{34}\text{O}_4\text{S}$ Ber. 550.2178 Gef. 550.2166 (HRMS).

4.2.2.2 Reaktionen des [Bis-(2,3-dihydrobenzo[*b*]furan-5-yl)methyl]-Kations (26b)

Allgemeine Versuchsvorschrift: In einem ausgeheizten und mit Stickstoff gespülten 100 mL Schlenkkolben wurden 250-300 mg (0.88 bis 1.07 mmol) des [Bis-(2,3-dihydrobenzo[*b*]furan-5-yl)methyl]-methylethers (**26b-OMe**) in 20 mL trockenem CH_2Cl_2 vorgelegt und bei 0 °C mit 0.1 bis 1.6 Äquivalenten TMSOTf ionisiert. Nach Abkühlen auf die Reaktionstemperatur wurden die in den Tab. 4.5 angegebenen Äquivalente des Heteroarens zugespritzt. Die Aufarbeitung erfolgte, wie auf S. 174 beschrieben.

Tab. 4.5 Umsetzungsprodukte der Reaktionen des [Bis-(2,3-dihydrobenzo[*b*]furan-5-yl)-methyl]-Kations (**26b**) mit den silylierten und stannylierten Heteroarenen **7-15**, **19** (CH₂Cl₂).

Journal Nr.	Nu	[Nu]/ [26b]	Reaktions-		Produkte			Verhältnisse ^a			Ausb. % ^b
			zeit/h	temp.	Mo	Di	SiMe ₃	Mo	Di	29b	
NH 6	7	1.5	2.0	0 °C	27b	28b		43	57		73
NH 86	8	1.6	4.0	r.t.	27b	28b		66	34		91
NH 92	9	1.5	19	r.t.	27b	28b		64	36		99
NH 166	10	1.5	5.0	r.t.	27b	28b		91	9		80
NH 34	11	1.5	3.0	r.t.	33b						99
NH 88	12	1.5	3.0	r.t.	33b						93
NH 91	13	1.5	3.0	r.t.	33b						77
NH 95	14	1.5	19	r.t.	33b						99
NH 138	15	2.0	5.0	r.t.	27b	28b	29b	34	44	22	79
NH 200	15	1.5 ^{c,d}	19	r.t.		28b	29b		44	56	93
NH 16	19	1.5	54	r.t.		36b			100		64

Mo = Monosubstitutionsprodukt, Di = Disubstitutionsprodukt, SiMe₃ = silyliertes Produkt **29b**, *a* Produktverhältnisse aus den Integralverhältnissen im ¹H-NMR des Rohproduktes bestimmt; *b* Ausbeute nach Zusatz eines internen Standards (Mesitylen) aus dem ¹H-NMR-Spektrum des Rohproduktes bestimmt, s. S. 165; *c* In Gegenwart von 1.5 Äquiv. DTBP; *d* Neutralwaschen der Reaktionslösung mit ges. NaHCO₃-Lsg.

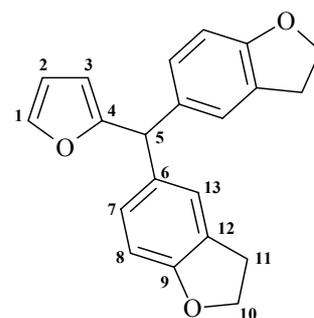
Analytische Daten

2-[Bis(2,3-dihydrobenzo[*b*]furan-5-yl)methyl]-furan (**27b**)

Referenzspektrum: NH 92 F2

Chromatographische Reinigung an neutralem Al₂O₃,
Pentan/Et₂O 2:1, farbloses Öl;

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ = 3.15 (t, ³J = 8.6 Hz, 4 H, 11-H), 4.54 (t, ³J = 8.6 Hz, 4 H, 10-H), 5.30 (br s, 1 H, 5-H), 5.88 (ddd, ³J = 3.2 Hz, ⁴J = 1.8 Hz, ⁴J = 0.9 Hz, 1 H, 3-H), 6.29 (dd, ³J = 1.8 Hz, ³J = 3.2 Hz, 1 H, 2-H), 6.70 (d, ³J = 8.2 Hz, 2 H, 8-H), 6.91 (dd, ³J = 8.2 Hz, ⁴J = 1.3 Hz, 2 H, 7-H), 6.98 (s, 2



H, 13-H), 7.36 (dd, $^3J = 1.8$ Hz, $^4J = 0.9$ Hz, 1 H, 1-H) (Lit.^[82]);

^{13}C -NMR (CDCl_3 , 75.5 MHz): $\delta = 29.7$ (t, C-11), 49.7 (d, C-5), 71.2 (t, C-10), 107.8 (d, C-2), 108.9 (d, C-8), 110.0 (d, C-3), 125.1 (d, C-13), 127.1 (s, C-12), 128.3 (d, C-7), 134.6 (s, C-6), 141.7 (d, C-1), 157.7 (s, C-4), 158.8 (s, C-9) (Lit.^[82]);

MS m/z (%): 318 (M^+ , 100), 289 ($\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_5$, 22), 199 ($\text{M}^+ - \text{C}_8\text{H}_7\text{O}$, 30), 133 (15);

$\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{O}_3$ Ber. 318.1256 Gef. 318.1271 (HRMS).

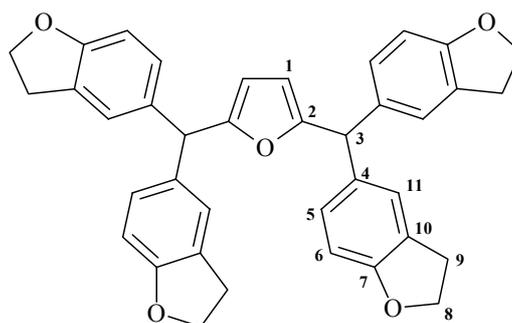
2,5-Bis-[Bis(2,3-dihydrobenzo[*b*]furan-5-yl)methyl]-furan (28b)

Referenzspektrum: NH 138V2 F7

Chromatographische Reinigung an neutralem Al_2O_3 , Pentan/ Et_2O 2:1, hellgelber Feststoff;

^1H -NMR (CDCl_3 , 300 MHz): $\delta = 3.08$ (t, $^3J = 8.7$ Hz, 8 H, 9-H), 4.51 (t, $^3J = 8.7$ Hz, 8 H, 8-H), 5.24 (s, 2 H, 3-H), 5.77 (s, 2 H, 1-H), 6.67 (d, $^3J = 8.2$ Hz, 4 H, 6-H), 6.88 (dd, $^3J = 8.2$ Hz, $^4J = 1.6$ Hz, 4 H, 5-H), 6.95 (br s, 4 H, 11-H) (Lit.^[82]);

^{13}C -NMR (CDCl_3 , 75.5 MHz): $\delta = 29.8$ (t, C-9), 49.7 (d, C-3), 71.2 (t, C-8), 108.3 (d, C-1), 108.8 (d, C-6), 125.2 (s, C-11), 126.9 (s, C-10), 128.3 (d, C-5), 134.7 (s, C-4), 156.8 (s, C-2), 158.7 (s, C-7) (Lit.^[82]);



Im NMR Spektrum können geringe Anteile des hydrolysierten Kationenvorläufers **26b-OMe**, d. h. des Alkohols **26-OH** identifiziert werden.

MS m/z (%) = 568 (M^+ , 73) 449 ($\text{M}^+ - \text{C}_8\text{H}_7\text{O}$, 9.2), 317 ($\text{M}^+ - \text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{O}_2$, 83), 251 ($\text{M}^+ - \text{C}_{21}\text{H}_{17}\text{O}_3$, 100);

$\text{C}_{38}\text{H}_{32}\text{O}_5$ Ber. 568.2250 Gef. 568.2245 (HRMS).

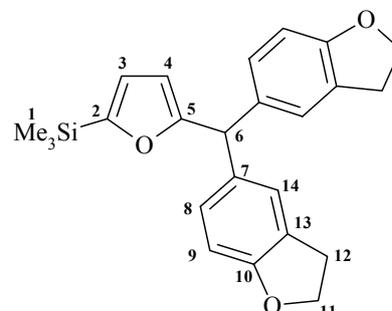
2-[Bis(2,3-dihydrobenzo[*b*]furan-5-yl)methyl]-5-(trimethylsilyl)furan (29b)

Referenzspektrum: NH 138V2 F4

Chromatographische Reinigung an neutralem Al₂O₃ mit Pentan, farbloses Öl;

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ = 0.22 (s, 9 H, 1-H), 3.13 (t, ³J = 8.6 Hz, 4 H, 12-H), 4.53 (t, ³J = 8.6 Hz, 4 H, 11-H), 5.33 (br s, 1 H, 6-H), 5.83 (dd, ³J = 3.1 Hz, ⁴J = 0.9 Hz, 1 H, 4-H), 6.52 (d, ³J = 3.1 Hz, 1 H, 3-H), 6.68 (d, ³J = 8.3 Hz, 2 H, 9-H), 6.84-6.91 (m, 2 H, 8-H), 6.95 (br s, 2 H, 14-H);

¹³C-NMR (CDCl₃, 75.5 MHz): δ = -1.5 (q, C-1), 29.1 (t, C-12), 49.9 (d, C-6), 71.3 (t, C-11), 108.1, 108.8 (2 d, C-3, C-4), 108.6 (s, C-9), 125.2 (d, C-14), 127.0 (s, C-13), 128.3 (d, C-8), 135.0 (s, C-7), 158.4 (s, C-5), 158.9 (s, C-10), 162.0 (s, C-2);



Das Silan **29b** liegt einer Mischfraktion mit **27b** vor. Versuche der säulenchromatographischen Auftrennung des Produktgemisches scheiterten.

C₂₄H₂₆O₃Si

Ber. 390.1651

Gef. 390.1657 (HRMS).

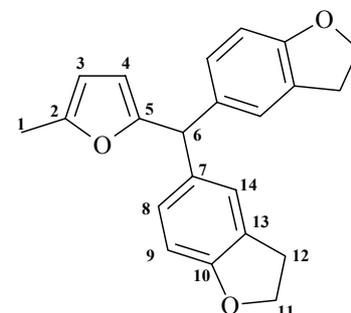
2-[Bis-(2,3-dihydrobenzo[*b*]furan-5-yl)methyl]-5-methyl-furan (33b)

Referenzspektrum: NH 34

Rot-brauner Feststoff, Schmp. 76-80 °C;

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ = 2.24 (s, 3 H, 1-H), 3.14 (t, ³J = 8.7 Hz, 4 H, 12-H), 4.53 (t, ³J = 8.7 Hz, 4 H, 11-H), 5.25 (br s, 1 H, 6-H), 5.72 (dd, ³J = 3.0 Hz, ⁴J = 0.6 Hz, 1 H, 4-H), 5.85-5.87 (m, 1 H, 3-H), 6.70 (d, ³J = 8.2 Hz, 2 H, 9-H), 6.98 (dd, ³J = 8.2 Hz, ⁴J = 0.5 Hz, 2 H, 8-H), 6.99 (s, 2 H, 14-H) (Lit.^[82]);

¹³C-NMR (CDCl₃, 75.5 MHz): δ = 13.7 (q, C-1), 29.8 (t, C-12), 49.8 (d, C-6), 71.3 (t, C-11), 105.8 (d, C-3), 108.7 (d, C-4), 108.9 (d, C-9), 125.1 (d, C-14), 127.0 (s, C-13), 128.3 (d, C-8), 134.7 (s, C-7), 151.3 (s, C-2), 155.9 (s, C-5), 158.8 (s, C-10) (Lit.^[82]);



MS m/z (%) = 332 (M^+ , 100), 317 ($M^+ - CH_3$, 4.4), 290 ($M^+ - C_2H_4O$, 14), 289 ($M^+ - C_2H_5O$, 75), 213 ($M^+ - C_8H_7O$, 36).

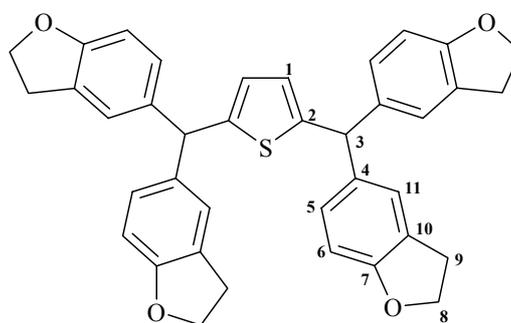
$C_{22}H_{20}O_3$ Ber. 332.1412 Gef. 332.1411 (HRMS).

2,5-Bis-[Bis(2,3-dihydrobenzo[*b*]furan-5-yl)methyl]-thiophen (36b)

Referenzspektrum: NH 16 F3u

Chromatographische Reinigung an Kieselgel, Et_2O /Pentan 5:1 und umkristallisieren aus Pentan/ CH_2Cl_2 , neonoranger Feststoff, Schmp. 194-198 °C;

1H -NMR ($CDCl_3$, 200 MHz): δ = 3.14 (t, 3J = 8.7 Hz, 8 H, 9-H), 4.53 (t, 3J = 8.7 Hz, 8 H, 8-H), 5.42 (s, 2 H, 3-H), 6.43 (s, 2 H, 1-H), 6.68 (d, 3J = 8.2 Hz, 4 H, 6-H), 6.92 (d, 3J = 8.2 Hz, 4J = 1.8 Hz, 4 H, 5-H), 7.01 (s, 4 H, 11-H);



^{13}C -NMR ($CDCl_3$, 75.5 MHz): δ = 29.8 (t, C-9), 51.4 (d, C-3), 71.2 (t, C-8), 108.8 (d, C-6), 125.2 (d, C-11), 125.3 (d, C-1), 127.0 (s, C-10), 128.4 (d, C-5), 136.5 (s, C-4), 148.0 (s, C-2), 158.7 (s, C-7);

MS m/z (%) = 584 (M^+ , 100), 465 ($M^+ - C_8H_7O$, 13), 333 ($M^+ - C_{17}H_{15}O_2$, 63), 251 ($M^+ - C_{21}H_{17}O_2S$, 65);

$C_{32}H_{32}O_4S$ Ber. 584.2021 Gef. 584.2013 (HRMS).

4.2.2.3 Reaktionen des Ferrocenylphenylmethyl-Kations (26c)

Allgemeine Versuchsvorschrift: In einem ausgeheizten und mit Stickstoff gespülten 100 mL Schlenkkolben wurden 250 mg (0.75-0.95 mmol) des Ferrocenylphenylmethylacetats (**26c-OAc**) in 20 mL trockenem CH_2Cl_2 vorgelegt und bei 0 °C mit 0.1 bis 1.6 Äquivalenten TMSOTf ionisiert. Nach Abkühlen auf die Reaktionstemperatur wurden die in den Tab. 4.6 angegebenen Äquivalente des Heteroarens zugespritzt. Die Aufarbeitung erfolgte, wie auf S. 174 beschrieben.

In Reaktionen, die in Gegenwart eines Protonenschwamms (DTBP) durchgeführt wurden, wurden 500 mg (1.4 mmol) des Ferrocenylphenylmethylacetats (**26c-OAc**) in 20 mL trockenem Dichlormethan vorgelegt und mit den in Tab. 4.7 und Tab. 4.8 angegebenen Äquivalenten TMSOTf ionisiert. Anschließend wurden die Reaktionen durch Zusatz der in Tab. 4.7 und Tab. 4.8 angegebenen Äquivalente an Heteroarene gestartet. Die Aufarbeitung der Reaktionslösung erfolgte analog der Beschreibung auf S.174.

Tab. 4.6 Umsetzungsprodukte der Reaktionen des Ferrocenylphenylmethyl-Kations (**26c**) mit den silylierten und stannylierten Heteroarenen **7-19**, **23**, **25** (CH₂Cl₂).

Journal Nr.	Nu	[Nu]/ [26c]	Reaktions-		Produkte			Verhältnisse ^a			Ausb. % ^b
			zeit/h	temp.	Mo	Di	MR ₃	Mo	Di	MR ₃	
NH 2	7	1.5	14	r.t.	27c	28c		74	26		89
NH 67	8	1.5	23	r.t.	27c	28c		80	20		72
NH 167	9	1.5	23	r.t.	27c	28c		90	10		99
NH 94	10	1.5	19	r.t.	27c	28c		91	9		72
NH 38	11	1.6	4.5	r.t.	33c						79
NH 80	12	1.5	19	r.t.	33c						66
NH 81	13	1.5	19	r.t.	33c						77
NH 128	14	1.5	19	r.t.	33c						81
NH 139	15	2.0 ^c	19	r.t.	27c	28c	29c	24	23	53	75
NH 197	15	1.5 ^{d,e}	19	r.t.		28c	29c		23	77	55
MH-I-144	16	1.4 ^c	1.5	-78 °C	27c	28c		83	17		86
MH-I-146	17	1.5 ^c	1.0	-78 °C	27c						85
NH 83	18	1.5	19	r.t.	27c		34c	11		89	80
NH 106	19	1.5	24	r.t.			37c			100	77
NH 10	23	1.5	19	r.t.	35c	36c		74	26		80
NH 124	25	1.5	48	r.t.		36c	38c		9	91	53

Mo = Monosubstitutionsprodukt, Di = Disubstitutionsprodukt, MR₃ = silylierte **29**, **37** bzw. stannylierte **34**, **38** Produkte, ^a Produktverhältnisse aus den Integralverhältnissen im ¹H-NMR des Rohproduktes bestimmt; ^b Ausbeute nach Zusatz eines internen Standards (Mesitylen) aus dem ¹H-NMR-Spektrum des Rohproduktes bestimmt, s. S. 165; ^c Einsatz von 500 mg (1.5 mmol) des Kationenvorläufers; ^d In Gegenwart von 2.5 Äquiv. DTBP; ^e Neutralwaschen der Reaktionslösung mit ges. NaHCO₃-Lsg.

Analytische Daten ab S. 193.

Tab. 4.7 Umsetzungsprodukte der Reaktionen des Ferrocenylphenylmethyl-Kations (**26c**) mit den silylierten Furanen **7-10** in Gegenwart eines Protonenschwamms (DTBP) (CH_2Cl_2).

Journal-Nr.	Nu	Äquivalente			Reaktions-		Produkte ^a			Ausb. ^b %
		LS	DTPB	Nu	zeit/h	temp.	27	28	SiR ₃	
NH 153	7	0.9	2.0	1.5	3.0	0 °C		3	97	66 ^c
NH 129	8	1.6	2.0 ^{d,e}	1.5	18	r.t.	16	44	40	61
NH 162	8	0.9	2.0	1.5	18	r.t.		1	99	77
NH 122	9	1.6	2.0 ^d	1.5	3.5	r.t.	18	31	51	55
NH 164	9	0.9	2.0	1.5	18	r.t.		1	99	63
NH 169	10	0.9	2.0	1.5	18	r.t.			100	73

Äquivalente bezieht sich auf die eingesetzten Äquivalente Kationenvorläufer **26c-OAc**; LS = Lewis-Säure (TMSOTf); SiR₃ = silyliertes Produkt **29-32**; *a* Produktverhältnisse aus den Integralverhältnissen im ¹H-NMR des Rohproduktes bestimmt; *b* Ausbeute nach Zusatz eines internen Standards (Mesitylen) aus dem ¹H-NMR-Spektrum des Rohprodukts bestimmt, s. S. 165; *c* 21 % Hydrolyseprodukt (Alkohol, **26c-OH**) des Kationenvorläufers **26c-OAc** enthalten; *d* Polymer-gebundenes DTBP; *e* Einsatz von 250 mg (0.7 mmol) Kationenvorläufer **26c-OAc**.

Analytische Daten ab S. 193.

Tab. 4.8 Umsetzungsprodukte der Reaktionen des Ferrocenylphenylmethyl-Kations (**26c**) mit den stannylierten Heteroarenen **16** und **23** in Gegenwart eines Protonenschwamms (DTBP) (CH_2Cl_2).

Journal-Nr.	Nu	Äquivalente			Reaktions-		Produkte ^a			Ausb. ^b %
		LS	DTPB	Nu	zeit	temp.	27/35	28/36	SnBu ₃	
MH-I-176	16	0.9	1.5 ^c	2.7	0.5 h	-40 °C	69	8	23	53
NH 172	16	0.9	1.5	1.5 ^d	0.3 h	-30 °C	72	8	20	64
MH-II-194	16	0.9	2.0	3.0 ^e	7 min	-30 °C	84	3	13	n. b.
NH 151	16	0.9	2.0	2.0	3.5 h	-78 °C	59	21	20	89
NH 151V2	16	0.9	2.0	2.0	9.0 h	-78 °C	77	23		92
MH-I-181	16	0.1	0.0	8.0	0.5 h	-78 °C	58	9	33	n. b.
NH 199	16	0.1	0.0	30 ^e	3 min	-78 °C	56	2	42	n. b.
NH 116	23	0.9	1.5 ^c	2.8	18 h	r.t.	61	9	30	45

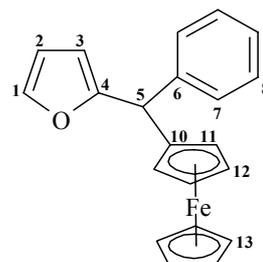
Äquivalente bezieht sich auf die eingesetzten Äquivalente Kationenvorläufer (**26c-OAc**); LS = Lewis-Säure (TMSOTf); SnBu₃ = stannyliertes Produkt **34, 38**; *a* Produktverhältnisse aus den Integralverhältnissen im ¹H-NMR des Rohproduktes bestimmt; *b* Ausbeute nach Zusatz eines internen Standards (Mesitylen) aus dem ¹H-NMR-Spektrum des Rohprodukts bestimmt, s. S. 165; *c* Polymer-gebundenes DTBP; *d* Neutralwaschen der Reaktionslösung mit ges. NaHCO₃-Lsg.; *e* Einengen der Reaktionslösung ohne wässrige Aufarbeitung (Hydrolyse); n.b. = nicht bestimmt.

Analytische Daten**2-(Ferrocenylphenylmethyl)furan (27c)**

Referenzspektrum: NH 143 F1, NH 2 F1

Chromatographische Reinigung an Kieselgel, Et₂O/Pentan 5:1 und umkristallisieren aus Pentan/CH₂Cl₂, neonoranger Feststoff, Schmp. 68 °C;

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ = 4.03 (s, 5 H, 13-H), 4.03-4.19 (m, 4 H, 11-H, 12-H), 5.09 (br s, 1 H, 5-H), 6.01 (d, ³J = 3.0 Hz, 1 H, 3-H), 6.30 (dd, ³J = 1.8 Hz, ³J = 3.0 Hz, 1 H, 2-H), 7.19-7.29 (m, 5 H, 7-H, 8-H, 9-H), 7.35 (dd, ³J = 1.8 Hz, ⁴J = 0.8 Hz, 1 H, 1-H), (Lit.^[82]);



¹³C-NMR (CDCl₃, 75.5 MHz): δ = 45.6 (d, C-5), 67.5, 67.6, 68.3, 68.5 (4 d, C-11, C-12), 68.8 (d, C-13), 89.9 (s, C-10), 106.4 (d, C-3), 110.0 (d, C-2), 126.6 (d, C-9), 128.2 (2d, C-7, C-8), 141.1 (d, C-1), 142.6 (s, C-6), 157.4 (s, C-4), (Lit.^[82]);

MS *m/z* (%) (NH₂ F1) = 342 (M⁺, 100), 313 (1.9), 276 (M⁺-C₃H₅, 2.1), 265 (M⁺-C₆H₅, 12), 192 (8.6) 121 (M⁺-C₁₆H₁₃O, 9.0);

C ₂₁ H ₁₈ FeO (342.1)	Ber. C 73.70	H 5.30
	Gef. C 73.72	H 5.31.

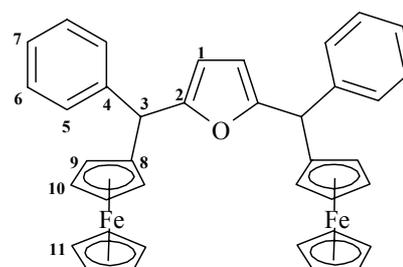
2,5-Bis(ferrocenylphenylmethyl)furan (28c)

Referenzspektrum: NH 2 F3

Chromatographische Reinigung: Kieselgel, Pentan/Et₂O 30:1, dunkelbrauner Feststoff, Schmp. 84-85 °C;

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ = 3.97 (s, 10 H, 11-H), 3.92-4.17 (m, 8 H, 9-H, 10-H), 5.04 (br s, 2 H, 3-H), 5.95 (br s, 2 H, 1-H), 7.19-7.26 (m, 10 H, 5-H, 6-H, 7-H) (Lit.^[82]);

¹³C-NMR (CDCl₃, 75.5 MHz): δ = 45.8 (d, C-3), 67.6-68.8 (4 d, C-9, C-10), 68.8 (d, C-11), 89.7 (s, C-8), 106.7 (d, C-1), 126.6 (d, C-7), 128.2 (2 d, C-5, C-6), 143.0 (s, C-4), 156.0 (s, C-2) (Lit.^[82]);



MS m/z (%) = 616 (M^+ , 100), 551 ($M^+ - C_3H_5$, 4.2), 430 ($M^+ - C_{10}H_{10}Fe$, 6.5), 368 (3.0)
342 ($M^+ - C_{17}H_{14}Fe$, 9.0), 308 (13), 121 (13);

$C_{38}H_{32}Fe_2O$ Ber. 616.1151 Gef. 616.1177(HRMS).

2-(Ferrocenylphenylmethyl)-5-(trimethylsilyl)furan (29c)

Referenzspektrum: NH 153 F2

Chromatographische Reinigung an neutralem Al_2O_3 mit Pentan, gelb-brauner Feststoff,
Schmp. 61.2-62.2 °C;

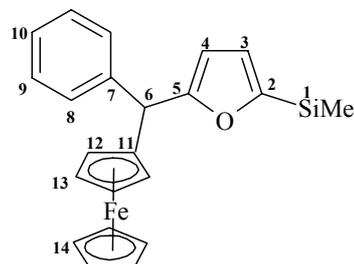
1H -NMR ($CDCl_3$, 300 MHz): δ = 0.28 (s, 9 H, 1-H), 4.05 (s, 5 H, 14-H), 4.05-4.19 (m, 4 H, 12-H, 13-H), 5.12 (br s, 1 H, 6-H), 5.95 (br s, 1 H, 4-H), 6.54 (br s, 1 H, 3-H), 7.18-7.24 (m, 5 H, 8-H, 9-H, 10-H);

^{13}C -NMR ($CDCl_3$, 75.5 MHz): δ = -1.4 (t, C-1), 45.7 (d, C-6), 67.6, 68.3, 68.5, 68.9 (4 d, C-12, C-13), 68.9 (d, C-14), 90.4 (s, C-11), 106.6 (d, C-4), 120.3 (d, C-3), 126.3, (d, C-10), 128.0, 128.1 (2 d, C-8, C-9), 143.2 (s, C-7), 158.4 (s, C-5), 161.6 (s, C-2);

MS m/z (%) = 416, 415, 414 (M^+ , 8.1, 31, 100), 200 (9), 73 (11);

$C_{24}H_{26}FeOSi$ (414.1) Ber. C 69.56 H 6.32

Gef. C 69.42 H 6.48.

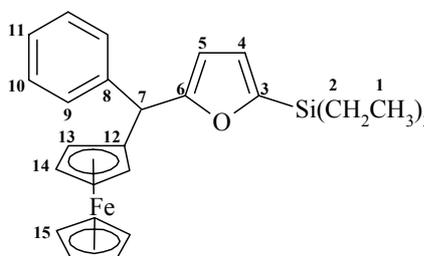


2-(Ferrocenylphenylmethyl)-5-(triethylsilyl)furan (30c)

Referenzspektrum NH 129 F1

Chromatographische Reinigung an neutralem Al_2O_3 , Pentan/ Et_2O 20 : 1, gelbes Öl;

1H -NMR ($CDCl_3$, 300 MHz): δ = 0.76 (q, $^3J = 7.9$ Hz, 6 H, 2-H), 1.00 (t, $^3J = 7.9$ Hz, 9 H, 1-H), 4.02 (s, 5 H, 15-H), 4.02-4.23 (m, 4 H, 13-H, 14-H), 5.11 (br s, 1 H, 7-H), 6.02 (d, $^3J = 2.9$ Hz, 1 H, 5-H), 6.58 (d, $^3J = 2.9$ Hz, 1 H, 4-H), 7.15-7.28 (m, 5 H, 9-H, 10-H, 11-H);



^{13}C -NMR (CDCl_3 , 75.5 MHz): $\delta = 3.0$ (t, C-2), 7.4 (q, C-1), 45.8 (d, C-7), 67.5, 67.6, 68.3, 68.5 (4 d, C-13, C-14), 68.8 (d, C-15), 90.2 (s, C-12), 106.4 (d, C-5), 121.5 (d, C-4), 126.3 (d, C-11), 128.0, 128.1 (2 d, C-9, C-10), 143.2 (s, C-8), 156.4 (s, C-6), 161.5 (s, C-3);

MS m/z (%) = 458, 457, 456 (M^+ , 9.5, 38, 100), 275 (11);

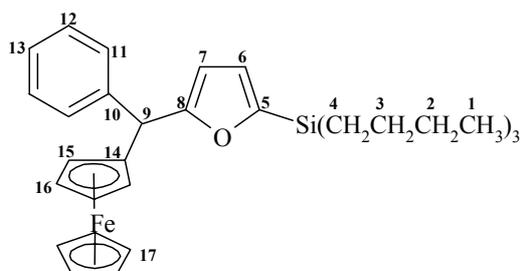
$\text{C}_{27}\text{H}_{32}\text{FeOSi}$ (456.2)	Ber. C 71.04	H 7.07
	Gef. C 70.55	H 7.08.

2-(Ferrocenylphenylmethyl)-5-(tributylsilyl)furan (31c)

Referenzspektrum: NH 122 F1

Chromatographische Reinigung an neutralem Al_2O_3 mit Pentan, gelb-oranges Öl;

^1H -NMR (CDCl_3 , 300 MHz): $\delta = 0.73$ -1.37 (m, 27 H, 1-H, 2-H, 3-H, 4-H), 4.01 (s, 5 H, 17-H), 4.06-4.28 (m, 4 H, 15-H, 16-H), 5.09 (s, 1 H, 9-H), 6.04 (d, $^3J = 3.1$ Hz, 1 H, 7-H), 6.55 (d, $^3J = 3.1$ Hz, 1 H, 6-H), 7.14-7.23 (m, 5 H, 11-H, 12-H, 13-H);



^{13}C -NMR (CDCl_3 , 75.5 MHz): $\delta = 12.1$ (t, C-4), 13.8 (q, C-1), 26.0 (t, C-2), 26.6 (t, C-3), 45.8 (d, C-9), 67.5, 67.7, 68.4, 68.5 (4 d, C-15, C-16), 68.8 (d, C-17), 90.2 (s, C-14), 106.3 (d, C-7), 121.2 (d, C-6), 126.3 (d, C-13), 128.0, 128.1 (2 d, C-11, C-12), 143.2 (s, C-10), 157.1 (s, C-8), 161.2 (s, C-5);

MS m/z (%) = 542, 541, 540 (M^+ , 8.8, 33, 100);

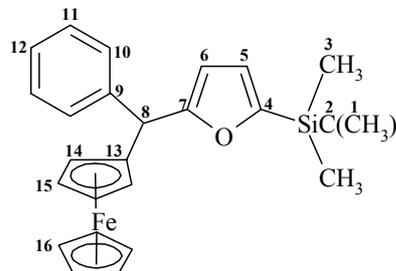
$\text{C}_{33}\text{H}_{44}\text{FeOSi}$ (540.3)	Ber. C 73.31	H 8.20
	Gef. C 73.21	H 8.39.

2-(Ferrocenylphenylmethyl)-5-(dimethyl-*tert*-butylsilyl)furan (32c)

Referenzspektrum: NH 169 F3

Chromatographische Reinigung an neutralem Al₂O₃ mit Pentan, oranges Öl;

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ = 0.24 (s, 6 H, 3-H), 0.92 (s, 9 H, 1-H), 4.03 (s, 5 H, 16-H), 4.06-4.27 (m, 4 H, 14-H, 15-H), 5.10 (s, 1 H, 8-H), 6.03 (d, ³J = 3.1 Hz, 1 H, 6-H), 6.57 (d, ³J = 3.1 Hz, 1 H, 5-H), 7.13-7.24 (m, 5 H, 10-H, 11-H, 12-H);



¹³C-NMR (CDCl₃, 75.5 MHz): δ = -6.1 (q, C-3), 16.8

(s, C-2), 26.4 (q, C-1), 45.8 (d, C-8), 67.6, 67.7, 68.4, 68.6 (4 d, C-14, C-15), 68.9 (d, C-16), 90.3 (s, C-13), 106.4 (d, C-6), 121.6 (d, C-5), 126.3 (d, C-12), 128.0, 128.1 (2 d, C-10, C-11), 143.2 (s, C-9), 157.0 (s, C-7), 161.5 (s, C-4);

MS *m/z* (%) = 458, 457, 456 (M⁺, 9.2, 37, 100);

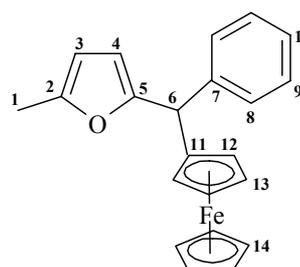
C ₂₇ H ₃₂ FeOSi (456.2)	Ber. C 71.04	H 7.07
	Gef. C 70.99	H 7.00.

2-(Ferrocenylphenylmethyl)-5-methylfuran (33c)

NH 38, NH 80

Chromatographische Reinigung an neutralem Al₂O₃, Pentan/Ether 10:1; oranges Öl;

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ = 2.27 (s, 3 H, 1-H), 4.06 (s, 5 H, 14-H), 4.02-4.20 (m, 4 H, 12-H, 13-H), 5.02 (s, 1 H, 6-H), 5.82 (d, ³J = 2.9 Hz, 1 H, 4-H), 5.86 (m, 1 H, 3-H), 7.19-7.27 (m, 5 H, 8-H, 9-H, 10-H) (Lit.^[82]);



¹³C-NMR (CDCl₃, 75.5 MHz): δ = 13.7 (q, C-1), 45.6 (d, C-6), 68.1-69.5 (5 d, C-12, C-13, C-14), 90.9 (s, C-11), 105.8 (d, C-3), 107.2 (d, C-4), 126.4, (d, C-10), 128.1, 128.2 (2d, C-8, C-9), 142.7 (s, C-7), 150.5 (s, C-2), 155.6 (s, C-5) (Lit.^[82]);

MS *m/z* (%) = 356 (M⁺, 100), 290 (M⁺-C₅H₆, 4.1), 279 (M⁺-C₆H₅, 15);

C ₂₂ H ₂₀ FeO (356.1)	Ber. C 74.17	H 5.66
	Gef. C 74.10	H 5.69.

2-(Ferrocenylphenylmethyl)-5-(tributylstannyl)furan (34c)

Referenzspektrum: NH 83 F2

Chromatographische Reinigung an neutralem Al₂O₃, Pentan/Et₂O 30:1, dunkelrotes Öl;¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ = 0.87 (t, ³J =

7.3 Hz, 9 H, 1-H), 1.05-1.09 (m, 6 H, 4-H),

1.27-1.36 (m, 6 H, 3-H), 1.52-1.58 (m, 6 H, 2-

H), 4.00-4.24 (m, 4 H, 15-H, 16-H), 4.01 (s, 5

H, 17-H), 5.12 (s, 1 H, 9-H), 6.04 (d, ³J = 3.0Hz, 1 H, 7-H), 6.48 (d, ³J = 3.0 Hz, 1 H, 6-H),

7.15-7.24 (m, 5 H, 11-H, 12-H, 13-H);

¹³C-NMR (CDCl₃, 75.5 MHz): δ = 10.2 (t, C-4), 13.7 (q, C-1), 27.2 (t, C-3), 29.0 (t, C-

2), 45.7 (d, C-9), 67.3, 67.5, 68.4, 68.5 (4 d, C-15, C-16), 68.8 (d, C-17), 90.4 (s, C-14),

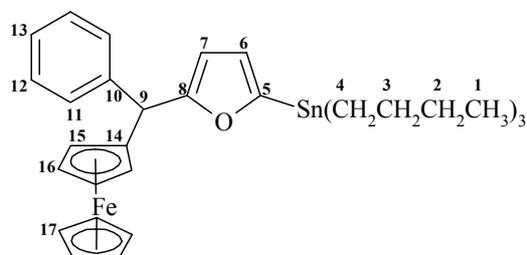
106.2 (d, C-7), 122.1 (d, C-6), 126.2 (d, C-13), 128.0, 128.1 (2 d, C-11, C-12), 143.4 (s,

C-10), 158.7 (s, C-8), 161.8 (s, C-5);

MS m/z (%) = 637, 636, 635, 634, 633, 632, 631, 630, 629, 628 (M⁺, 4.5, 12, 4.6, 15,28, 100, 43, 75, 31, 36), 576, 575, 574, 573, 572, 571 (M⁺-C₄H₉, 2.3, 6.9, 3.5, 5.4, 2.6,3.0), 519 (M⁺-C₈H₁₇, > 1), 466, 464, 463, 462, 461, 460, 459, 458 (6.0, 6.4, 8.9, 42, 17,33, 13, 17), 343, 342, 341 (M⁺-C₁₂H₁₇Fe, 4.2, 16, 4.0), 275 (27), 231 (11);C₃₃H₄₄FeOSn

Ber. 632.1763

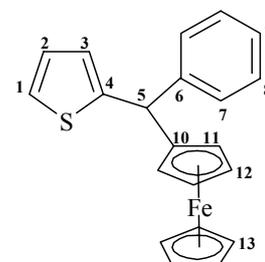
Gef. 632.1784 (HRMS).

**2-(Ferrocenylphenylmethyl)thiophen (35c)**

Referenzspektrum: NH 10 F4

Chromatographische Reinigung an Kieselgel, Pentan/Et₂O 20:1, brauner Feststoff;¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ = 4.03 (s, 5 H, 13-H), 3.99-4.17(m, 4 H, 11-H, 12-H), 5.32 (s, 1 H, 5-H), 6.71 (ddd, ³J = 3.6 Hz,⁴J = 1.2 Hz, ⁴J = 1.0 Hz, 1 H, 3-H), 6.88 (dd, ³J = 5.1 Hz, ³J =3.6 Hz, 1 H, 2-H), 7.14 (dd, ³J = 5.1 Hz, ⁴J = 1.2 Hz, 1H, 1-H),

7.23-7.28 (m, 5 H, 7-H, 8-H, 9-H);



^{13}C -NMR (CDCl_3 , 75.5 MHz): $\delta = 47.2$ (d, C-5), 67.4, 67.7, 68.1, 68.9 (4 d, C-11, C-12), 68.9 (d, C-13), 91.7 (s, C-10), 123.7 (d, C-1), 125.2 (d, C-3), 126.2, (d, C-2), 126.6 (d, C-9), 128.2, 128.3 (2 d, C-7, C-8), 144.8 (s, C-6), 148.8 (s, C-4);

MS m/z (%) = 359, 358 ($\text{M}^+ + 1$, M^+ , 24, 100), 282 ($\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_5$, 7.1), 202 (15), 121 ($\text{M}^+ - \text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{S}$, 5.4);

$\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{FeS}$ Ber. 358.0479 Gef. 358.0461 (HRMS).

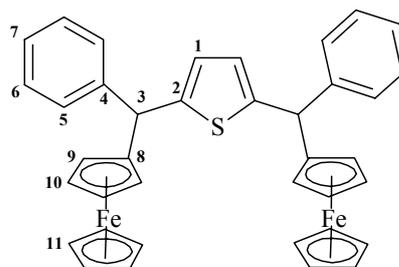
2,5-Bis(ferrocenylphenylmethyl)thiophen (36c)

Referenzspektrum: NH 10 F6, (NH 124 F8)

Chromatographische Reinigung an Kieselgel, Pentan/ Et_2O 20:1, dunkelroter Feststoff, Schmp. 40 °C;

^1H -NMR (CDCl_3 , 300 MHz): $\delta = 4.01$ (s, 10 H, 11-H), 4.01-4.17 (m, 8 H, 9-H, 10-H), 5.20 (br s, 2 H, 3-H), 6.47, 6.48 (br s, dia, 2 H, 1-H), 7.19-7.27 (m, 10 H, 5-H, 6-H, 7-H);

^{13}C -NMR (CDCl_3 , 75.5 MHz): $\delta = 47.28$, 47.34 (2 d, dia, C-3), 67.38, 67.60, 67.63, 68.15, 68.70, 68.72 (4 d, dia, C-9, C-10), 68.82, 68.83 (d, dia, C-11), 91.88, 91.90 (s, dia, C-8), 124.22, 124.27 (d, dia, C-1), 126.46 (d, C-7), 128.10, 128.23, 128.29, 128.31 (2 d, dia, C-5, C-6), 144.70, 144.72 (s, dia, C-4), 146.85, 146.96 (s, dia, C-2);



NH 10 F6: Im NMR-Spektrum kann das Vorliegen einer weiteren Verbindung erkannt werden, die genaue Identifizierung der Substanz ist jedoch nicht möglich. Es handelt sich vermutlich um ein Ferrocenylderivat.

NH124 F8: Die Substanz ist mit Stannylresten verunreinigt.

MS m/z (%) = 632 (M^+ , 100), 446 ($\text{M}^+ - \text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{Fe}$, 3.2), 316 (4.0);

$\text{C}_{38}\text{H}_{32}\text{Fe}_2\text{S}$ Ber. 632.0935 Gef. 632.0946 (HRMS).

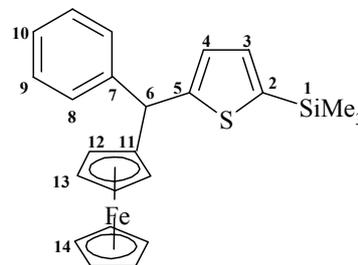
2-(Ferrocenylphenylmethyl)-5-(trimethylsilyl)thiophen (37c)

Referenzspektrum: NH 106 F1

Chromatographische Reinigung an Kieselgel, Pentan/Et₂O

20:1, hell-brauner Feststoff, Schmp. 61.5-63.1 °C;

¹H-NMR (CDCl₃, 200 MHz): δ = 0.27 (s, 9 H, 1-H), 4.01 (s, 5 H, 14-H), 4.01-4.18 (m, 4 H, 12-H, 13-H), 5.33 (br s, 1 H, 6-H), 6.77 (d, ³J = 3.3 Hz, 1 H, 4-H), 7.02 (d, ³J = 3.3 Hz, 1 H, 3-H), 7.24-7.30 (m, 5 H, 8-H, 9-H, 10-H);



¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz): δ = 0.0 (q, C-1), 47.3 (d, C-6), 67.4, 67.7, 68.1, 68.9 (4 d, C-12, C-13), 68.9 (d, C-14), 91.9 (s, C-11), 126.5, 126.6 (2 d, C-4, C-10), 128.1, 128.4 (2 d, C-8, C-9), 133.3 (d, C-3), 138.4 (s, C-5), 144.7 (s, C-7), 154.2 (s, C-2);

MS *m/z* (%) = 432, 431, 430 (M⁺, 11, 29, 100), 355, 354, 353 (M⁺-C₆H₅, 1.1, 1.7, 6.1), 275 (M⁺-C₇H₁₁SSi, 2.6), 208 (11), 121 (3.2), 73 (M⁺-C₂₁H₁₇FeS, 3.8);

C₂₄H₂₆FeSSi (430.1) Ber. C 66.97 H 6.09 S 7.45

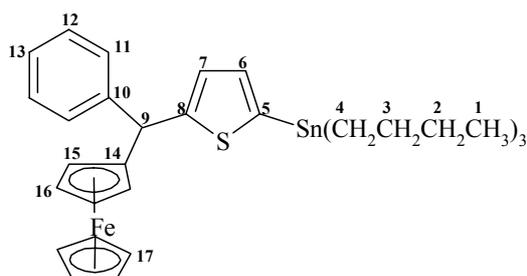
Gef. C 67.30 H 6.47 S 7.53.

2-(Ferrocenylphenylmethyl)-5-(tributylstannyl)thiophen (38c)

Referenzspektrum: NH 124 F3, (NH 116 F1)

Chromatographische Reinigung an neutralem Al₂O₃ mit Pentan, oranges Öl;

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ = 0.88 (t, ³J = 7.2 Hz, 9 H, 1-H), 1.03-1.09 (m, 6 H, 4-H), 1.26-1.38 (m, 6 H, 2-H), 1.50-1.60 (m, 6 H, 3-H), 4.02 (br s, 5 H, 17-H), 4.02-4.15 (m, 4 H, 15-H, 16-H), 5.36 (br s, 1 H, 9-H), 6.82 (br s, 1 H, 7-H), 6.95 (br s, 1 H, 6-H), 7.25 (m, 5 H, 11-H, 12-H, 13-H);



¹³C-NMR (CDCl₃, 75.5 MHz): δ = 10.8 (t, C-4), 13.7 (q, C-1), 27.2 (t, C-2), 29.0 (t, C-3), 45.2 (d, C-9), 67.3, 67.6, 68.2, 68.9 (4 d, C-15, C-16), 68.9 (d, C-17), 92.2 (s, C-14), 126.4 (d, C-13), 126.6 (d, C-7), 128.1, 128.3 (2 d, C-11, C-12), 134.6 (d, C-6), 134.7 (s, C-8), 145.1 (s, C-10), 154.1 (s, C-5);

MS m/z (%) = 653, 652, 651, 650, 649, 648, 647, 646, 645, 644 (M^+ , 6, 16, 7, 23, 35, 100, 50, 77, 36, 41), 591, 589 ($M^+ - C_4H_9$, 9, 7), 482, 480, 479, 478, 477, 476, 475, 474 ($M^+ - C_{12}H_{26}$, 13, 16, 20, 82, 37, 65, 27, 36), 360, 359, 358, 357, 356, 355 ($M^+ - C_{12}H_{26}Sn$, 7, 24, 93, 22, 10, 5), 281 ($M^+ - C_{18}H_{32}Sn$, 12), 240, 239, 238, 237, 236, 235, 234 (7, 27, 15, 31, 14, 19, 7, 6, 5, 6), 204, 203, 202 (9.5, 21, 28), 184, (17), 182 (14), 121 ($M^+ - C_{33}H_{44}FeS$, 20);

$C_{33}H_{44}FeSSn$ Ber. 648.1535 Gef. 648.1556 (HRMS).

4.2.2.4 Reaktionen des Bis-[(4-*N,N*-dimethylaminophenyl)methyl]-Kations (**26d**) mit stannylierten Furanen

Allgemeine Versuchsvorschrift: In einem ausgeheizten und mit Stickstoff gespülten 100 mL Schlenkkolben wurden 250 mg (0.73 mmol) des Bis-[(4-*N,N*-dimethylaminophenyl)methyl]-Kations (**26d**) als Tetrafluoroborat in 20 mL trockenem CH_2Cl_2 vorgelegt und mit 1.5 bis 10 Äquivalenten des Heteroarens versetzt (Tab. 4.9). Die Aufarbeitung erfolgte, wie auf S. 174 beschrieben.

Tab. 4.9 Umsetzungsprodukte der Reaktionen von Bis-[(4-*N,N*-dimethylaminophenyl)methyl]-tetrafluoroborat (**26d-BF₄**) mit den stannylierten Heteroarenen **16-18** (CH_2Cl_2).

Journal-Nr.	Nu	[Nu]/ [26d]	Reaktions-		Produkte		Verhältnisse ^a			Ausb. % ^b
			zeit	temp.	Mo	Di	27d	28d	27/28	
NH 7	16	1.5	10 d	r.t.	27d	28d	15	85	0.18	75
NH 198	16	10	5 d	r.t.	27d	28d	85	15	5.7	87 ^c
NH 194	16	3.0 ^d	13 d	r.t.	27d	28d	67	33		89 ^e
MH-I-149	17	1.4	6 d	r.t.	33d					67
NH 84	18	1.5	9 d	r.t.	27d	28d	59	41	1.44	86

Mo = Monosubstitutionsprodukt, Di = Disubstitutionsprodukt; ^a Produktverhältnisse aus den Integralverhältnissen im ¹H-NMR des Rohproduktes bestimmt; ^b Ausbeute nach Zusatz eines internen Standards (Mesitylen) aus dem ¹H-NMR-Spektrum des Rohproduktes bestimmt, s. S. 165; ^c Neutralwaschen der Reaktionslösung mit ges. $NaHCO_3$ -Lsg; ^d In Gegenwart von 3.0 Äquivalenten Protonenschwamm (DTBP); ^e Es wurde kein stannyliertes Produkt **34d** im Produktgemisch identifiziert.

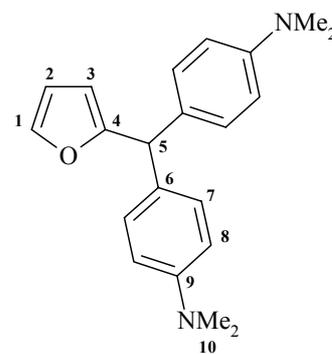
Analytische Daten**2-[(4-*N,N*-dimethylaminophenyl)methyl]-furan (27d)**

Referenzspektrum: NH 198 F1, NH 84 F1

Chromatographische Reinigung an neutralem Al₂O₃, Hexan/Essigester 10:1, oranger Feststoff;

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ = 2.90 (s, 12 H, 10-H), 5.27 (br s, 1 H, 5-H), 5.87-5.89 (m, 1 H, 3-H), 6.26-6.28 (dd, ³J = 3.1 Hz, ⁴J = 1.8 Hz, 1 H, 2-H), 6.62-6.69 (AA'BB'-System, J_{AB} = 8.9 Hz, 4 H, 8-H), 7.00-7.05 (AA'BB'-System, J_{AB} = 8.9 Hz, 4 H, 7-H), 7.33-7.34 (m, 1 H, 1-H);

¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz): δ = 40.8 (q, C-10), 49.1 (d, C-5), 107.5 (d, C-3), 109.9 (d, C-2), 112.7 (d, C-8), 129.4 (d, C-7), 130.7 (s, C-6), 141.5 (d, C-1), 149.3 (s, C-9), 158.4 (s, C-4);



Versuche das Monosubstitutionsprodukt 2-[(4-*N,N*-dimethylamino)phenyl)methyl]-furan (**27d**) aus den Produktgemischen NH 7, NH 84 sowie NH 198 sauber abzutrennen scheiterten. **27d** konnte nur in einer Mischfraktion mit 2,5-Bis-[(4-*N,N*-dimethylamino)phenyl)methyl]-furan (**28d**) erhalten werden. Ferner ist die Fraktion mit aus dem Edukt abgespaltenen Stannylresten verunreinigt.

MS *m/z* (%) = 321, 320 (M⁺, 23, 100), 291 (M⁺-CH₃N, 13), 200 (M⁺-C₈H₁₀N, 28), 134 (M⁺-C₁₂H₁₃NO, 14);

C₂₁H₂₄N₂O

Ber. 320.1888

Gef. 320.1872 (HRMS).

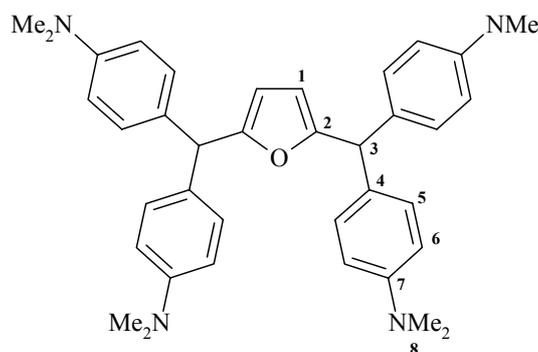
2,5-Bis-[(4-*N,N*-dimethylaminophenyl)methyl]-furan (28d)

Referenzspektrum: NH 198 F2, NH 84 F1

Chromatographische Reinigung an neutralem Al₂O₃, Hexan/Essigester 10:1, braunes Öl;

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ = 2.89 (s, 24 H, 8-H), 5.21 (s, 2 H, 3-H), 5.73 (s, 2 H, 1-H), 6.61-6.66 (AA'BB'-System, *J*_{AB} = 8.7 Hz, 8 H, 6-H), 7.00-7.05 (AA'BB'-System, *J*_{AB} = 8.7 Hz, 8 H, 5-H);

¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz): δ = 40.7 (q, C-8), 49.0 (d, C-3), 108.0 (d, C-1), 112.5 (d, C-6), 129.3 (d, C-5), 131.2 (s, C-4), 149.2 (s, C-7), 157.2 (s, C-2);



Die Fraktion ist mit aus dem Edukt abgespaltenen Stannylresten verunreinigt.

MS *m/z* (%) = 572 (M⁺, 25), 320 (M⁺-C₁₇H₂₀N₂, 100), 291 (14), 253 (72), 237 (14), 200 (33), 120 (19), 83 (93);

C₃₈H₄₄N₄O Ber. 572.3515 Gef. 572.3504 (HRMS).

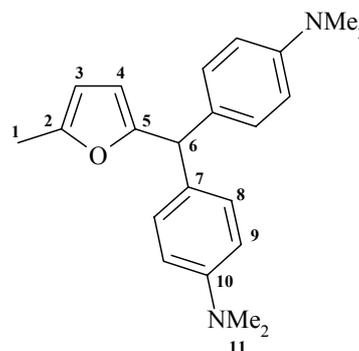
2-[(4-*N,N*-dimethylaminophenyl)methyl]-5-methyl-furan (33d)

Referenzspektrum: MH-I-149

Die bei der Reaktion abgespaltene Stannylrest trennten sich über Nacht bei 4 °C ab und konnten weitestgehend abpipetiert werden. Umkristallisation aus Pentan/CH₂Cl₂, Schmp. 107-108 °C;

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ = 2.23 (br s, 3 H, 1-H), 2.90 (s, 12 H, 11-H), 5.21 (br s, 1 H, 6-H), 5.71-5.72 (m, 1 H, 4-H), 5.82-5.85 (m, 1 H, 3-H), 6.65-6.68 (AA'BB'-System, *J*_{AB} = 8.9 Hz, 4 H, 9-H), 7.02-7.05 (AA'BB'-System, *J*_{AB} = 8.9 Hz, 4 H, 8-H);

¹³C-NMR (CDCl₃, 75.5 MHz): δ = 13.7 (q, C-1), 40.7 (q, C-11), 49.1 (d, C-6), 105.8 (d, C-3), 108.3 (d, C-4), 112.6



(d, C-9), 129.3 (d, C-8), 131.0 (s, C-7), 149.2, 150.9 (2 s, C-2, C-5), 156.5 (s, C-10);
 MS m/z (%) = 334 (M^+ , 100), 291 ($M^+ - C_2H_5N$, 42), 214 ($M^+ - C_8H_{10}N$, 40), 198 ($M^+ - C_9H_{14}N$, 14);

$C_{22}H_{26}N_2O$

Ber. 334.2045

Gef. 334.2046 (HRMS).

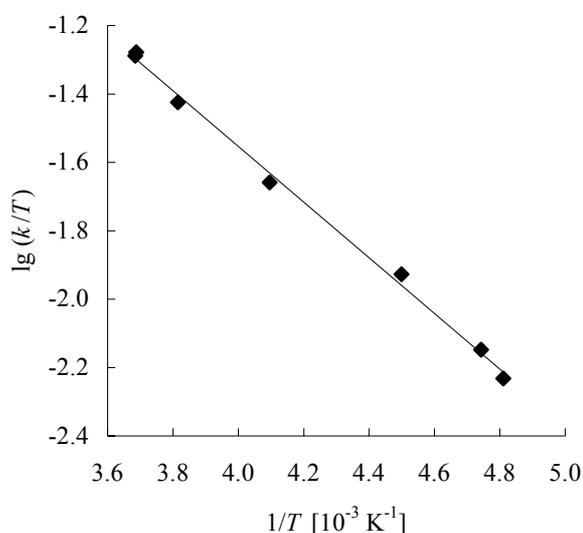
4.2.3 Kinetische Untersuchungen

Tab. 4.10 Reaktion von 2-(Trimethylsilyl)furan (**7**) mit Bis-[(4-methoxyphenyl)-methyl]-triflat (**26a-OTf**) (CH_2Cl_2 , $\lambda = 490$ nm).

Nr.	T/°C	[26a] ₀ / mol L ⁻¹	[7] ₀ / mol L ⁻¹	[TMSOTf] ₀ / mol L ⁻¹	U/ %	k/ L mol ⁻¹ s ⁻¹
MH280599.2	-1.8	1.27×10^{-4}	1.67×10^{-3}	5.84×10^{-3}	84	1.40×10^1
MH280499.1	-2.0	1.29×10^{-4}	2.71×10^{-2}	4.77×10^{-3}	71	1.43×10^1
MH290499.1	-11.0	9.49×10^{-5}	2.08×10^{-2}	4.87×10^{-3}	43	9.87
MH020799.2	-29.0	1.43×10^{-4}	4.41×10^{-3}	3.34×10^{-3}	48	5.35
MH220699.3	-50.9	8.10×10^{-5}	4.78×10^{-3}	3.10×10^{-3}	56	2.63
MH220699.0	-62.3	7.81×10^{-5}	4.29×10^{-3}	2.79×10^{-3}	63	1.50
MH220699.2	-65.3	9.97×10^{-5}	7.84×10^{-3}	3.81×10^{-3}	94	1.22

Variation der Nucleophilkonzentration um Faktor 4.7 über die Aktivierung;

$$k_{(20^\circ C)} = (2.46 \pm 0.1) \times 10^1 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$



Eyring-Parameter:

$$\Delta H^\ddagger = (15.576 \pm 0.411) \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta S^\ddagger = (-164.997 \pm 1.731) \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

Korrelationskoeffizient: -0.9983

Arrhenius-Parameter:

$$E_A = (17.549 \pm 0.416) \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\lg A = 4.514 \pm 0.092$$

Korrelationskoeffizient: -0.9986

Tab. 4.11 Reaktion von 2-(Trimethylsilyl)furan (**7**) mit Bis-[(4-methoxyphenyl)-methyl]-triflat (**26a-OTf**) in Gegenwart von Protonenschwamm (CH₂Cl₂, λ = 490 nm).

Nr.	T/°C	[26a] ₀ / mol L ⁻¹	[7] ₀ / mol L ⁻¹	[TMSOTf] ₀ / mol L ⁻¹	U/ %	k/ L mol ⁻¹ s ⁻¹
MH240320.0	-60.6	4.76 × 10 ⁻⁵	8.89 × 10 ⁻³	5.60 × 10 ⁻³	84	2.26 ^a
MH240320.2	-51.6	4.76 × 10 ⁻⁵	5.91 × 10 ⁻³	5.95 × 10 ⁻³	61	3.89 ^b

a in Gegenwart von 1.02 × 10⁻² mol L⁻¹ DTBP; *b* in Gegenwart von 6.85 × 10⁻³ mol L⁻¹ DTBP.

Tab. 4.12 Reaktion von 2-(Trimethylsilyl)furan (**7**) mit Bis-[(2,3-dihydrobenzo-*b*]furan-5-yl)methyl]-triflat (**26b-OTf**) (CH₂Cl₂, λ = 470 nm).

Nr.	T/°C	[26b] ₀ / mol L ⁻¹	[7] ₀ / mol L ⁻¹	[TMSOTf] ₀ / mol L ⁻¹	U/ %	k/ L mol ⁻¹ s ⁻¹
MH150699.1	20.0	1.54 × 10 ⁻⁴	1.81 × 10 ⁻³	1.08 × 10 ⁻³	82	2.24
MH150699.0	20.0	1.66 × 10 ⁻⁴	3.93 × 10 ⁻³	1.17 × 10 ⁻³	75	2.29
MH150699.3	20.0	1.85 × 10 ⁻⁴	1.31 × 10 ⁻³	1.30 × 10 ⁻³	86	2.38

Variation der Nucleophilkonzentration um Faktor 3.0 über die Aktivierung;

$$k_{(20^{\circ}\text{C})} = (2.30 \pm 0.06) \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Tab. 4.13 Reaktion von 2-(Trimethylsilyl)furan (**7**) mit Ferrocenylphenylmethyl-triflat (**26c-OTf**) (CH₂Cl₂, λ = 470 nm).

Nr.	T/°C	[26c] ₀ / mol L ⁻¹	[7] ₀ / mol L ⁻¹	[TMSOTf] ₀ / mol L ⁻¹	U/ %	k/ L mol ⁻¹ s ⁻¹
MH050599.0	20.0	4.23 × 10 ⁻⁴	3.83 × 10 ⁻³	4.76 × 10 ⁻³	84	3.10 × 10 ⁻¹
MH040599.4	19.8	4.32 × 10 ⁻⁴	1.18 × 10 ⁻²	4.86 × 10 ⁻³	84	3.00 × 10 ⁻¹
MH040599.1	19.8	5.05 × 10 ⁻⁴	4.78 × 10 ⁻³	4.26 × 10 ⁻³	87	2.84 × 10 ⁻¹
HR060599.1	19.8	3.86 × 10 ⁻⁴	5.19 × 10 ⁻³	4.22 × 10 ⁻³	62	2.81 × 10 ⁻¹

Variation der Nucleophilkonzentration um Faktor 3.1;

$$k_{(20^{\circ}\text{C})} = (2.93 \pm 0.1) \times 10^1 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Tab. 4.14 Reaktion von 2-(Triethylsilyl)furan (**8**) mit Bis-[(2,3-dihydrobenzo[*b*]furan-5-yl)methyl]-triflat (**26b-OTf**) (CH₂Cl₂, λ = 470 nm).

Nr.	T/°C	[26b] ₀ / mol L ⁻¹	[8] ₀ / mol L ⁻¹	[TMSOTf] ₀ / mol L ⁻¹	U/ %	k/ L mol ⁻¹ s ⁻¹
MH130120.0	20.3	3.54 × 10 ⁻⁵	3.28 × 10 ⁻³	9.30 × 10 ⁻⁴	56	7.13
MH130120.2	20.3	3.21 × 10 ⁻⁵	1.86 × 10 ⁻³	1.05 × 10 ⁻³	83	7.13
MH130120.1	20.3	3.54 × 10 ⁻⁵	6.15 × 10 ⁻³	1.17 × 10 ⁻³	68	7.58

Variation der Nucleophilkonzentration um Faktor 3.3;

$$k_{(20^{\circ}\text{C})} = (7.28 \pm 0.26) \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Tab. 4.15 Reaktion von 2-(Triethylsilyl)furan (**8**) mit Ferrocenylphenylmethyl-triflat (**26c-OTf**) (CH₂Cl₂, λ = 470 nm).

Nr.	T/°C	[26c] ₀ / mol L ⁻¹	[8] ₀ / mol L ⁻¹	[TMSOTf] ₀ / mol L ⁻¹	U/ %	k/ L mol ⁻¹ s ⁻¹
MH120190.2	20.4	2.04 × 10 ⁻⁴	3.62 × 10 ⁻³	1.58 × 10 ⁻⁴	65	3.44 × 10 ⁻¹
MH120190.3	20.4	2.59 × 10 ⁻⁴	8.01 × 10 ⁻³	9.17 × 10 ⁻⁴	60	3.31 × 10 ⁻¹
MH120190.7	20.4	2.87 × 10 ⁻⁴	1.07 × 10 ⁻²	1.01 × 10 ⁻³	71	3.20 × 10 ⁻¹

Variation der Nucleophilkonzentration um Faktor 3.0;

$$k_{(20^{\circ}\text{C})} = (3.31 \pm 0.12) \times 10^{-1} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Tab. 4.16 Reaktion von 2-(Tributylsilyl)furan (**9**) mit Bis-[(2,3-dihydrobenzo[*b*]furan-5-yl)methyl]-triflat (**26b-OTf**) (CH₂Cl₂, λ = 490 nm).

Nr.	T/°C	[26b] ₀ / mol L ⁻¹	[9] ₀ / mol L ⁻¹	[TMSOTf] ₀ / mol L ⁻¹	U/ %	k/ L mol ⁻¹ s ⁻¹
MH140120.2	20.3	2.66 × 10 ⁻⁴	3.69 × 10 ⁻³	8.75 × 10 ⁻³	86	9.47
MH140120.3	20.3	3.18 × 10 ⁻⁴	6.19 × 10 ⁻³	1.05 × 10 ⁻³	82	9.66
MH140120.4	20.3	2.70 × 10 ⁻⁴	2.82 × 10 ⁻³	8.89 × 10 ⁻³	87	9.14

Variation der Nucleophilkonzentration um Faktor 2.2;

$$k_{(20^{\circ}\text{C})} = (9.42 \pm 0.26) \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Tab. 4.17 Reaktion von 2-(Tributylsilyl)furan (**9**) mit Ferrocenylphenylmethyl-triflat (**26c-OTf**) (CH₂Cl₂, λ = 470 nm).

Nr.	T/°C	[26c] ₀ / mol L ⁻¹	[9] ₀ / mol L ⁻¹	[TMSOTf] ₀ / mol L ⁻¹	U/ %	k/ L mol ⁻¹ s ⁻¹
MH140120.6	20.3	1.99 × 10 ⁻⁴	1.33 × 10 ⁻³	1.05 × 10 ⁻³	72	5.09 × 10 ⁻¹
MH140120.7	20.3	2.27 × 10 ⁻⁴	6.11 × 10 ⁻³	9.64 × 10 ⁻⁴	56	4.99 × 10 ⁻¹
MH290320.4	20.0	2.63 × 10 ⁻⁴	5.84 × 10 ⁻³	9.38 × 10 ⁻³	76	5.50 × 10 ^{-1a}

a Reaktion wurde in Gegenwart von 9.61 × 10⁻⁴ mol L⁻¹ DTBP durchgeführt, da eine deutliche Abweichung von der Geschwindigkeitskonstanten der Reaktionen, die in Abwesenheit des Protonenschwamms durchgeführt wurden, auftrat, wurde der Wert nicht zur Mittelwertberechnung herangezogen;

Variation der Nucleophil-konzentration um Faktor 4.6;

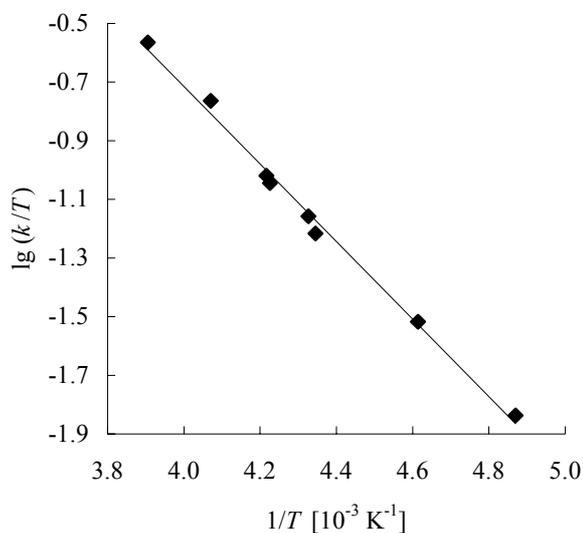
$$k_{(20^{\circ}\text{C})} = (5.03 \pm 0.27) \times 10^{-1} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Tab. 4.18 Reaktion von 2-Methyl-5-(trimethylsilyl)furan (**11**) mit Bis-[(2,3-dihydrobenzo[*b*]furan-5-yl)methyl]-triflat (**26b-OTf**) (CH₂Cl₂, λ = 470 nm).

Nr.	T/°C	[26b] ₀ / mol L ⁻¹	[11] ₀ / mol L ⁻¹	[TMSOTf] ₀ / mol L ⁻¹	U/ %	k/ L mol ⁻¹ s ⁻¹
MH300198.2	-17.1	1.80 × 10 ⁻⁴	2.91 × 10 ⁻³	5.70 × 10 ⁻⁴	84	6.98 × 10 ¹
MH300198.1	-27.5	2.36 × 10 ⁻⁴	3.81 × 10 ⁻³	1.24 × 10 ⁻³	86	4.23 × 10 ¹
MH290198.0	-36.0	2.15 × 10 ⁻⁴	3.46 × 10 ⁻³	2.20 × 10 ⁻³	47	2.27 × 10 ¹
MH290198.1	-36.5	1.94 × 10 ⁻⁴	4.67 × 10 ⁻³	1.98 × 10 ⁻³	90	2.14 × 10 ¹
MH160220.0	-42.0	1.09 × 10 ⁻⁴	6.88 × 10 ⁻³	1.18 × 10 ⁻³	83	1.61 × 10 ¹
MH200120.0	-43.0	4.12 × 10 ⁻⁴	9.73 × 10 ⁻³	9.02 × 10 ⁻⁴	40	1.40 × 10 ¹
MH310198.1	-56.4	1.61 × 10 ⁻⁴	4.87 × 10 ⁻³	7.22 × 10 ⁻⁴	72	6.58
MH270198.2	-67.8	1.98 × 10 ⁻⁴	3.42 × 10 ⁻³	9.58 × 10 ⁻⁴	57	2.99

Variation der Nucleophilkonzentration um Faktor 3.3 über die Aktivierung;

$$k_{(20^{\circ}\text{C})} = 3.38 \times 10^2 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$



Eyring-Parameter:

$$\Delta H^{\ddagger} = (25.302 \pm 0.814) \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta S^{\ddagger} = (-110.151 \pm 3.525) \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

Korrelationskoeffizient: -0.9969

Arrhenius-Parameter:

$$E_A = (27.198 \pm 0.835) \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\lg A = 7.365 \pm 0.189$$

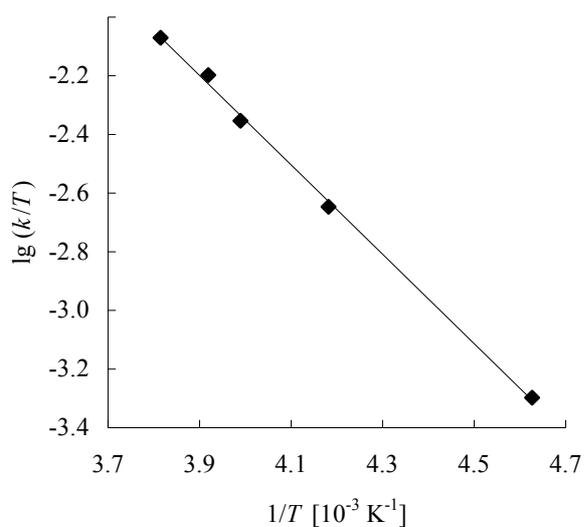
Korrelationskoeffizient: -0.9971

Tab. 4.19 Reaktion von 2-Methyl-5-(trimethylsilyl)furan (**11**) mit Ferrocenyl-phenyl-methyl-triflat (**26c-OTf**) (CH_2Cl_2 , $\lambda = 470 \text{ nm}$).

Nr.	T/°C	[26c] ₀ / mol L ⁻¹	[11] ₀ / mol L ⁻¹	[TMSOTf] ₀ / mol L ⁻¹	U/ %	k/ L mol ⁻¹ s ⁻¹
MH190120.2	-11.0	2.77×10^{-4}	4.23×10^{-3}	9.78×10^{-4}	90	2.23
MH120799.1	-18.0	3.33×10^{-4}	3.67×10^{-3}	4.02×10^{-3}	72	1.62
MH021299.0	-22.5	1.91×10^{-4}	4.30×10^{-3}	4.72×10^{-3}	78	1.11
MH190120.3	-34.0	2.60×10^{-4}	1.98×10^{-3}	9.18×10^{-4}	77	5.39×10^{-1}
HR120799.0	-57.0	3.30×10^{-4}	1.21×10^{-2}	3.99×10^{-3}	53	1.09×10^{-1}

Variation der Nucleophilkonzentration um Faktor 6.1 über die Aktivierung;

$$k_{(20^\circ\text{C})} = 1.03 \times 10^1 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$



Eyring-Parameter:

$$\Delta H^\ddagger = (29.235 \pm 0.734) \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta S^\ddagger = (-125.656 \pm 3.023) \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

Korrelationskoeffizient: -0.9991

Arrhenius-Parameter:

$$E_A = (31.202 \pm 0.750) \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\lg A = 6.566 \pm 0.161$$

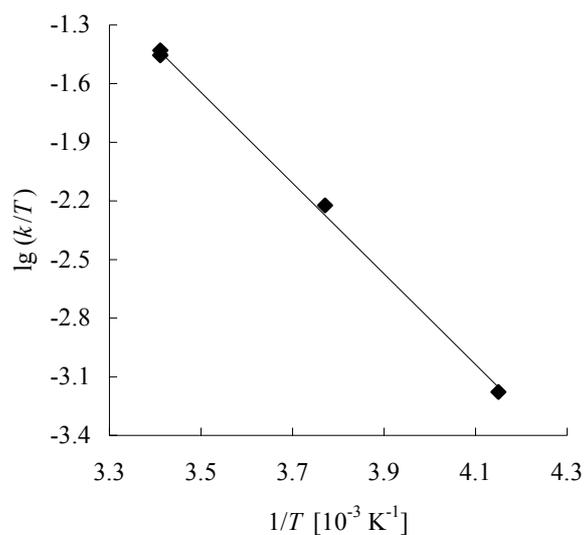
Korrelationskoeffizient: -0.9991

Tab. 4.20 Reaktion von 2-Methyl-5-(triethylsilyl)furan (**12**) mit Ferrocenylphenyl-methyl-triflat (**26c-OTf**) (CH₂Cl₂, λ = 470 nm).

Nr.	T/°C	[26c] ₀ / mol L ⁻¹	[12] ₀ / mol L ⁻¹	[TMSOTf] ₀ / mol L ⁻¹	U/ %	k/ L mol ⁻¹ s ⁻¹
MH180220.2	20.0	1.52 × 10 ⁻⁴	3.55 × 10 ⁻³	8.21 × 10 ⁻⁴	78	1.09 × 10 ¹
MH040220.1	20.0	2.07 × 10 ⁻⁴	3.23 × 10 ⁻³	1.07 × 10 ⁻³	76	1.03 × 10 ¹
MH100220.2	20.0	1.58 × 10 ⁻⁴	2.80 × 10 ⁻³	8.51 × 10 ⁻⁴	65	1.03 × 10 ¹
MH030220.2	-8.0	2.37 × 10 ⁻⁴	4.51 × 10 ⁻³	9.79 × 10 ⁻⁴	60	1.59
MH030220.0	-32.2	3.05 × 10 ⁻⁴	9.64 × 10 ⁻³	1.05 × 10 ⁻³	89	1.60 × 10 ⁻¹

Variation der Nucleophilkonzentration um Faktor 3.4 über die Aktivierung;

$$k_{(20^{\circ}\text{C})} = 1.06 \times 10^1 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$



Eyring-Parameter:

$$\Delta H^{\ddagger} = (44.319 \pm 1.024) \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta S^{\ddagger} = (-73.933 \pm 3.731) \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

Korrelationskoeffizient: -0.9992

Arrhenius-Parameter:

$$E_A = (46.537 \pm 0.995) \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\lg A = 9.320 \pm 0.189$$

Korrelationskoeffizient: -0.9993

Tab. 4.21 Reaktion von 2,5-Bis(trimethylsilyl)furan (**15**) mit Bis-[(2,3-dihydrobenzo[*b*]furan-5-yl)methyl]-triflat (**26b-OTf**) (CH₂Cl₂, λ = 470 nm).

Nr.	T/°C	[26b] ₀ / mol L ⁻¹	[15] ₀ / mol L ⁻¹	[TMSOTf] ₀ / mol L ⁻¹	U/ %	k/ L mol ⁻¹ s ⁻¹
MH290320.6	20.0	1.77 × 10 ⁻⁴	1.86 × 10 ⁻³	9.48 × 10 ⁻⁴	63	4.67
MH180120.3	20.0	2.68 × 10 ⁻⁴	7.19 × 10 ⁻³	8.79 × 10 ⁻⁴	72	4.60
MH180120.1	20.0	3.58 × 10 ⁻⁴	4.12 × 10 ⁻³	1.18 × 10 ⁻³	97	4.66

Variation der Nucleophilkonzentration um Faktor 3.9;

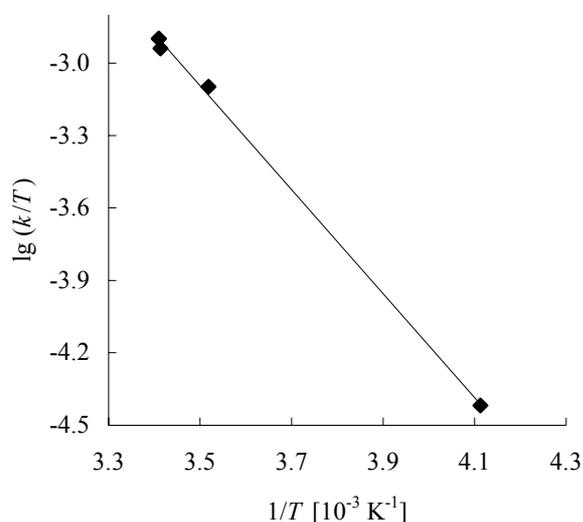
$$k_{(20^{\circ}\text{C})} = (4.64 \pm 0.03) \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Tab. 4.22 Reaktion von 2,5-Bis(trimethylsilyl)furan (**15**) mit Ferrocenylphenylmethyltriflat (**26c-OTf**) (CH₂Cl₂, λ = 470 nm).

Nr.	T/°C	[26c] ₀ / mol L ⁻¹	[15] ₀ / mol L ⁻¹	[TMSOTf] ₀ / mol L ⁻¹	U/ %	k/ L mol ⁻¹ s ⁻¹
MH170120.1	19.8	2.58 × 10 ⁻⁴	5.02 × 10 ⁻³	1.09 × 10 ⁻³	88	3.37 × 10 ⁻¹
MH170120.5	20.1	2.26 × 10 ⁻⁴	1.58 × 10 ⁻³	1.15 × 10 ⁻³	63	3.71 × 10 ⁻¹
MH170120.2	20.1	2.17 × 10 ⁻⁴	3.17 × 10 ⁻³	9.20 × 10 ⁻⁴	88	3.70 × 10 ⁻¹
HR091299.2	11.1	2.60 × 10 ⁻⁴	4.52 × 10 ⁻³	1.18 × 10 ⁻³	79	2.27 × 10 ⁻¹
MH021299.2	-30.0	3.00 × 10 ⁻⁴	5.22 × 10 ⁻³	5.50 × 10 ⁻³	86	9.28 × 10 ⁻³

Variation der Nucleophilkonzentration um Faktor 3.2 über die Aktivierung;

$$k_{(20^{\circ}\text{C})} = 3.66 \times 10^{-1} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Eyring-Parameter:

$$\Delta H^{\ddagger} = (41.243 \pm 0.854) \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta S^{\ddagger} = (-112.449 \pm 3.059) \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

Korrelationskoeffizient: -0.9994

Arrhenius-Parameter:

$$E_A = (43.456 \pm 0.840) \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\lg A = 7.308 \pm 0.157$$

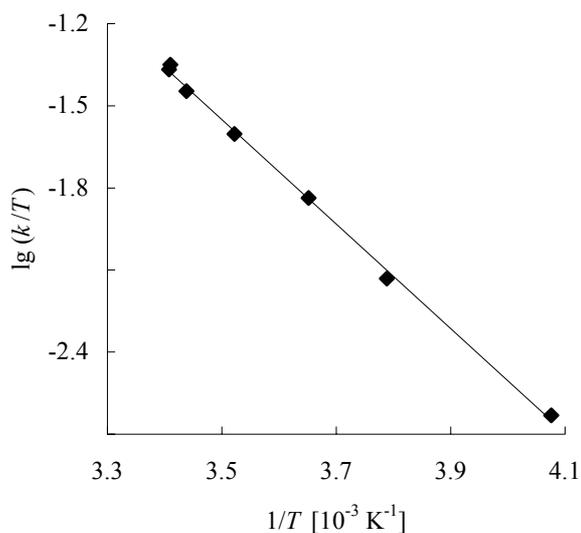
Korrelationskoeffizient: -0.9994

Tab. 4.23 Reaktion von 2-(Tributylstannyl)furan (**16**) mit Ferrocenylphenylmethyltriflat (**26c-OTf**) (CH_2Cl_2 , $\lambda = 470 \text{ nm}$).

Nr.	T/°C	[26c] ₀ / mol L ⁻¹	[16] ₀ / mol L ⁻¹	[TMSOTf] ₀ / mol L ⁻¹	U/ %	k/ L mol ⁻¹ s ⁻¹
MH070199.4	20.3	3.16×10^{-4}	5.89×10^{-3}	3.24×10^{-4}	84	1.26×10^1
MH070199.3	20.1	4.18×10^{-4}	3.89×10^{-3}	4.15×10^{-4}	87	1.31×10^1
MH070199.1	17.7	2.11×10^{-4}	1.97×10^{-3}	2.77×10^{-3}	89	1.04×10^1
MH080199.3	10.8	3.15×10^{-4}	5.54×10^{-3}	3.79×10^{-4}	92	7.08
MH080199.4	0.7	3.36×10^{-4}	7.89×10^{-3}	4.05×10^{-4}	90	3.99
MH080199.1	-9.2	3.16×10^{-4}	7.32×10^{-3}	3.76×10^{-4}	88	1.95
MH080199.2	-27.8	2.48×10^{-4}	8.70×10^{-3}	2.98×10^{-4}	83	5.74×10^{-1}

Variation der Nucleophilkonzentration um Faktor 3.0 über die Aktivierung;

$$k_{(20^\circ\text{C})} = 12.2 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Eyring-Parameter:

$$\Delta H^\ddagger = (36.556 \pm 0.697) \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta S^\ddagger = (-99.313 \pm 2.524) \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

Korrelationskoeffizient: -0.9991

Arrhenius-Parameter:

$$E_A = (38.795 \pm 0.715) \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\lg A = 7.998 \pm 0.135$$

Korrelationskoeffizient: -0.9992

Tab. 4.24 Reaktion von 2-(Tributylstannyl)furan (**16**) mit Bis-[(4-*N,N*-dimethylaminophenyl)methyl]-tetrafluorborat (**26d-BF₄**) (CH₂Cl₂, λ = 640 nm).

Nr.	T/°C	[26d] ₀ / mol L ⁻¹	[16] ₀ / mol L ⁻¹	U/ %	<i>k</i> / L mol ⁻¹ s ⁻¹
MH230199.0	20.0	6.69 × 10 ⁻⁵	3.70 × 10 ⁻²	50	2.37 × 10 ⁻⁴
MH130199.0	20.0	3.77 × 10 ⁻⁵	3.13 × 10 ⁻²	38	2.42 × 10 ⁻⁴
MH120199.6	20.0	1.81 × 10 ⁻⁴	2.72 × 10 ⁻²	4.4*	2.40 × 10 ⁻⁴

* Geringer Umsatz bedingt durch einen Apparatefehler. Variation der Nucleophilkonzentration um Faktor 1.4;

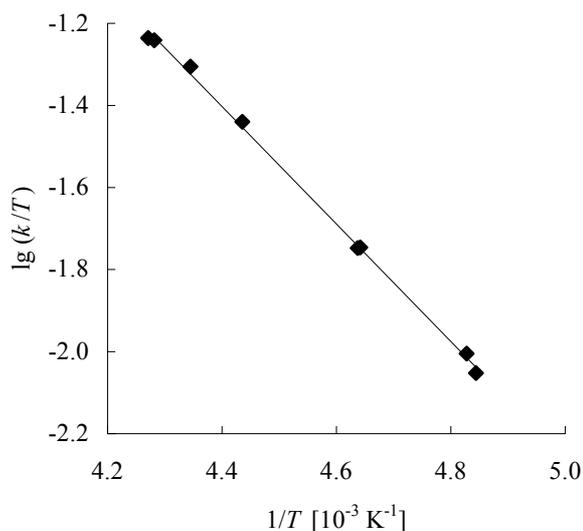
$$k_{(20^{\circ}\text{C})} = (2.39 \pm 0.03) \times 10^{-4} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Tab. 4.25 Reaktion von 2-Methyl-5-(tributylstannyl)furan (**17**) mit Ferrocenyl-phenylmethyl-triflat (**26c-OTf**) (CH₂Cl₂, λ = 470 nm).

Nr.	T/°C	[26c] ₀ / mol L ⁻¹	[17] ₀ / mol L ⁻¹	[TMSOTf] ₀ / mol L ⁻¹	U/ %	<i>k</i> / L mol ⁻¹ s ⁻¹
MH040299.1	-39.0	3.14 × 10 ⁻⁴	2.17 × 10 ⁻³	4.01 × 10 ⁻⁴	55	1.36 × 10 ¹
MH090299.3	-39.6	3.16 × 10 ⁻⁴	1.47 × 10 ⁻³	4.33 × 10 ⁻⁴	47	1.34 × 10 ¹
MH090299.2	-43.0	3.02 × 10 ⁻⁴	2.80 × 10 ⁻³	4.13 × 10 ⁻⁴	54	1.14 × 10 ¹
MH040299.0	-47.7	2.85 × 10 ⁻⁴	3.28 × 10 ⁻³	3.63 × 10 ⁻⁴	64	8.19
MH020299.0	-57.5	3.24 × 10 ⁻⁴	3.16 × 10 ⁻³	3.31 × 10 ⁻⁴	50	3.86
MH030299.0	-57.7	3.67 × 10 ⁻⁴	4.47 × 10 ⁻³	4.68 × 10 ⁻⁴	61	3.87
MH030299.1	-66.0	2.49 × 10 ⁻⁴	1.82 × 10 ⁻³	3.18 × 10 ⁻⁴	51	2.05
MH010299.2	-66.7	3.22 × 10 ⁻⁴	7.85 × 10 ⁻³	3.28 × 10 ⁻⁴	57	1.83

Variation der Nucleophilkonzentration um Faktor 4.3;

$$k_{(20^{\circ}\text{C})} = 2.98 \times 10^2 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Eyring-Parameter:

$$\Delta H^\ddagger = (27.334 \pm 0.463) \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta S^\ddagger = (-104.179 \pm 2.102) \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

Korrelationskoeffizient: -0.9991

Arrhenius-Parameter:

$$E_A = (29.162 \pm 0.457) \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\lg A = 7.655 \pm 0.108$$

Korrelationskoeffizient: -0.9993

Tab. 4.26 Reaktion von 2-Methyl-5-(tributylstannyl)furan (**17**) mit Bis-[(4-*N,N*-dimethylaminophenyl)methyl]-tetrafluoroborat (**26d-BF₄**) (CH₂Cl₂).

Nr.	T/°C	[26d] ₀ / mol L ⁻¹	[17] ₀ / mol L ⁻¹	U/ %	K/ L mol ⁻¹ s ⁻¹
HR010299.2	19.9	3.96 × 10 ⁻⁴	7.30 × 10 ⁻³	98	4.24 × 10 ⁻²
MH250199.3	20.0	3.93 × 10 ⁻⁴	5.50 × 10 ⁻³	95	4.41 × 10 ⁻²
HR010299.1	19.7	3.70 × 10 ⁻⁴	4.08 × 10 ⁻³	98	4.82 × 10 ⁻²
HR010299.3	20.2	2.75 × 10 ⁻⁴	7.59 × 10 ⁻³	92	4.36 × 10 ⁻²

Variation der Nucleophilkonzentration um Faktor 1.9;

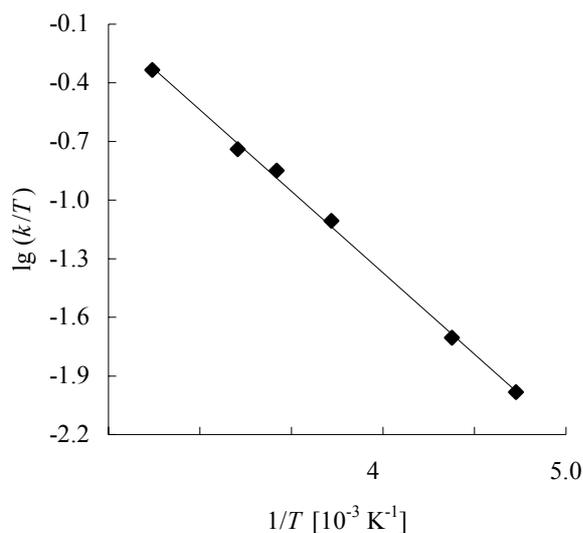
$$k_{(20^\circ\text{C})} = (4.46 \pm 0.25) \times 10^{-2} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Tab. 4.27 Reaktion von 2,5-Bis(tributylstannyl)furan (**18**) mit Ferrocenylphenylmethyl-triflat (**26c-OTf**) (CH_2Cl_2 , $\lambda = 470 \text{ nm}$).

Nr.	T/°C	[26c] ₀ / mol L ⁻¹	[18] ₀ / mol L ⁻¹	[TMSOTf] ₀ / mol L ⁻¹	U/ %	k/ L mol ⁻¹ s ⁻¹
MH100799.0	1.30	3.69×10^{-4}	2.24×10^{-3}	1.87×10^{-3}	50	1.27×10^2
MH100799.3	-18.3	2.38×10^{-4}	4.52×10^{-4}	1.80×10^{-4}	92	4.65×10^1
MH100799.1	-26.3	2.49×10^{-4}	9.47×10^{-4}	6.98×10^{-4}	83	3.50×10^1
MH100799.2	-36.8	3.19×10^{-4}	1.46×10^{-3}	1.14×10^{-3}	42	1.85×10^1
HR100799.1	-57.0	3.43×10^{-4}	1.30×10^{-3}	9.61×10^{-4}	75	4.27
HR100799.0	-66.4	3.74×10^{-4}	2.56×10^{-3}	2.19×10^{-3}	97	2.15

Variation der Nucleophilkonzentration um Faktor 5.7 über die Aktivierung;

$$k_{(20^\circ\text{C})} = 2.94 \times 10^2 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$



Eyring-Parameter:

$$\Delta H^\ddagger = (26.588 \pm 0.576) \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta S^\ddagger = (-106.842 \pm 2.439) \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

Korrelationskoeffizient: -0.9991

Arrhenius-Parameter:

$$E_A = (28.550 \pm 0.554) \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\lg A = 7.548 \pm 0.123$$

Korrelationskoeffizient: -0.9992

Tab. 4.28 Reaktion von 2,5-Bis(tributylstannyl)furan (**18**) mit Bis-[(4-*N,N*-dimethylaminophenylmethyl)]-tetrafluorborat (**26d-BF₄**) (CH₂Cl₂, λ = 640nm).

Nr.	T/°C	[26d] ₀ / mol L ⁻¹	[18] ₀ / mol L ⁻¹	U/ %	k/ L mol ⁻¹ s ⁻¹
HR100799.2	20.0	3.57 × 10 ⁻⁵	2.07 × 10 ⁻³	88	3.96 × 10 ⁻²
MH100799.4	20.0	2.40 × 10 ⁻⁵	9.32 × 10 ⁻⁴	60	3.91 × 10 ⁻²
MH100799.5	20.0	1.78 × 10 ⁻⁵	6.21 × 10 ⁻⁴	58	4.07 × 10 ⁻²

Variation der Nucleophilkonzentration um Faktor 3.3;

$$k_{(20^{\circ}\text{C})} = (3.98 \pm 0.08) \times 10^{-2} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Tab. 4.29 Reaktion von 2-(Trimethylsilyl)thiophen (**19**) mit Bis-[(4-methoxyphenyl)methyl]-triflat (**26a-OTf**) (CH₂Cl₂, λ = 490 nm).

Nr.	T/°C	[26a] ₀ / mol L ⁻¹	[19] ₀ / mol L ⁻¹	[TMSOTf] ₀ / mol L ⁻¹	U/ %	k/ L mol ⁻¹ s ⁻¹
MH250599.1	20.0	8.61 × 10 ⁻⁵	1.43 × 10 ⁻³	1.19 × 10 ⁻³	57	1.54 × 10 ⁻¹
MH250599.0	20.0	8.31 × 10 ⁻⁵	2.57 × 10 ⁻³	1.14 × 10 ⁻³	87	1.56 × 10 ⁻¹
MH260599.0	20.0	8.89 × 10 ⁻⁵	8.64 × 10 ⁻⁴	1.22 × 10 ⁻³	59	1.65 × 10 ⁻¹

Variation der Nucleophilkonzentration um Faktor 3.0;

$$k_{(20^{\circ}\text{C})} = (1.58 \pm 0.06) \times 10^{-1} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Tab. 4.30 Reaktionen von 2-(Trimethylsilyl)thiophen (**19**) mit Bis-[(2,3-dihydrobenzo[*b*]furan-5-yl)methyl]-triflat (**26b-OTf**) (CH₂Cl₂, λ = 470 nm).

Nr.	T/°C	[26b] ₀ / mol L ⁻¹	[19] ₀ / mol L ⁻¹	[TMSOTf] ₀ / mol L ⁻¹	U/ %	k/ L mol ⁻¹ s ⁻¹
HR140699.0	20.4	1.63 × 10 ⁻⁴	1.23 × 10 ⁻²	1.15 × 10 ⁻³	69	2.74 × 10 ⁻²
MH100699.0	20.0	1.75 × 10 ⁻⁴	6.41 × 10 ⁻³	1.21 × 10 ⁻³	96	2.81 × 10 ⁻²
MH140699.0	20.0	1.97 × 10 ⁻⁴	1.71 × 10 ⁻²	1.34 × 10 ⁻³	96	3.07 × 10 ⁻²

Variation der Nucleophilkonzentration um Faktor 2.7;

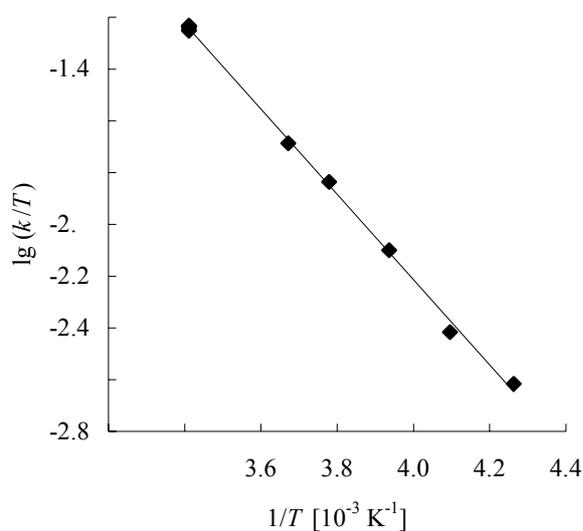
$$k_{(20^{\circ}\text{C})} = (2.87 \pm 0.17) \times 10^{-2} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Tab. 4.31 Reaktion von 2-Methyl-5-(trimethylsilyl)thiophen (**20**) mit Bis-[(4-methoxyphenyl)methyl]-triflat (**26a-OTf**) (CH_2Cl_2 , $\lambda = 490 \text{ nm}$).

Nr.	T/°C	[26a] ₀ / mol L ⁻¹	[20] ₀ / mol L ⁻¹	[TMSOTf] ₀ / mol L ⁻¹	U/ %	k/ L mol ⁻¹ s ⁻¹
MH-I-60	20.0	1.18×10^{-4}	1.08×10^{-3}	8.53×10^{-3}	91	1.71×10^{1a}
MH-88c	20.0	3.59×10^{-5}	5.91×10^{-4}	8.82×10^{-3}	90	$1.64 \times 10^{1a,b}$
MH210198.1	20.0	6.42×10^{-5}	1.97×10^{-3}	1.02×10^{-2}	90	1.65×10^1
MH210198.2	20.0	7.28×10^{-5}	2.07×10^{-3}	1.07×10^{-2}	93	1.69×10^1
MH210198.0	20.0	1.02×10^{-4}	2.34×10^{-3}	1.22×10^{-2}	77	1.72×10^1
MH160198.3	-0.8	5.55×10^{-5}	2.06×10^{-3}	5.14×10^{-3}	88	5.60
MH160198.2	-8.5	2.12×10^{-5}	9.71×10^{-4}	4.84×10^{-3}	60	3.86
MH160198.1	-19.1	4.80×10^{-5}	8.78×10^{-3}	4.32×10^{-3}	77	2.02
MH160198.0	-29.0	4.84×10^{-5}	1.12×10^{-3}	4.31×10^{-3}	86	9.38×10^{-1}
MH200198.0	-38.6	7.10×10^{-5}	6.50×10^{-4}	6.18×10^{-3}	90	5.68×10^{-1}

a Messung am J&M; *b* in Gegenwart von $1.55 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ TEBA;

$$k_{(20^\circ\text{C})} = 1.66 \times 10^1 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$



Eyring-Parameter:

$$\Delta H^\ddagger = (31.497 \pm 0.426) \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta S^\ddagger = (-113.939 \pm 1.572) \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

Korrelationskoeffizient: -0.9993

Arrhenius-Parameter:

$$E_A = (33.704 \pm 0.433) \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\lg A = 7.229 \pm 0.083$$

Korrelationskoeffizient: -0.9993

Tab. 4.32 Reaktion von 2-Methyl-5-(dimethyl-*tert*-butylsilyl)thiophen (**21**) mit Bis-[(4-methoxyphenyl)methyl]-triflat (**26a-OTf**) (CH₂Cl₂, λ = 490 nm).

Nr.	T/°C	[26a] ₀ / mol L ⁻¹	[21] ₀ / mol L ⁻¹	[TMSOTf] ₀ / mol L ⁻¹	U/ %	k/ L mol ⁻¹ s ⁻¹
MH110398.3	1.4	1.23 × 10 ⁻⁴	8.55 × 10 ⁻⁴	8.48 × 10 ⁻⁴	79	5.39

Tab. 4.33 Reaktion von 2,5-Bis(trimethylsilyl)thiophen (**22**) mit Bis-[(4-methoxyphenyl)methyl]-triflat (**26a-OTf**) (CH₂Cl₂, λ = 490 nm).

Nr.	T/°C	[26a] ₀ / mol L ⁻¹	[22] ₀ / mol L ⁻¹	[TMSOTf] ₀ / mol L ⁻¹	U/ %	k/ L mol ⁻¹ s ⁻¹
MH310520.0	20.0	4.89 × 10 ⁻⁵	1.91 × 10 ⁻³	1.08 × 10 ⁻⁴	59	1.11 × 10 ⁻¹
HR310520.0	20.0	3.44 × 10 ⁻⁵	9.26 × 10 ⁻⁴	9.44 × 10 ⁻⁴	52	1.16 × 10 ⁻¹
HR310520.3	20.0	3.50 × 10 ⁻⁵	2.84 × 10 ⁻³	9.67 × 10 ⁻⁵	82	1.04 × 10 ⁻¹

Variation der Nucleophilkonzentration um Faktor 3.1;

$$k_{(20^{\circ}\text{C})} = (1.10 \pm 0.06) \times 10^{-1} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Tab. 4.34 Reaktion von 2-(Tributylstannyl)thiophen (**23**) mit Ferrocenylphenylmethyl-triflat (**26c-OTf**) (CH₂Cl₂, λ = 470 nm).

Nr.	T/°C	[26c] ₀ / mol L ⁻¹	[23] ₀ / mol L ⁻¹	[TMSOTf] ₀ / mol L ⁻¹	U/ %	k/ L mol ⁻¹ s ⁻¹
MH240699.0	20.0	2.97 × 10 ⁻⁴	9.89 × 10 ⁻³	3.40 × 10 ⁻⁴	47	7.82 × 10 ⁻²
MH230699.2	20.0	3.01 × 10 ⁻⁴	6.02 × 10 ⁻³	3.49 × 10 ⁻⁴	62	7.89 × 10 ⁻²
MH120599.1	20.0	3.18 × 10 ⁻⁴	6.14 × 10 ⁻³	5.82 × 10 ⁻⁴	77	7.65 × 10 ⁻²
MH240699.1	20.0	3.17 × 10 ⁻⁴	3.81 × 10 ⁻³	3.49 × 10 ⁻⁴	45	7.49 × 10 ⁻²

Variation der Nucleophilkonzentration um Faktor 2.6;

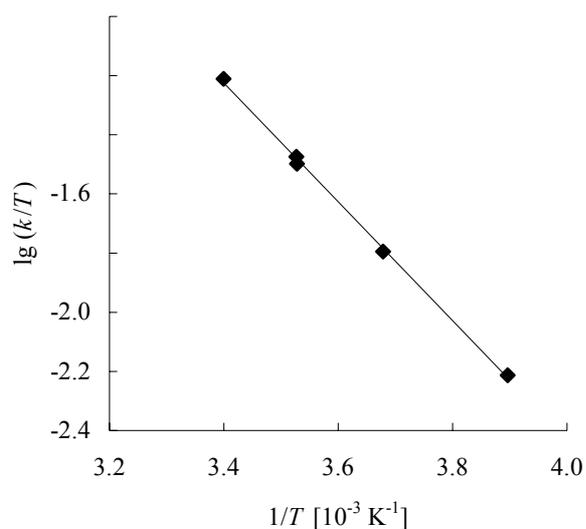
$$k_{(20^{\circ}\text{C})} = (7.71 \pm 0.18) \times 10^{-2} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Tab. 4.35 Reaktion von 2-Methyl-5-(tributylstannyl)thiophen (**24**) mit Bis-[(4-methoxyphenyl)methyl]-triflat (**26c-OTf**) (CH_2Cl_2 , $\lambda = 470 \text{ nm}$).

Nr.	T/°C	[26c] ₀ / mol L ⁻¹	[24] ₀ / mol L ⁻¹	[TMSOTf] ₀ / mol L ⁻¹	U/ %	k/ L mol ⁻¹ s ⁻¹
MH030398.2	21.0	1.34×10^{-4}	4.55×10^{-4}	3.38×10^{-3}	83	1.81×10^1
MH050398.3	10.4	5.80×10^{-5}	1.38×10^{-3}	2.87×10^{-3}	73	9.52
MH050398.4	10.3	6.19×10^{-5}	6.30×10^{-4}	3.06×10^{-3}	78	9.00
MH050398.6	-1.3	8.17×10^{-5}	7.34×10^{-4}	2.65×10^{-3}	79	4.36
MH060398.0	-16.5	8.42×10^{-5}	1.12×10^{-3}	2.76×10^{-3}	89	1.57

Variation der Nucleophilkonzentration um Faktor 3.0 über die Aktivierung;

$$k_{(20^\circ\text{C})} = 1.65 \times 10^1 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$



Eyring-Parameter:

$$\Delta H^\ddagger = (38.468 \pm 0.785) \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta S^\ddagger = (-09.251 \pm 2.834) \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

Korrelationskoeffizient: -0.9994

Arrhenius-Parameter:

$$E_A = (40.744 \pm 0.808) \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\lg A = 8.478 \pm 0.056$$

Korrelationskoeffizient: -0.9994

Tab. 4.36 Reaktion von 2,5-Bis(tributylstannyl)thiophen (**25**) mit Ferrocenylphenyl methyl-triflat (**26c-OTf**) (CH₂Cl₂, λ = 470 nm).

Nr.	T/°C	[26c] ₀ / mol L ⁻¹	[25] ₀ / mol L ⁻¹	[TMSOTf] ₀ / mol L ⁻¹	U/ %	k/ L mol ⁻¹ s ⁻¹
HR010620.1	20.0	1.86 × 10 ⁻⁴	1.18 × 10 ⁻³	3.46 × 10 ⁻⁴	76	7.87 × 10 ⁻¹
MH010620.1	20.0	2.67 × 10 ⁻⁴	2.72 × 10 ⁻³	3.96 × 10 ⁻⁴	75	7.40 × 10 ⁻¹
MH070620.0	20.0	2.39 × 10 ⁻⁴	3.19 × 10 ⁻³	3.10 × 10 ⁻⁴	75	7.81 × 10 ⁻¹

Variation der Nucleophilkonzentration um Faktor 2.7;

$$k_{(20^{\circ}\text{C})} = (7.69 \pm 0.25) \times 10^{-1} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

4.3 Reaktionen mit nicht-silylierten/stannierten Heteroarenen

4.3.1 Umsetzungen von Furan (**41**) mit dem Bis-[(4-methoxyphenyl)methyl]-Kation (**26a**)

Versuchsvorschrift: Die Reaktionen wurden analog den Umsetzungen von 2-(Trimethylsilyl)furan (**7**) mit dem Bis-[(4-methoxyphenyl)methyl]-Kation (**26a**) durchgeführt (Kapitel. 4.2.2.1, s. S. 175). Hierzu wurden in einem ausgeheizten und mit Stickstoff gespülten 100 mL Schlenkkolben 200 (MH-I-159), 400 (MH-I-157) bzw. 500 mg (NH 145) (0.76, 1.5 bzw. 1.9 mmol) des Bis-[(4-methoxyphenyl)methyl]-chlorids (**26a-Cl**) in 20 mL trockenem CH₂Cl₂ vorgelegt und bei 0 °C mit 0.1 Äquivalenten TMSOTf ionisiert. Nach Abkühlen auf die Reaktionstemperatur wurden die in den Tab. 4.37 angegebenen Äquivalente Furan (**41**) zugespritzt. Die Aufarbeitung erfolgte, wie auf S. 174 beschrieben.

Tab. 4.37 Umsetzungsprodukte der Reaktionen von Bis-[(4-methoxyphenyl)methyl]-triflat (**26a-OTf**) mit Furan (**41**).

Journal Nr.	Nu	[Nu]/ [26a]	Reaktions-		Verhältnisse ^a			Ausb. % ^b
			zeit/h	temp.	27a	28a	27a/28a	
MH-I-159	41	30	1.25	-20 °C	66	34	1.9	67
MH-I-157	41	50	0.3	-20 °C	60	40	1.5	57
NH 145	41	90	0.5	-20 °C	63	37	1.7	71

^a Produktverhältnisse aus den Integralverhältnissen im ¹H-NMR des Rohproduktes bestimmt; ^b Ausbeute nach Zusatz eines internen Standards (Mesitylen) aus dem ¹H-NMR-Spektrum des Rohprodukts bestimmt, s. S. 165.

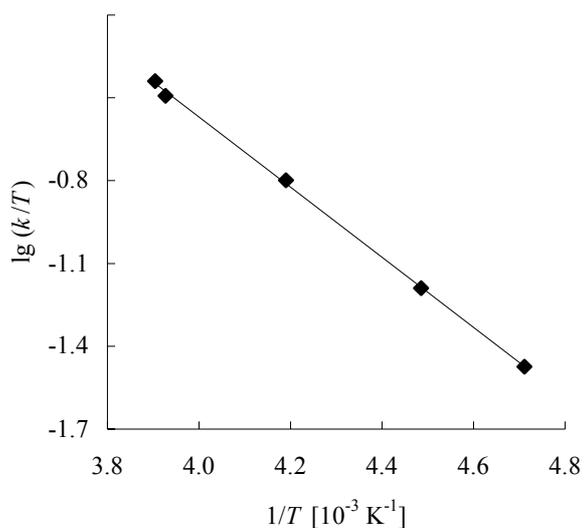
4.3.2 Kinetische Untersuchungen zur Reaktivität von **27**

Tab. 4.38 Reaktion von 2-Bis-[(4-methoxyphenyl)methyl]-furan (**27a**) mit Bis-[(4-methoxyphenyl)methyl]-triflat (**26a-OTf**) (CH₂Cl₂, λ = 490 nm).

Nr.	T/°C	[26a] ₀ /	[27a] ₀ /	[TMSOTf] ₀ /	U/ %	k/ L mol ⁻¹ s ⁻¹
		mol L ⁻¹	mol L ⁻¹	mol L ⁻¹		
MH220320.2	-17.0	3.55 × 10 ⁻⁵	3.61 × 10 ⁻⁴	1.29 × 10 ⁻³	71	9.31 × 10 ¹
MH220320.0	-18.5	3.48 × 10 ⁻⁵	8.85 × 10 ⁻⁴	1.27 × 10 ⁻³	68	8.19 × 10 ¹
MH220320.1	-34.5	3.69 × 10 ⁻⁵	2.81 × 10 ⁻⁴	1.34 × 10 ⁻³	90	3.80 × 10 ¹
MH220320.4	-50.2	3.67 × 10 ⁻⁵	1.46 × 10 ⁻³	1.34 × 10 ⁻³	78	1.44 × 10 ¹
MH220320.3	-60.9	4.08 × 10 ⁻⁵	1.24 × 10 ⁻³	1.48 × 10 ⁻³	63	7.13

Variation der Nucleophilkonzentration um Faktor 5.2 über die Aktivierung;

$$k_{(20^\circ\text{C})} = 4.40 \times 10^2 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Eyring-Parameter:

$$\Delta H^\ddagger = (24.291 \pm 0.351) \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta S^\ddagger = (-111.317 \pm 1.493) \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

Korrelationskoeffizient: -0.9997

Arrhenius-Parameter:

$$E_A = (26.234 \pm 0.342) \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\lg A = 7.31 \pm 0.076$$

Korrelationskoeffizient: -0.9998

Tab. 4.39 Reaktion von 2-Bis-[(4-methoxyphenyl)methyl]-furan (**27a**) mit Ferrocenylphenylmethyl-triflat (**26c-OTf**) (CH_2Cl_2 , $\lambda = 470 \text{ nm}$).

Nr.	T/°C	[26c] ₀ / mol L ⁻¹	[27a] ₀ / mol L ⁻¹	[TMSOTf] ₀ / mol L ⁻¹	U/ %	k/ L mol ⁻¹ s ⁻¹
MH220320.8	20.0	2.35×10^{-4}	3.00×10^{-3}	1.26×10^{-3}	66	2.49
MH220320.5	20.0	3.20×10^{-4}	1.50×10^{-4}	1.08×10^{-3}	81	2.44
MH220320.6	20.0	2.59×10^{-4}	2.19×10^{-3}	1.04×10^{-3}	70	2.44

Variation der Nucleophilkonzentration um Faktor 2.0;

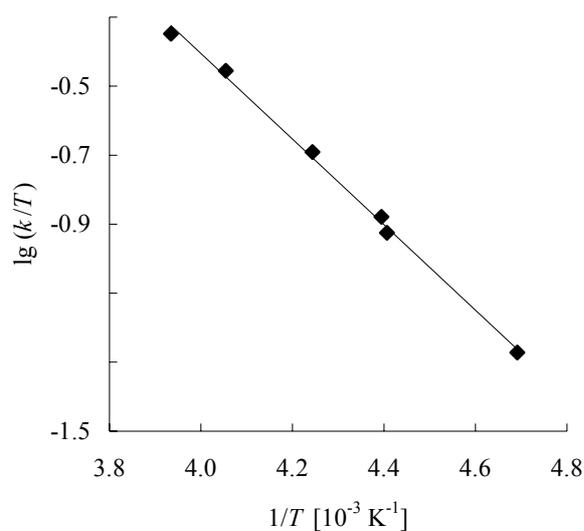
$$k_{(20^\circ\text{C})} = (2.46 \pm 0.04) \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Tab. 4.40 Reaktion von 2-(Ferrocenylphenylmethyl)furan (**27c**) mit Bis-[(4-methoxyphenyl)methyl]-triflat (**26a-OTf**) (CH₂Cl₂, λ = 490 nm).

Nr.	T/°C	[26a] ₀ / mol L ⁻¹	[27c] ₀ / mol L ⁻¹	[TMSOTf] ₀ / mol L ⁻¹	U/ %	k/ L mol ⁻¹ s ⁻¹
MH230320.5	-19.0	2.50 × 10 ⁻⁵	1.16 × 10 ⁻³	1.37 × 10 ⁻³	62	1.14 × 10 ²
MH230320.4	-26.5	2.18 × 10 ⁻⁵	6.74 × 10 ⁻⁴	1.19 × 10 ⁻³	95	8.64 × 10 ¹
MH230320.3	-37.5	2.87 × 10 ⁻⁵	3.55 × 10 ⁻³	1.57 × 10 ⁻³	67	4.80 × 10 ¹
MH230320.0	-45.6	3.71 × 10 ⁻⁵	1.91 × 10 ⁻³	1.35 × 10 ⁻³	75	3.01 × 10 ¹
MH230320.1	-46.2	2.56 × 10 ⁻⁵	7.92 × 10 ⁻⁴	1.40 × 10 ⁻³	65	2.70 × 10 ¹
MH230320.2	-60.0	2.51 × 10 ⁻⁵	2.71 × 10 ⁻³	1.37 × 10 ⁻³	86	1.14 × 10 ¹

Variation der Nucleophilkonzentration um Faktor 5.3 über die Aktivierung;

$$k_{(20^{\circ}\text{C})} = 6.19 \times 10^2 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$



Eyring-Parameter:

$$\Delta H^{\ddagger} = (23.772 \pm 0.658) \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta S^{\ddagger} = (-110.242 \pm 2.824) \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

Korrelationskoeffizient: -0.9984

Arrhenius-Parameter:

$$E_A = (25.708 \pm 0.641) \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\lg A = 7.364 \pm 0.144$$

Korrelationskoeffizient: -0.9988

Tab. 4.41 Reaktionen von 2-(Ferrocenylphenylmethyl)furan (**27c**) mit Bis-[(2,3-dihydrobenzo[*b*]furan-5-yl)methyl]-triflat (**26b-OTf**) (CH₂Cl₂, λ = 470 nm).

Nr.	T/°C	[26b] ₀ / mol L ⁻¹	[27c] ₀ / mol L ⁻¹	[TMSOTf] ₀ / mol L ⁻¹	U/ %	k/ L mol ⁻¹ s ⁻¹
HR230320.4	20.0	1.05 × 10 ⁻⁴	1.98 × 10 ⁻³	1.35 × 10 ⁻³	76	1.24 × 10 ¹
HR230320.3	20.0	4.59 × 10 ⁻⁵	1.74 × 10 ⁻³	1.18 × 10 ⁻³	48	1.21 × 10 ¹

$$k_{(20^{\circ}\text{C})} = (1.22 \pm 0.021) \times 10^1 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Tab. 4.42 Reaktion von Thiophen (**48**) mit Bis-[(4-methoxyphenyl)methyl]-triflat (**26a-OTf**) (CH₂Cl₂, λ = 490 nm).

Nr.	T/°C	[26a] ₀ / mol L ⁻¹	[48] ₀ / mol L ⁻¹	[TMSOTf] ₀ / mol L ⁻¹	U/ %	k/ L mol ⁻¹ s ⁻¹
MH070720.2	20.0	6.09 × 10 ⁻⁵	8.56 × 10 ⁻³	1.14 × 10 ⁻³	87	7.53 × 10 ⁻²
MH070720.0	20.0	6.71 × 10 ⁻⁵	7.56 × 10 ⁻³	1.25 × 10 ⁻³	79	7.77 × 10 ⁻²
MH080720.0	20.0	3.93 × 10 ⁻⁵	4.41 × 10 ⁻³	1.22 × 10 ⁻³	80	7.71 × 10 ⁻²

Variation der Nucleophilkonzentration um Faktor 2.0;

$$k_{(20^{\circ}\text{C})} = (7.67 \pm 0.1) \times 10^{-2} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

4.3.3 Reaktionen von Phenylfuran (**42**)

4.3.3.1 Darstellung von Phenylfuran (**42**)

NH 19

Darstellung von Benzoldiazoniumtetrafluorborat (**45**)^[92]

In einem ausgeheizten und mit Stickstoff gespülten 50 mL Schlenkkolben wurden zu 41.9 g (477 mmol, 22.2 mL) 54 %iger Tetrafluorborsäure unter Eiskühlung 4.25 g (45.6 mmol) frisch destilliertes Anilin (**44**) langsam zugetropft, wobei ein weißer Niederschlag ausfiel. Nach beendeter Zugabe wurde unter Eiskühlung mit einer Spritzenpumpe eine Lösung von 3.60 g (52.2 mmol) Natriumnitrit in 8 mL Wasser über

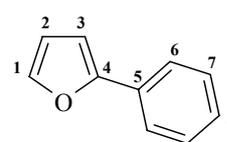
einen Zeitraum von 1 h zu der Reaktionslösung zugetropft und für 2 h bei 0 °C nachgerührt, wobei sich die Suspension orange-braun verfärbte. Anschließend wurde der gebildete Niederschlag abgefrittet und mit wenig Tetrafluorborsäure, Ethanol und Ether gewaschen. Der erhaltene beige Feststoff wurde i. V. getrocknet und direkt zur Synthese von Phenylfuran (**42**) eingesetzt.

Darstellung von Phenylfuran (**42**)

13.7 g (0.715 mol) des frisch hergestellten Benzoldiazoniumtetrafluoroborats (**45**) wurden in 100.6 g (1.48 mol, 107 mL) Furan (**41**) suspendiert. Zu der Suspension wurde eine Mischung aus 0.720 g (0.018 mol) Natriumhydroxid und 7.15 g (0.087 mol) Natriumacetat vorsichtig zugegeben, wobei die Temperatur 25 °C nicht überschreiten durfte. Die Reaktionslösung wurde 40 h bei Raumtemperatur (< 25 °C) weitergerührt. Aus der hellbraunen Suspension wurde das Produkt mittels Wasserdampfdestillation abdestilliert. Die bei 97 °C erhaltene Fraktion wurde mit Ether extrahiert (2 × 100 mL). Aus den vereinigten organischen Phasen wurde das Lösungsmittel i. V. entfernt. Fraktionierende Destillation des Rohproduktes lieferte 3.25 g (22.5 mmol, 32 %) Phenylfuran (**42**) als gelbe Flüssigkeit. (Sdp. 68 °C/1.6 × 10⁻¹ mbar) (Lit.^[93]: 94 °C/10 mm Hg).

NMR-Daten

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ = 6.46 (dd, ³J = 3.4 Hz, ³J = 1.9 Hz, 1 H, 2-H), 6.64 (dd, ³J = 3.4 Hz, ⁴J = 0.8 Hz, 1 H, 3-H), 7.21-7.27 (m, 1 H, 8-H), 7.34-7.40 (m, 2 H, 7-H), 7.45 (³J = 1.9 Hz, ⁴J = 0.8 Hz, 1 H, 1-H), 7.65-7.68 (m, 2 H, 6-H);



¹³C NMR (CDCl₃, 75.5 MHz): δ = 104.9 (d, C-3), 111.6 (d, C-2), 123.8 (d, C-6), 127.3 (d, C-8), 128.7 (d, C-7), 130.9 (s, C-5), 142.0 (d, C-1), 154.0 (s, C-4).

4.3.3.2 Umsetzungen mit Benzhydrylkationen

Allgemeine Vorschrift: Die Reaktionen wurden analog den Reaktionen von silylierten und stannylierten Heteroarenen mit Benzhydrylkationen durchgeführt (s S. 174). In einem ausgeheizten und mit Stickstoff gespülten 100 mL Schlenkkolben wurden 250 mg (0.75 bis 0.95 mmol) des Kationenvorläufers **26a-Cl**, **26b-OMe** und **26c-OAc** in 20 mL trockenem CH₂Cl₂ vorgelegt und bei 0 °C mit 0.1 Äquivalenten TMSOTf ionisiert. Nach Abkühlen auf die Reaktionstemperatur wurden 1.5 bzw. 1.6 Äquivalente (Tab. 4.43) Phenylfuran (**42**) in Substanz zugespritzt. Wenn die Farbe der Lösung im Verlauf der Reaktion weitestgehend verblasst war, wurde die Lösung langsam auf Raumtemp. erwärmt und mit 20 mL halbkonz. wässr. Ammoniak hydrolysiert. Man trennte die organische Phase ab, extrahierte die wässrige Phase 3 mal mit je 30 mL CH₂Cl₂ und trocknet die vereinigten organischen Phasen mit MgSO₄. Anschließend wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und die Rohprodukte säulenchromatographisch aufgereinigt. Die Produktidentifizierung erfolgte anhand von NMR-spektroskopischen- sowie Massen-spektroskopischen Experimenten.

Tab. 4.43 Umsetzungsprodukte der Reaktionen von Phenylfuran (**42**) mit den Benzhydrylkationen **26a-c-OTf** (CH₂Cl₂).

Journal- Nr.	R-X	[Nu]/ [E]	Reaktions- zeit temp.		Produkte	Ausb. %
NH 66	26a-Cl	1.5	3.5 h	r.t.	43a	69
NH 37	26b-OMe	1.6	4.5 h	r.t.	43b	89 ^a
NH 36	26c-OAc	1.6	3.0 h	r.t.	43c	57

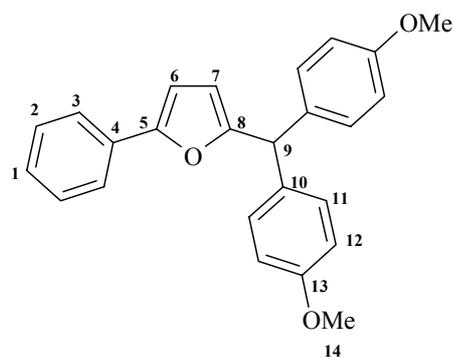
^a Ausbeute durch Zusatz eines internen Standards (Mesitylen) aus dem ¹H-NMR-Spektrum des Rohproduktes bestimmt, s. S. 165.

Analytische-Daten**2-Bis-[(4-methoxyphenyl)methyl]-5-phenylfuran (43a)**

NH 66 F3

Chromatographische Reinigung an neutralem Al₂O₃, Pentan/Et₂O 5:1, gelbes Öl;

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ = 3.77 (s, 6 H, 14-H), 5.41 (br s, 1 H, 9-H), 5.95 (dd, ³J = 3.3 Hz, ⁴J = 0.9 Hz, 1 H, 7-H), 6.56 (d, ³J = 3.3 Hz, 1 H, 6-H), 6.82-6.86 (AA'BB'-System, J_{AB} = 8.8 Hz, 4 H, 12-H), 7.10-7.13 (AA'BB'-System, J_{AB} = 8.8 Hz, 4 H, 11-H), 7.19-7.24 (m, 1 H, 1-H), 7.29-7.34 (m, 1 H, 2-H), 7.57-7.60 (m, 1 H, 3-H);



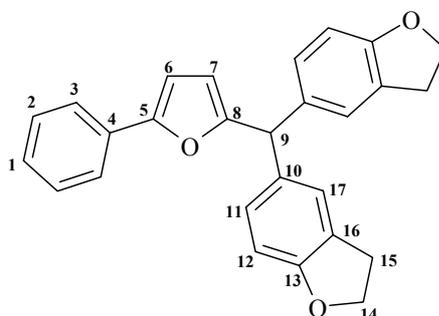
¹³C-NMR (CDCl₃, 75.5 MHz): δ = 49.4 (d, C-9), 55.2 (q, C-14), 105.6 (d, C-6), 110.2 (d, C-7), 113.8 (d, C-12), 123.6 (d, C-3), 127.0 (d, C-1), 128.6 (d, C-2), 129.7 (d, C-11), 131.0 (s, C-4), 134.4 (s, C-10), 153.2 (s, C-5), 157.0 (s, C-8), 158.3 (s, C-12);

MS m/z (%) = 370 (M⁺, 100), 265 (36), 263 (M⁺-C₇H₇O, 21);C₂₅H₂₂O₃ Ber. 370.1569 Gef. 370.1562 (HRMS).**2-[Bis-(2,3-dihydrobenzo[b]furan-5-yl)methyl]-5-phenylfuran (43b)**

NH 37 F7

Chromatographische Reinigung an neutralem Al₂O₃, Pentan/Et₂O 10:1, beige Feststoff, Schmp. 65-67 °C;

¹H-NMR (CDCl₃, 200 MHz): δ = 3.14 (t, ³J = 8.6 Hz, 4 H, 15-H), 4.53 (t, ³J = 8.6 Hz, 4 H, 14-H), 5.37 (br s, 1 H, 9-H), 5.95 (dd, ³J = 3.3 Hz, ⁴J = 0.9 Hz, 1 H, 7-H), 6.56 (d, ³J = 3.3 Hz, 1 H, 6-H), 6.70 (d, ³J = 8.2 Hz, 2 H, 12-H), 6.94 (dd, ³J = 3.3 Hz, ⁴J = 0.5 Hz, 2 H, 11-H), 7.02 (s, 2 H, 17-H), 7.19-7.28 (m, 1 H, 1-H), 7.31-7.36 (m, 1 H, 2-H), 7.61 (dd, ³J = 7.1 Hz, ⁴J = 1.4 Hz, 1 H, 3-H);



^{13}C -NMR (CDCl_3 , 75.5 MHz): $\delta = 29.8$ (t, C-15), 49.9 (d, C-9), 71.3 (t, C-14), 105.6 (d, C-6), 109.0 (d, C-12), 110.2 (d, C-7), 123.5 (d, C-3), 125.2 (d, C-11), 127.0 (d, C-1), 127.1 (s, C-16), 128.3, 128.6 (d, C-2, C-17), 131.2 (s, C-4), 134.5 (s, C-10), 153.1 (s, C-5), 157.4 (s, C-8), 158.8 (s, C-13);

MS m/z (%) = 394 (M^+ , 100), 289 ($\text{M}^+ - \text{C}_7\text{H}_5\text{O}$, 73), 275 ($\text{M}^+ - \text{C}_8\text{H}_7\text{O}$, 44), 105 (11);

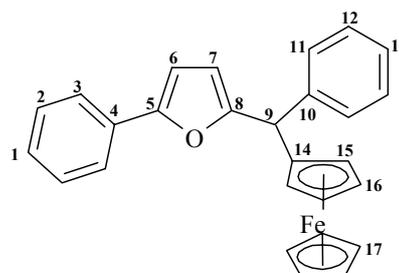
$\text{C}_{27}\text{H}_{22}\text{O}_3$ Ber. 394.1569 Gef. 394.1564 (HRMS).

2-[Ferrocenylphenylmethyl]-5-phenylfuran (43c)

NH 36

Chromatographische Reinigung an neutralem Al_2O_3 , Et_2O /Pentan 20:1, oranger Feststoff, Schmp. 100 °C;

^1H -NMR (CDCl_3 , 300 MHz) : $\delta = 4.06$ (s, 5 H, 17-H), 4.05-4.27 (m, 4 H, 15-H, 16-H), 5.16 (s, 1 H, 9-H), 6.08 (d, $^3J = 3.3$ Hz, 1 H, 7-H), 6.58 (d, $^3J = 3.3$ Hz, 1 H, 6-H), 7.19-7.27 (m, 6 H, 1-H, 11-H, 12-H, 13-H), 7.36 (dd, $^3J = 7.3$ Hz, $^3J = 7.8$ Hz, 2 H, 2-H), 7.66 (d, $^3J = 7.8$ Hz, 2 H, 3-H);



^{13}C -NMR (CDCl_3 , 75.5 MHz): $\delta = 45.8$ (d, C-9), 65.8, 67.6, 68.3, 68.4 (4 d, C-15, C-16), 68.8 (d, C-17), 89.7 (s, C-14), 105.7 (d, C-6), 108.7 (d, C-7), 123.5 (d, C-3), 126.5 (d, C-13), 127.0 (d, C-1), 128.2 (2 d, C-11, C-12), 128.7 (d, C-2), 131.1 (s, C-4), 142.7 (s, C-10), 152.6 (s, C-5), 157.1 (s, C-8);

MS m/z (%) = 419, 418 (M^+ , 45, 100), 341 ($\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_5$, 12), 323 (23);

$\text{C}_{27}\text{H}_{22}\text{OFe}$ Ber. 418.1113 Gef. 418.1000 (HRMS).

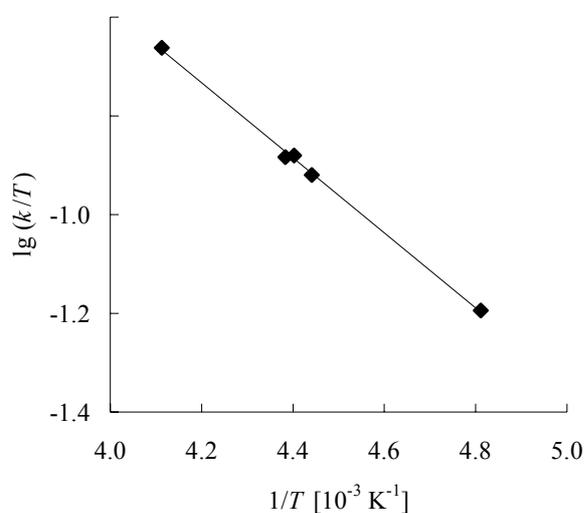
4.3.3.3 Kinetische Untersuchungen

Tab. 4.44 Reaktion von Phenylfuran (**42**) mit dem Bis-[(2,3-dihydrobenzo[*b*]furan-5-yl)methyl]-triflat (**26b-OTf**) (CH₂Cl₂, λ = 470 nm).

Nr.	T/°C	[26b] ₀ / mol L ⁻¹	[42] ₀ / mol L ⁻¹	[TMSOTf] ₀ / mol L ⁻¹	U/ %	<i>k</i> / L mol ⁻¹ s ⁻¹
HR090220.0	-30.0	1.40 × 10 ⁻⁴	1.35 × 10 ⁻³	1.21 × 10 ⁻³	53	5.30 × 10 ¹
MH230199.2	-46.0	5.94 × 10 ⁻⁵	9.66 × 10 ⁻⁴	1.02 × 10 ⁻³	51	2.99 × 10 ¹
MH090220.4	-45.0	1.23 × 10 ⁻⁴	1.19 × 10 ⁻³	1.07 × 10 ⁻³	48	2.98 × 10 ¹
MH090220.5	-48.0	1.15 × 10 ⁻⁴	2.58 × 10 ⁻³	9.92 × 10 ⁻⁴	48	2.71 × 10 ¹
MH230199.0	-65.3	9.01 × 10 ⁻⁵	1.83 × 10 ⁻³	1.54 × 10 ⁻³	65	1.33 × 10 ¹

Variation der Nucleophilkonzentration um Faktor 2.7 über die Aktivierung;

$$k_{(20^{\circ}\text{C})} = 2.14 \times 10^2 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$



Eyring-Parameter:

$$\Delta H^{\ddagger} = (14.507 \pm 0.330) \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta S^{\ddagger} = (-150.687 \pm 1.465) \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

Korrelationskoeffizient: -0.9992

Arrhenius-Parameter:

$$E_A = (16.368 \pm 0.348) \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\lg A = 5.234 \pm 0.081$$

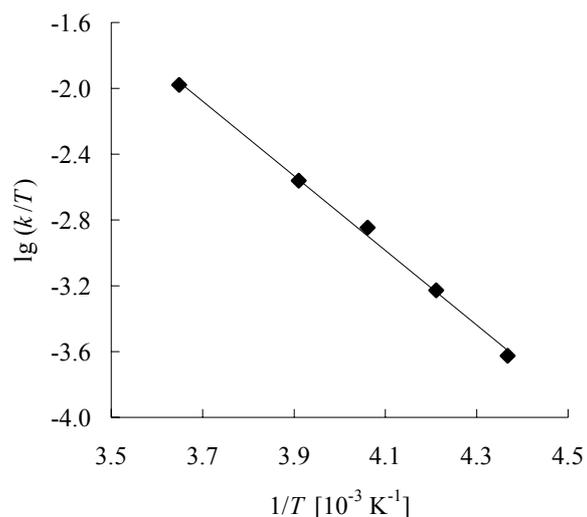
Korrelationskoeffizient: -0.9992

Tab. 4.45 Reaktion von Phenylfuran (**42**) mit dem 2-[Ferrocenylphenylmethyl]-triflat (**26c-OTf**) (CH_2Cl_2 , $\lambda = 470 \text{ nm}$).

Nr.	T/°C	[26c] ₀ / mol L ⁻¹	[42] ₀ / mol L ⁻¹	[TMSOTf] ₀ / mol L ⁻¹	U/ %	k/ L mol ⁻¹ s ⁻¹
MH210199.1	0.9	4.92×10^{-4}	4.83×10^{-3}	1.19×10^{-3}	72	2.88
MH210199.2	-17.4	4.27×10^{-4}	4.90×10^{-3}	1.03×10^{-3}	92	7.03×10^{-1}
MH210199.3	-26.9	3.24×10^{-4}	4.64×10^{-3}	9.78×10^{-4}	63	3.51×10^{-1}
MH210199.0	-35.7	9.80×10^{-4}	8.02×10^{-3}	1.48×10^{-3}	97	1.41×10^{-1}
MH220199.2	-44.2	1.31×10^{-3}	3.58×10^{-3}	1.32×10^{-3}	95	5.43×10^{-2}

Variation der Nucleophilkonzentration um Faktor 2.2 über die Aktivierung;

$$k_{(20^\circ\text{C})} = 1.10 \times 10^1 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$



Eyring-Parameter:

$$\Delta H^\ddagger = (43.448 \pm 1.266) \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta S^\ddagger = (-76.565 \pm 5.123) \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

Korrelationskoeffizient: -0.9987

Arrhenius-Parameter:

$$E_A = (45.30 \pm 1.24) \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\lg A = 9.154 \pm 0.262$$

Korrelationskoeffizient: -0.9988

4.4 Darstellung endgruppenfunktionalisierter Polymere

4.4.1 Capping von PIB

Allgemeine Vorbemerkung: Alle Versuche wurden in einer glove box unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Die dabei verwendeten Glasgeräte wurden 24 h vor Versuchsbeginn in einem Trockenschrank bei 180 °C getrocknet und in der Schleuse der glove box unter Vakuum abgekühlt. Isobutylen (**50**) und Methylchlorid wurden vor Versuchsbeginn in der glove box in einem Reagenzglas mit Schraubverschluss (Testtube) frisch einkondensiert. Alle bei den Experimenten eingesetzten Substanzen wurden der Reaktion als Lösung zugesetzt, mit Ausnahme von Isobutylen (**50**), das in Substanz zugegeben wurde (TiCl₄ in Hexan/Methylchlorid 60:40; DTBP in Hexan; TMPCl in Hexan; 2-(Tributylstannyl)furan (**16**) in Hexan/Methylchlorid (60:40) bzw. 2-(Trimethylsilyl)furan (**7**) in Hexan/Methylchlorid (60:40)). Alle verwendeten Glasgeräte und eingesetzten Lösungen wurden in einem Heptanbad auf -80 °C abgekühlt. (Auf diese Weise wurde das Verdampfen des als Lösungsmittel eingesetzten Methylchlorids bei Zugabe der Lösungen bzw. Kontakt mit den Glasgeräten verhindert. Eine konstante Lösungsmittelpolarität (Hexan/Methylchlorid 60:40) konnte somit sichergestellt werden.)

Allgemeine Vorschrift: In einem auf -80 °C (Heptankühlbad) abgekühlten 500 mL Dreihalskolben mit KPG-Rührer wurde Hexan/Methylchlorid (60:40) vorgelegt. Zu dem Lösungsmittelgemisch wurden die Stammlösungen von DTBP und TiCl₄ zugegeben. Nach 5 min wurde die Polymerisation durch Zugabe der TMPCl-Lösung (**49**) sowie des Isobutylen (**50**) gestartet. Nach Ablauf der Reaktionszeit für die Polymerisation (60 min) wurde die Konzentration des Protonenschwamms (DTBP) durch Zusatz einer weiteren Lösung DTBP auf die gewünschte Konzentration eingestellt. Die Capping-Reaktion wurde durch Zusatz der Furan-Lösung (**7** bzw. **16**) gestartet und nach 7-30 min durch Hydrolyse mit 5-10 mL konz. wässrigem Ammoniak (-80 °C) bzw. ammoniakalischer Methanol-Lösung (-80 °C) abgebrochen. Außerhalb der

glove box wurde die hydrolysierte Lösung in ein Becherglas mit 20 mL Methanol geschüttet. Das Lösungsmittelgemisch wurde über Nacht abgedampft und der erhaltene Polymerrückstand zum Entfernen der 2-(Tributylstannyl)furan- (**16**) bzw. 2-(Trimethylsilyl)furan (**7**) -Resten mit Aceton gewaschen. Die enthaltenen Verunreinigungen wurden mit dem Lösungsmittel abdekantiert. Zur Aufreinigung des Polymers wurde das hochviskose Gel in 20-30 mL Hexan gelöst und in ein zweites Becherglas, das 20 mL MeOH enthielt, geschüttet. Die Hexan-Phase wurde langsam abgedampft, wobei das in Methanol unlösliche Polymer auszufallen begann. Nachdem die Hexan-Phase vollständig abgedampft war, wurde das Methanol abdekantiert. Dieser Reinigungsschritt wurde 2-3 mal wiederholt. Anschließend wurde das Polymer i. Vak. getrocknet und NMR-spektroskopisch untersucht.

Tab. 4.46 Darstellung von PIB-Furan-MR₃ (**56**, **58**) aus PIB-Cl (**51-Cl**) mit 2-(Tributylstannyl)furan (**16**) bzw. 2-(Trimethylsilyl)furan (**7**) (Hexan/Methylchlorid 60:40, -80 °C).

Journal-Nr.	Nu	[DTBP] _{Capping/} mol L ⁻¹	Zeit/ min	PIB-Furan 57	PIB-Fu-MR ₃ 56 bzw. 58
MMH-L-3#1	7	2.26×10^{-2}	30 ^a	0 %	100 %
MMH-L-3#2	16	2.26×10^{-2}	7 ^a	50 %	50 %
MMH-L-5	16	2.00×10^{-2}	12 ^b	17 %	83 %

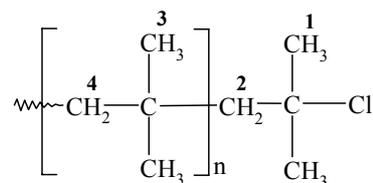
[TMPCl]: 1.0×10^{-2} mol L⁻¹; [DTBP]_{Polymerisation}: 6.0×10^{-3} mol L⁻¹; [IB]: 3.6×10^{-1} mol L⁻¹; [TiCl₄]: 4.0×10^{-2} mol L⁻¹; [Furan-MR₃]: 1.3×10^{-2} mol L⁻¹, *a* Quenchen mit MeOH, *b* Quenchen mit NH₃/MeOH.

NMR-Daten:

Polyisobutylenchlorid (**51-Cl**)

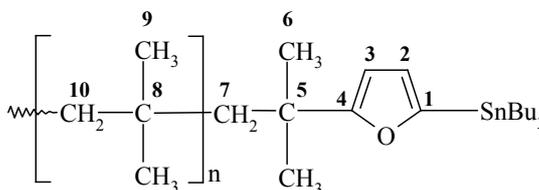
MMH-L-1#11

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ = 1.12 (s, 3-H), 1.43 (s, 4-H), 1.70 (s, 6 H, 1-H), 1.98 (s, 2 H, 2-H).



2-(Polyisobutylenyl)-5-(tributylstannyl)furan (56)**PIB-Furan-SnBu₃** (MH-L-11#5)

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ = 0.99 (s, 6 H, 6-H), 1.11 (s, 9-H), 1.32 (s, 2 H, 7-H), 1.42 (s, 10-H), 5.94 (d, ³J = 3.0 Hz, 1 H, 3-H), 6.42 (d, ³J = 3.0 Hz, 1 H, 2-H);



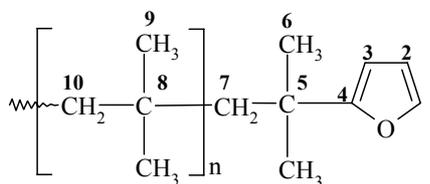
Die Signale des Stannylrestes im Aliphatenbereich können nicht eindeutig zugewiesen werden.

¹³C-NMR (CDCl₃, 75.5 MHz): δ = 31.3 (q, C-9), 38.2 (s, C-8), 59.6 (t, C-10), 103.2 (d, C-3), 122.0 (d, C-2), 156.9 (s, C-4), 167.6 (s, C-1).

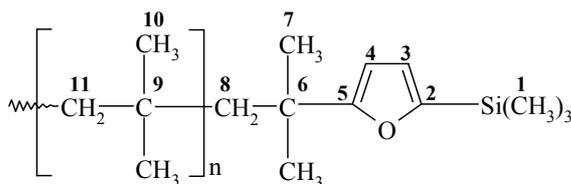
Die genaue Zuweisung der chemischen Verschiebung für C-5, C-6, C-7 sowie des Stannylrestes im ¹³C-NMR-Spektrum ist aufgrund der geringen Intensität der Signale nicht möglich.

2-(Polyisobutylenyl)furan (57)**PIB-Furan**, (MMH-L-11#9)

¹H-NMR (CDCl₃, 250 MHz): δ = 1.00 (s, 2 H, 7-H), 1.12 (s, 9-H), 1.34 (s, 6 H, 6-H), 1.43 (s, 10-H), 5.95 (dd, ³J = 3.0 Hz, ⁴J = 0.6 Hz, 1 H, 3-H), 6.25 (dd, ³J = 3.0 Hz, ³J = 1.5 Hz, 1 H, 2-H), 7.30 (dd, ³J = 1.5 Hz, ⁴J = 0.6 Hz, 1 H, 1-H).

**2-(Polyisobutylenyl)-5-(trimethylsilyl)furan (58)****PIB-Furan-SiMe₃** (MH-L-3#1)

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ = 0.24 (s, 9 H, 1-H), 0.99 (s, 6 H, 7-H), 1.11 (s, 10-H), 1.32 (s, 2 H, 8-H), 1.42 (s, 11-H), 5.92 (d, ³J = 3.0 Hz, 1 H, 4-H), 6.50 (d, ³J = 3.0 Hz, 1 H, 3-H).



^{13}C -NMR (CDCl_3 , 75.5 MHz): $\delta = -1.4$ (q, C-1), 14.1 (q, C-7), 22.7 (t, C-8), 31.3 (q, C-10), 38.2 (s, C-9), 59.6 (t, C-11), 103.4 (d, C-4), 120.2 (d, C-3), 157.0 (s, C-5), 167.2 (s, C-2).

Die genaue Zuweisung der chemischen Verschiebung für C-6 im ^{13}C -NMR-Spektrum ist aufgrund der geringen Intensität des Signals nicht möglich.

Bestimmung der Produktverhältnisse: Aus den ^1H -NMR-Spektren wurde sowohl der Verbrauch an PIB-Cl (**51-Cl**) als auch das Verhältnis der endgruppenfunktionalisierten Polymere zueinander bestimmt. Vollständiger Verbrauch von PIB-Cl (**51-Cl**), d. h. vollständige Capping-Reaktion wurde durch Fehlen der Signale bei $\delta = 1.98$ (PIB- $\text{CH}_2\text{-C}(\text{CH}_3)_2\text{-Cl}$) und 1.69 (PIB- $\text{CH}_2\text{-C}(\text{CH}_3)_2\text{-Cl}$) angezeigt. Das Verhältnis der beiden endgruppenfunktionalisierten Polymere zueinander wurde aus dem Verhältnis der Peakfläche des Integrals 2-H (**56**, PIB-Furan-SnBu₃, $\delta = 6.42$) zu der Summe der Peakfläche der Integrale von 2-H (**56**, PIB-Furan-SnBu₃, $\delta = 6.42$) und 3-H (**57**, PIB-Furan, $\delta = 5.95$) bestimmt:

$$\text{Anteil PIB-Furan-SnBu}_3 = \frac{\text{Peakfläche des Integrals von 2-H (PIB-Furan-SnBu}_3)}{\text{Gesamtpeakfläche der Integrale von 2-H (PIB-Furan-SnBu}_3) + \text{3-H (PIB-Furan)}}$$

4.4.2 Capping-Reaktionen in Gegenwart unterschiedlicher Titan-tetrachlorid-Konzentrationen

Allgemeine Vorschrift: Die Polymerisation von Polyisobutylen (**51**) wurde analog der in Kap. 4.4.1, s. S. 230 beschriebenen Methode durchgeführt. Zur Durchführung paralleler Capping-Experimente wurden je 20 mL der Polymerlösung mittels einer vorgekühlten Pipette auf vorgekühlte Reagenzgläser mit Schraubverschluss verteilt. Die einzelnen Capping-Reaktionen wurden durch Zusatz von 1 mL der 2-(Tributylstannyl)furan-Lösung (**16**) gestartet und nach den in Tab. 4.47 bis Tab. 4.49 angegebenen Reaktionszeiten mit ammoniakalischer Methanol-Lösung abgebrochen.

Die Aufarbeitung erfolgte analog der in Kap. 4.4.1 beschriebenen Methode.

Tab. 4.47 Capping-Reaktionen von PIB-Cl (**51-Cl**) mit 2-(Tributylstannyl)furan (**16**) ($2.0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ TiCl₄, Hexan/CH₃Cl 60:40, -80 °C).

Journal-Nr.	Zeit min	Capping/%	Produktverhältnisse/%	
			57	56
MMH-L-13#1	5	59		100
MMH-L-13#2	10	67		100
MMH-L-13#3	20	78		100
MMH-L-13#4	30	78		100
MMH-L-13#5	40	78	6.4	93.6
MMH-L-13#6	50	84	5.3	94.7
MMH-L-13#7	60	73		100

[TMPCl]: $1.0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$; [DTBP]_{Polymerisation}: $6.0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$; [IB]: $3.6 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$; [TiCl₄]: $4.0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$; [Furan-SnBu₃]: $1.5 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, Hydrolyse mit NH₃/MeOH.

Tab. 4.48 Capping-Reaktionen von PIB-Cl (**51-Cl**) mit 2-(Tributylstannyl)furan (**16**) ($4.0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ TiCl₄, Hexan/CH₃Cl 60:40, -80 °C).

Journal-Nr.	Zeit min	Capping/%	Produktverhältnisse/%	
			57	56
MMH-L-8#1	3	53	11.2	88.8
MMH-L-8#2	5	74	19.6	80.4 ^a
MMH-L-8#3	7	88	12.3	87.7
MMH-L-8#4	9	89	28.0	72.0 ^a
MMH-L-8#5	11	100	3.0	67.0 ^a
MMH-L-8#6	15	100	18.7	81.3
MMH-L-8#7	20	100	42.0	58.0 ^a
MMH-L-8#8	30	100	17.4	82.6
MMH-L-8#9	45	100	37.0	63.0 ^a
MMH-L-8#10	60	100	59.0	41.0 ^a
MMH-L-10#1	11	100	45.0	55.0 ^a
MMH-L-10#2	20	100	15.0	84.0

Tab. 4.48 Fortsetzung.

Journal-Nr.	Zeit min	Capping/ %	Produktverhältnisse/%	
			57	56
MMH-L-10#3	30	100	21.3	78.6
MMH-L-10#4	40	100	22.6	77.3 ^a
MMH-L-11#1	35	92	20.7	79.3
MMH-L-11#2	45	100	19.3	80.7
MMH-L-11#3	50	94	14.3	85.7
MMH-L-11#4	55	96	18.2	81.8
MMH-L-11#5	60	100	15.3	84.7

[TMPCl]: 1.0×10^{-2} mol L⁻¹; [DTBP]_{Polymerisation}: 6.0×10^{-3} mol L⁻¹; [IB]: 3.6×10^{-1} mol L⁻¹; [TiCl₄]: 4.0×10^{-2} mol L⁻¹; [Furan-SnBu₃]: 1.5×10^{-2} mol L⁻¹, Hydrolyse mit NH₃/MeOH; ^a Der geringe Anteil an PIB-Furan-SnBu₃ ist wahrscheinlich auf Destannylierung während der Aufarbeitung zurückzuführen.

Tab. 4.49 Capping-Reaktionen von PIB-Cl (**51-Cl**) mit 2-(Tributylstannyl)furan (**16**) (8.0×10^{-2} mol L⁻¹ TiCl₄, Hexan/CH₃Cl 60:40, -80 °C).

Journal-Nr.	Zeit min	Capping/ %	Produktverhältnisse/%	
			57	56
MMH-L-11#6	2	100	89.3	10.6
MMH-L-11#7	3	94	82.9	17.1
MMH-L-11#8	4	95	88.9	11.1
MMH-L-11#9	5	100	83.5	16.5

[TMPCl]: 1.0×10^{-2} mol L⁻¹; [DTBP]_{Polymerisation}: 6.0×10^{-3} mol L⁻¹; [IB]: 3.6×10^{-1} mol L⁻¹; [TiCl₄]: 4.0×10^{-2} mol L⁻¹; [Furan-SnBu₃]: 1.5×10^{-2} mol L⁻¹, Hydrolyse mit NH₃/MeOH.

4.4.3 NMR-spektroskopische Untersuchungen

Allgemeine Vorschrift: In einem ausgeheizten NMR-Röhrchen wurde unter Argonatmosphäre (glove box) 0.5 bis 0.7 mL einer 2-(Tributylstannyl)furan-Lösung (**16**) in deuteriertem Lösungsmittel vorgelegt und das Röhrchen mit einem Septum verschlossen. Nach Aufnahme eines ^1H -NMR-Spektrums, wobei das Magnetfeld auf dieses System hin optimiert wurde, wurde Titan-tetrachlorid in Substanz bzw. als Lösungsmittels einer Spritze zugegeben und die Lösung durch mehrfaches Umschütteln homogenisiert. Im NMR-Gerät begann nach der Nachoptimierung des Magnetfeldes (Zeitdauer 2-4 min) die Aufnahme der Spektren, wobei jeweils 4 bis 8 Einzelaufnahmen zu einem Spektrum akkumuliert wurden.

Tab. 4.50 NMR-spektroskopische Untersuchungen der Wechselwirkung von TiCl_4 mit stannylierten Furanen **16**, **17** (400 MHz).

Journal-Nr.	Nu	[Nu] mol L ⁻¹	[TiCl ₄] mol L ⁻¹	Äquiv. TiCl ₄	[DTBP] mol L ⁻¹	Äquiv. DTBP	Solvens	Temp. °C
NH 45	16	2.24×10^{-1}	4.28×10^{-1a}	1.9	---	---	CDCl_3^b	20
NH 46	16	3.52×10^{-1}	8.79×10^{-2}	0.25	---	---	CDCl_3^b	20
MH-I-174	16	1.07×10^{-1}	2.28×10^{-1}	2.1	---	---	CDCl_3	-65
MH-I-175	16	1.21×10^{-1}	2.57×10^{-2}	0.21	---	---	CDCl_3	-65
MH-I-178	16	1.08×10^{-1}	5.54×10^{-2}	0.51	1.19×10^{-1}	1.1	CD_2Cl_2	-85
MH-I-179	17	7.94×10^{-2}	1.70×10^{-1}	2.1	1.22×10^{-1}	0.7	CD_2Cl_2	-85
NH 104	16	---	4.78×10^{-1}	2.0	2.39×10^{-1}	1.0	CD_2Cl_2	20
NH 107	16	2.23×10^{-2}	4.45×10^{-2}	2.0	2.23×10^{-2}	1.0	CD_2Cl_2	20

[Nu] Nucleophil-Konzentration im NMR-Röhrchen nach Zugabe aller Komponenten; [TiCl₄] Titan-tetrachlorid-Konzentration im NMR-Röhrchen nach Zugabe aller Komponenten; *a* Zugabe von Titan-tetrachlorid in Substanz; *b* 200 MHz; *c* Zu der Lösung aus TiCl₄ und DTBP wurde **16** zugesetzt.

Beobachtung**NH 45/NH 46**

Reaktionen von 2-(Tributylstannyl)furan (16) mit Titan-tetrachlorid bei Raumtemperatur

Die Lösung im NMR-Röhrchen verfärbte sich bei Zugabe von Titan-tetrachlorid sofort gelb-braun. In Abhängigkeit von der zugesetzten Menge Lewis-Säure begann unterschiedlich schnell ein feiner Niederschlag auszufallen, was zur deutlichen Linienverbreiterung führte. Die drei Protonensignalen des 2-(Tributylstannyl)furans (**16**) im Furanbereich verschwanden und es traten tieffeldverschoben zwei neue Signale auf. Die Identifikation des Feststoffes war nicht möglich.

MH-I-174/MH-175

Reaktionen von 2-(Tributylstannyl)furan (16) mit Titan-tetrachlorid bei tiefer Temperatur

Die Lösung färbte sich bei Zugabe von Titan-tetrachlorid sofort dunkelbraun, bleibt aber klar, d. h. es fielen keine Schwebstoffe aus. Das nach 5 min aufgenommene ¹H-NMR-Spektrum zeigte Signale von vermutlich vier Verbindungen. Eindeutig zugewiesen werden konnten die Signale von Furan (**41**), dem eingesetzten 2-(Tributylstannyl)furan (**16**), sowie dem durch Dimersierung gebildeten 2,2'-Bifuryl (**61**). Die Zuordnung der übrigen Signale gelang nicht.

MH 178

Reaktionen von 2-(Tributylstannyl)furan (16) mit Titan-tetrachlorid in Gegenwart von Protonenschwamm (DTBP)

Zu einer auf -85 °C abgekühlten Lösung aus DTBP und 2-(Tributylstannyl)furan (**16**) in CD₂Cl₂ wurde vorsichtig eine Titan-tetrachlorid-Lösung zugetropft, wobei sich die Lösung sofort gelb-braun färbte und ein feiner Niederschlag ausfiel. Im ¹H-NMR-Spektrum konnten neben dem nicht-protonierten Protonenschwamm (DTBP) auch geringe Mengen an protoniertem DTBP (2,6-Di-*tert*-butylpyridiniumchlorid, **60-Cl**) sowie 2,2'-Bifuryl (**61**) identifiziert werden. Die Menge an gebildetem 2,2'-Bifuryl (**61**) nahm im Verlauf der kinetischen Verfolgung nicht mehr zu. Dies ist ein Hinweis darauf, dass die Reaktion nach 195 sec (Zeitpunkt der Aufnahme des ersten Spektrums) schon abgeschlossen war.

MH 179

Zu einer Lösung aus 2-Methyl-5-(tributylstannyl)furan (**17**) und DTBP (0.7 Äquiv.) wurden 2.1 Äquivalente Titan-tetrachlorid als Lösung zugegeben, wobei sich die Lösung violett verfärbte. Im $^1\text{H-NMR}$ der farbigen Lösung trat eine deutliche Linienverbreiterung auf. Während die Signale des Furans (**41**) ($\delta = 5.97$ und 6.42) nicht mehr vorhanden waren, erschienen zusätzlich zwei neue Signale bei $\delta = 7.81$ und 8.44 , die vom protonierten Protonenschwamm (2,6-Di-*tert*-butylpyridiniumchlorid, **60-Cl**) stammten (siehe NH 104).

NH 104*Untersuchung zur Wechselwirkung DTBP-TiCl₄*

Zu einer DTBP-Lösung wurde vorsichtig TiCl₄ durch ein Septum zugetropft. Dabei färbte sich die Lösung gelb und ein feiner Niederschlag fiel aus. Die überstehende Lösung wurde vorsichtig abdekantiert, der Niederschlag in CD₃CN gelöst und ein $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum aufgenommen. Dieses zeigte, dass es sich bei dem Niederschlag um protoniertes DTBP handelte, während in der Lösung das unprotonierte DTBP verblieb.

2,6-Di-*tert*-butylpyridiniumchlorid (NH 104 Feststoff) (60-Cl)

$^1\text{H-NMR}$ (CD₃CN, 200 MHz): $\delta = 1.51$ (s, 18 H, *t*Bu), 7.90 (d, $^3J = 7.5$ Hz, 2 H, 3-H), 8.47 (t, $^3J = 7.5$ Hz, 1 H, 4-H).

NH 107*Vormischversuch*

Zu einer Lösung aus Titan-tetrachlorid und DTBP in CD₂Cl₂ wurde bei Raumtemperatur 2-(Tributylstannyl)furan (**16**) zugesetzt. Dabei bildete sich sofort eine dunkelbraune Suspension. Die einhergehende Linienverbreiterung war so stark, dass die Interpretation des NMR-Spektrums nicht möglich war.

Reaktionen von Silanen

MH-II-191/MH-II-192

Zu einer Lösung von 2-(Trimethylsilyl)furan (**7**) bzw. 2-Trimethylsilylthiophen (**19**) in CD_2Cl_2 wurden bei Raumtemperatur einige Tropfen Titan-tetrachlorid in Substanz zugespritzt, wobei sich die Lösung langsam gelb färbte. Im NMR-Spektrum wurden zwei neue Verbindungen identifiziert. Es handelte sich dabei um Furan (**41**) bzw. Thiophen (**48**) und Chlortrimethylsilan.

4.4.4 Sterische Aspekte

*Untersuchung der Reaktion von 5-Methyl-2-(tributylstannyl)furan (**17**) mit tert Carbenium-Ionen in Hinblick auf sterische Hinderung und Transmetallierung des Nucleophils*

MMH-L-4

In einem unter Vakuum von 180 °C auf Raumtemp. abgekühlten 250 mL Reagenzglas mit Schraubverschluss wurden 20 mL CH_3Cl bei -80 °C einkondensiert und mit einer Lösung von 0.88 mmol 1-Methoxy-1,1-bis(4-methylphenyl)-3,3,5,5-tetramethylhexan (TMP-DTE-OMe, **63**) (in 10 mL CH_3Cl) versetzt. Nach Ionisation des Kationenvorläufers mit 2 Äquivalenten TMSOTf wurden 1.3 Äquivalente 5-Methyl-2-(tributylstannyl)furan (**17**) zu der gelben Lösung gegeben. Diese färbte sich darauf hin sofort dunkelgrün. Die Farbe bleibt bis zur Hydrolyse nach 4 h Reaktionszeit mit ammoniakalischer Methanol-Lösung (-80 °C) bestehen. Nach Phasentrennung wurde die wässrige Phase mit Hexan (3×40 mL) extrahiert und die vereinigten organischen Phasen mit 50 mL H_2O (3×50 mL) neutral gewaschen. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wurde das Rohprodukt NMR-spektroskopisch untersucht. Eine Produktidentifizierung war nicht möglich.

NH 100

In einem ausgeheizten und mit Stickstoff gespülten 100 mL Schlenkkolben wurden 200 mg (0.64 mmol) des 1-Methoxy-1,1-bisphenyl-3,3,5,5-tetramethylhexan (TMP-DPE-OMe, **64**) in 20 mL trockenem CH₂Cl₂ vorgelegt und bei 0 °C mit 2.0 Äquivalenten Titan-tetrachlorid ionisiert. Nach Abkühlen auf die Reaktionstemperatur wurden die in Tab. 4.51 angegebenen Äquivalente des Heteroarens **17** zugespritzt. Die Aufarbeitung erfolgte, wie auf S. 174 beschrieben.

Tab. 4.51 Reaktionen von *tert* Carbenium-Ionen **63**, **64** mit 5-Methyl-2-(tributylstannyl)furan (**17**).

Journal-Nr.	R ⁺	LS	Solvens	Reaktions-		Äquivalente	
				zeit	temp.	LS	Nu
MMH-L-4	63	TiCl ₄	CH ₃ Cl	4.0 h	-80 °C	2.0	1.3
NH 100	64	TiCl ₄	CH ₂ Cl ₂	2.5 h	-78 °C	2.0	1.5

Die Identifikation der erhaltenen Produkte war nicht möglich.

4.4.5 Darstellung von Modellverbindungen

*Umsetzungen von 2-(Tributylstannyl)furan (**16**) bzw. 2-(Trimethylsilyl)furan (**7**) mit 2-Chloro-2,4,4-trimethylpentan (TMPCl, **49**) in Gegenwart von Protonenschwamm (DTBP).*

Allgemeine Versuchsvorschrift: In einem 100 mL Schlenkkolben wurden ~ 50-70 mL trockenes Dichlormethan auf -78 °C abgekühlt und mit 2-4 Äquiv. Titan-tetrachlorid und 0.2 bis 2.0 Äquiv. DTBP_I versetzt (Tab. 4.52). Nach 2 min wurde der Kationenvorläufer 2-Chloro-2,4,4-trimethylpentan (TMPCl, **49**) zugespritzt, wobei sich die Lösung gelb-orange verfärbt. Anschließend wurde die Konzentration an Protonenschwamm durch Zusatz von weiteren 1.5-2.2 Äquiv. DTBP_{II} erhöht und das Heteroaren (**7** bzw. **16**, Tab. 1.25) zugespritzt. Die Reaktionslösung wurde für 0.75-6.0 h bei tiefer Temperatur gerührt und zur Hydrolyse über ein Kniestück in etwa 70-100 mL vorgekühlten konz. NH₃ geschüttet. Nach Phasentrennung wurde die wässrige Phase mit CH₂Cl₂ extrahiert (3 × 30 mL) und die vereinigten organischen Phasen mit Wasser neutralgewaschen (3 × 100 mL). Die Produktlösung wurde über MgSO₄ getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittel i. V. wurde ein NMR-Spektrum aufgenommen.

Tab. 4.52 Umsetzungen von 2-(Tributylstannyl)furan (**16**) bzw. 2-(Trimethylsilyl)furan (**7**) mit 2-Chlor-2,4,4-trimethylpentan (**49**, TMPCl) in Gegenwart von DTBP (-78 °C, CH₂Cl₂).

Journal-Nr	Nu	Äquivalente			DTBP		Reaktions-		Produkte ^a	
		Nu	R ⁺	LS	I	II	zeit	temp.	67	65/66
NH 113	16	1.5	1.0	3.0	2.0 ^b		0.75 h	-78 °C	100 ^c	
NH 142	16	5.0	1.0	2.0	2.0 ^b		0.75 h	-78 °C	100	
NH 147	16	1.5	1.0	4.0	0.6	2.2	0.75 h	-78 °C	63	37 ^d
NH 149	16	1.5	1.0	4.0	0.6	2.2	0.75 h	-78 °C	64	36 ^d
NH 152	16	1.0	1.0	2.7	0.4	1.5	2.0 h	-78 °C	64	36
NH 154	16	1.0	1.5	2.7	0.4	1.5	6.0 h	-78 °C	94	6
NH 150	7	1.5	1.5	4.0	0.6	2.2	0.75 h	-78 °C		100
NH 155	17	1.0	1.0	2.7	0.4	1.5	6.0 h	-78 °C	Kein Produkt	

LS = Lewis-Säure (TiCl₄); *a* Produktverhältnisse aus den Integralverhältnissen im ¹H-NMR des Rohproduktes bestimmt; *b* Polymer-gebundenes DTBP; DTBP_I = Äquivalente DTBP, die während der Ionisation zum Abfangen der durch die Lewis-Säure (TiCl₄) eingeschleppten Protonen zugesetzt wurden; DTBP_{II} = Äquivalente DTBP, die nach der Ionisation zugesetzt wurden; *c* Produktgemisch enthielt ein nicht identifizierbares Nebenprodukt; *d* Die in NH 149 eingesetzten Lösungen waren um Faktor 50 konzentrierter als in NH 147.

Neben den erwarteten Produkten wurden nicht identifizierbare Nebenprodukte erhalten, bei denen es sich vermutlich um Eliminierungsprodukte handelte.

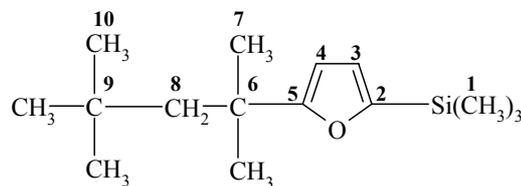
NMR-Daten

Die Auftrennung der Produktgemische und damit die Isolierung der Einzelkomponenten **65-67** war weder destillativ noch säulenchromatographisch möglich. Die Charakterisierung bzw. Identifizierung der beiden Verbindungen in den Rohprodukten erfolgte über die Signale der Furanprotonen im ¹H-NMR-Spektrum. Die Bestimmung des Produktverhältnisses erfolgte analog zu der Bestimmung der endgruppenfunktionalisierten Polymere (Kap. 4.4.1, s. S. 233).

2-(2,2,4,4-Tetramethylbutyl)-5-(trimethylsilyl)furan (65)

NH 150 d2

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz): $\delta = 0.23$ (s, 9 H, 1-H), 5.94 (d, $^3J = 3.1$ Hz 1 H, 4-H), 6.49 (d, $^3J = 3.1$ Hz, 1 H, 3-H).



Die Zuordnung der Alkylgruppen im Rohproduktspektrum war nicht möglich, da ein Gemisch mit dem eingesetzten Kationenvorläufer **49-Cl** bzw. dessen Hydrolyseprodukt **49-OH** vorlag.

Zur Bestätigung der angenommenen Struktur wurde ein hochauflösendes Massenspektrum des Produktgemisches aufgenommen, mit dem gezeigt werden konnte, dass die angenommene Verbindung im Produktgemisch enthalten ist.

 $\text{C}_{15}\text{H}_{28}\text{OSi}$

Ber. 252.1911

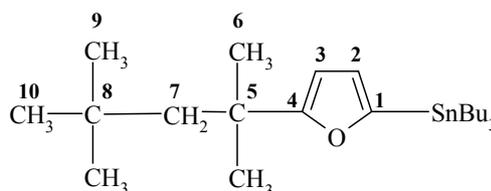
Gef. 252.1909.

2-(2,2,4,4-Tetramethylbutyl)-5-(tributylstannyl)furan (66)

NH 152

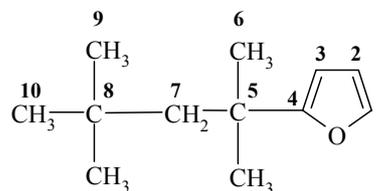
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz): $\delta = 5.96$ (d, $^3J = 3.0$ Hz, 1 H, 3-H), 6.43 (d, $^3J = 3.0$ Hz, 1 H, 2-H).

Die Zuweisung der Signale des Stannylrestes sowie des Alkylrestes ist nicht möglich.

**2-(2,2,4,4-Tetramethylbutyl)furan (67)**

NH 113

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz): $\delta = 5.95$ - 5.97 (m, 1 H, 3-H), 6.21- 6.23 (m, 1 H, 2-H), 7.24- 7.26 (m, 1 H, 1-H);



Die Zuordnung der Alkylgruppen im Rohproduktspektrum war nicht möglich, da ein Gemisch mit dem eingesetzten Kationenvorläufer **49-Cl** bzw. dessen Hydrolyseprodukt **49-OH** vorlag.

4.5 Reaktionen von silylierten Styrolen

4.5.1 Darstellung silylierter Styrole

Allgemeine Vorschrift: In einem mehrfach ausgeheizten und mit Stickstoff gefluteten 250 mL Schlenkkolben wurden die (Trialkylsilyl)phenylacetylene **69** bzw. **70** in 50 mL trockenem Pentan unter Eiskühlung vorgelegt und tropfenweise mit einer DiBAL-H Lösung (1 M in Cyclohexan) versetzt. Nach beendeter Zugabe wurden die Reaktionslösungen langsam auf Raumtemp. erwärmt und für 22 h bzw. 6 d nachgerührt. Zur Hydrolyse wurden unter Eiskühlung vorsichtig 30 mL Wasser zugegeben, wobei ein gelartiger Niederschlag (Al(OH)₃) ausfiel. Der gebildete Feststoff wurde mit 200 mL 2 N H₂SO₄ aufgelöst und die Phasen getrennt. Die wässrige Phase wurde mit Ether extrahiert (2 × 100 mL), die vereinigten organischen Phasen mit ges. Na₂CO₃-Lösung neutral gewaschen und anschließend über MgSO₄ getrocknet. Nach Einengen der Produktlösung i. Vak. wurde das Rohprodukt destillativ (Kugrohrdestillation) aufgereinigt (Tab. 4.53).

Tab. 4.53 Darstellung der silylierten Styrole **69** und **70**.

Journal-Nr.	Alkin	Äquivalente		Reaktions-		Produkt	Ausb. %	Literatur	
		Alkin	DiBAL-H	zeit	temp.			%	%
MH-I-106	69	1	1.5	22 h	r.t.	71	68	85	[118]
NH 136	70	1	1.5	6 d	r.t.	72	94	81	[119]

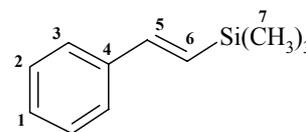
NMR-Daten

trans-β-(Trimethylsilyl)styrol (**71**)

MH-I-106

Farblose Flüssigkeit, Sdp. 130 °C/1.3 mbar (Lit.^[118] Sdp. 117 °C/15 mm Hg);

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ = 0.10 (s, 9 H, 7-H), 6.41 (d, ³J = 19.2 Hz, 1 H, 6-H), 6.82 (d, ³J = 19.2 Hz, 1 H, 5-H), 7.17-7.39 (m, 5 H, arom.-H);



^{13}C -NMR (CDCl_3 , 75.5 MHz): $\delta = -1.22$ (q, C-7), 126.4 (d, C-3), 127.9 (d, C-1), 128.5 (d, C-2), 129.5 (d, C-6), 138.4 (s, C-4), 143.6 (d, C-5) (Lit.^[118]);

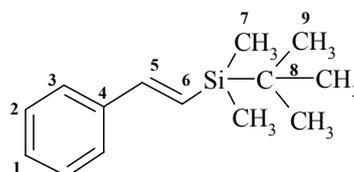
MS m/z (%) = 178, 177, 176 (M^+ , 1.2, 4.0, 21), 163, 162, 161 (M^+ - CH_3 , 4.3, 13, 100), 147, 146, 145 (M^+ - C_2H_5 , 2.9, 6.9, 47), 137, 135, 136 (1.4, 4.2, 29), 73 (M^+ - C_8H_7 , 16), 59 (M^+ - C_9H_9 , 31).

trans- β -(Dimethyl-*tert*-butylsilyl)styrol (72)

NH 136 V3

Farblose Flüssigkeit, Sdp. 96 °C/ 1.3×10^{-2} mbar;

^1H -NMR (CDCl_3 , 300 MHz): $\delta = 0.12$ (s, 6 H, 7-H), 0.92 (s, 9 H, 9-H), 6.48 (d, $^3J = 19.1$ Hz, 1 H, 6-H), 6.89 (d, $^3J = 19.1$ Hz, 1 H, 5-H), 7.26-7.45 (m, 5 H, arom.-H) (Lit.^[119]);



^{13}C -NMR (CDCl_3 , 75.5 MHz): $\delta = -6.1$ (q, C-7), 16.8 (s, C-8), 26.5 (q, C-9), 126.4 (d, C-3), 126.8 (d, C-6), 127.9 (d, C-1), 128.5 (d, C-2), 138.5 (s, C-4), 144.9 (d, C-5) (Lit.^[119]);

MS m/z (%) = 219, 218 (M^+ , 0.6, 1.3), 163, 162, 161 (M^+ - C_4H_9 , 4.7, 16, 100), 147, 146, 145 (M^+ - C_5H_{11} , 5.6, 5.4, 32), 135 (19), 73 (M^+ - $\text{C}_{11}\text{H}_{13}$, 13), 59 (M^+ - $\text{C}_{12}\text{H}_{15}$, 23).

4.5.2 Präparative Umsetzungen

Reaktionen silylierter Styrole (71, 72) mit Benzhydrylkationen (26a, 26e-g)

Allgemeine Vorschrift: In einem ausgeheizten und mit Stickstoff gespülten 100 mL Schlenkkolben wurden 300 mg (1.1-1.3 mmol) der Kationenvorläufer **26a**, **26e-g** in 20 mL trockenem CH_2Cl_2 vorgelegt und bei 0 °C mit 40 mL BCl_3 -Gas ionisiert. Nach abkühlen auf die Reaktionstemp. wurden zu der gelb bis rot gefärbten Lösung 1.5 Äquivalente des Nucleophils zugespritzt. Wenn die Farbe der Lösung im Verlauf der Reaktion weitestgehend verblasst war, wurde die Lösung langsam auf Raumtemp. erwärmt und mit 20 mL halbkonz. wässr. Ammoniak-Lösung hydrolysiert. Man trennte

die organische Phase ab, extrahierte die wässrige Phase mit CH_2Cl_2 ($3 \times 30 \text{ mL}$) und trocknete die vereinigten organischen Phasen mit MgSO_4 . Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wurde das Produkt NMR-spektroskopisch untersucht. Die Produktidentifizierung erfolgt nach säulenchromatographischer Reinigung (Tab. 4.54).

Tab. 4.54 Reaktionen der silylierten Styrole **71** und **72** mit den Benzhydrylkationen **26a-OTf**, **26e-g- BCl_4** (CH_2Cl_2).

Journal-Nr.	Alken	R-Cl	Lewis-Säure	Reaktions-		Produkt	Ausb. % ^a
				zeit	temp.		
MH-I-113	71	26a	TMSOTf	4 h	r.t.	73a	55 ^b
MH-I-114	71	26e	BCl_3	2 h	-40 °C	73e	70 ^b
NH 135	71	26f	BCl_3	3 h	-78 °C	73f	94
MH-I-121	71	26g	BCl_3	1 h	-55 °C	73g	56 ^b
NH 158	72	26a	BCl_3	5 h	r.t.	73a	74
NH 159	72	26e	BCl_3	5 h	-40 °C	73e	83
NH 160	72	26f	BCl_3	5 h	-40 °C	73f	91
NH 161	72	26g	BCl_3	4 h	-78 °C	73g	96

^a Ausbeute durch Zusatz eines internen Standards (Mesitylen) aus dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Rohproduktes bestimmt, s. S 165; ^b Isolierte Ausbeute.

NMR-Daten

1-Bis-[4-(methoxyphenyl)methyl]-*trans*-styrol (73a)

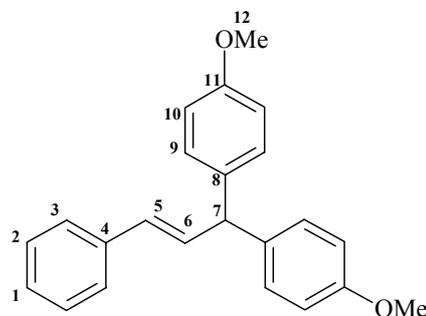
Referenzspektrum MH-I-113

Chromatographische Reinigung an Kieselgel,

Pentan/ Et_2O 1:1, farbloses Öl;

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz) δ = 3.72 (s, 6 H, 12-H), 4.73 (d, $^3J_{6,7}$ = 7.4 Hz, 1 H, 7-H), 6.24 (dd, $^3J_{6,5}$ = 15.9 Hz, $^4J_{5,7}$ = 1.0 Hz, 1 H, 5-H), 6.57 (dd, $^3J_{6,5}$ = 15.9 Hz, $^3J_{6,7}$ = 7.4 Hz, 1 H, 6-H), 6.77-6.80

(AA'BB'-System, J_{AB} = 8.8 Hz, 4 H, 10-H), 7.05-7.09 (AA'BB'-System, J_{AB} = 8.8 Hz, 4 H, 9-H), 7.13-7.31 (m, 5 H, arom.-H);



^{13}C -NMR (CDCl_3 , 75.5 MHz): $\delta = 52.4$ (d, C-7), 55.3 (q, C-12), 113.8 (d, C-10), 126.3 (d, C-3), 127.2 (d, C-1), 128.5 (d, C-2), 129.5 (d, C-5), 130.9 (d, C-9), 133.2 (d, C-6), 135.9 (s, C-8), 137.9 (s, C-4), 158.1 (s, C-11);

Die Zuordnung der ^{13}C -NMR-Signale erfolgte mittels 2D-NMR-Experimenten (HETCOR) bzw. durch Vergleich der Signale in der Serie (Schema 2.7).

MS m/z (%) = 330 (M^+ , 100), 299 ($\text{M}^+ - \text{OCH}_3$, 45), 239 (15), 227 ($\text{M}^+ - \text{C}_8\text{H}_7$, 36), 222 ($\text{M}^+ - \text{C}_7\text{H}_8\text{O}$, 41), 209 ($\text{M}^+ - \text{C}_8\text{H}_9\text{O}$, 22), 197 (34), 135 (32);

$\text{C}_{23}\text{H}_{22}\text{O}_2$ Ber. 330.1620 Gef. 330.1600 (HRMS).

1-[(4-methylphenyl-4'-methoxyphenyl)methyl]-*trans*-styrol (73e)

Referenzspektrum MH-I-114 F2

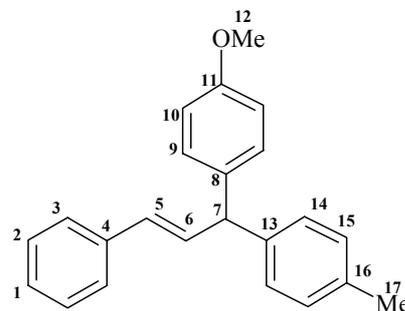
Chromatographische Reinigung an Kieselgel, Pentan/ Et_2O 3:1, gelb-oranges Öl;

^1H -NMR (CDCl_3 , 300 MHz): $\delta = 2.32$ (s, 3 H, 17-H), 3.77 (s, 3 H, 12-H), 4.80 (d, $^3J_{7,6} = 7.4$ Hz, 1 H, 7-H), 6.32 (dd, $^3J_{5,6} = 15.8$ Hz, $^4J_{5,7} = 0.9$ Hz, 1 H, 5-H), 6.63 (dd, $^3J_{6,7} = 7.4$ Hz, $^3J_{5,6} = 15.8$ Hz, 1 H, 6-H), 6.81-7.37 (m, 13 H, arom.-H);

^{13}C -NMR (CDCl_3 , 75.5 MHz): $\delta = 21.0$ (q, C-17), 53.0 (d, C-7), 55.2 (q, C-12), 113.8 (d, C-10), 126.3 (d, C-3), 127.2 (d, C-1), 128.2, 128.7, 129.1 (3 d, C-2, C-14, C-15), 129.6 (d, C-5), 131.0 (d, C-9), 133.1 (d, C-6), 135.9 (2 s, C-8, C-13), 137.4 (s, C-4), 140.8 (s, C-16), 158.1 (s, C-11);

MS m/z (%) = 315, 314 ($\text{M}^+ + 1$, M^+ , 23, 100), 300, 299 ($\text{M}^+ - \text{CH}_3$, 17, 71), 283 ($\text{M}^+ - \text{OCH}_3$, 15), 222 ($\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_5\text{O}$, 20), 211 (27), 206 ($\text{M}^+ - \text{C}_7\text{H}_8\text{O}$, 21), 191 (20), 178 (11);

$\text{C}_{23}\text{H}_{22}\text{O}$ Ber. 314.1671 Gef. 314.1656 (HRMS).

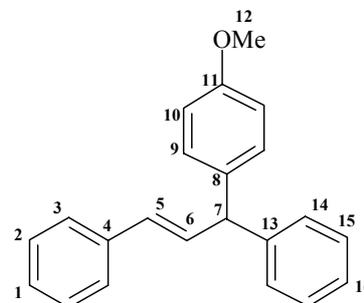


1-[(4-methoxyphenyl)phenyl)methyl]-*trans*-styrol (73f)

Referenzspektrum NH 135 F2

Chromatographische Reinigung an neutralem Al₂O₃, Pentan/Et₂O 10:1, farbloses Öl;

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ = 3.78 (s, 3 H, 12-H), 4.85 (d, ³J_{7,6} = 7.4 Hz, 1 H, 7-H), 6.32 (dd, ³J_{5,6} = 15.8 Hz, ⁴J_{5,7} = 1.1 Hz, 1 H, 5-H), 6.65 (dd, ³J_{6,7} = 7.4 Hz, ³J_{5,6} = 15.8 Hz, 1 H, 6-H), 6.83-6.86 (AA'BB'-System, J_{A,B} = 8.8 Hz, 2 H, 10-H), 7.13-7.16 (AA'BB'-System, J_{A,B} = 8.8 Hz, 2 H, 9-H), 7.17-7.38 (m, 10 H, arom.-H);



¹³C-NMR (CDCl₃, 75.5 MHz): δ = 53.4 (d, C-7), 55.3 (q, C-12), 113.9 (d, C-10), 126.3 (d, C-3), 126.4 (d, C-16), 127.2 (d, C-1), 128.4, 128.5, 128.6 (3 d, C-2, C-14, C-15), 129.6 (d, C-5), 131.2 (d, C-9), 132.9 (d, C-6), 135.7 (s, C-8), 137.3 (s, C-4), 143.8 (s, C-13), 158.2 (s, C-11);

MS m/z (%) = 301, 300 (M⁺+1, M⁺, 22, 100), 269 (M⁺-OCH₃, 18), 222 (M⁺-C₆H₆, 21), 209 (M⁺-C₇H₇, 19), 197 (M⁺-C₈H₇, 14), 191 (M⁺-C₇H₈O, 32), 178 (M⁺-C₈H₁₀O, 20), 165 (20), 121 (16), 115 (M⁺-C₁₃H₁₃O, 19), 91 (16), 77 (M⁺-C₁₆H₁₅O, 6.1);

C₂₂H₂₀O

Ber. 300.1514

Gef. 300.1505 (HRMS).

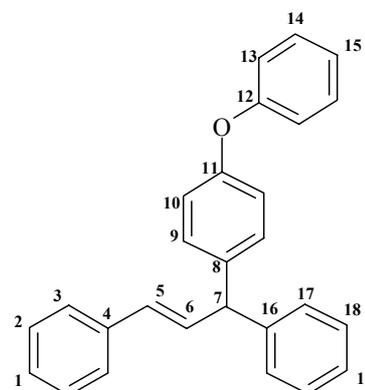
1-[(4-phenoxyphenyl)phenyl)methyl]-*trans*-styrol (73g)

Referenzspektrum NH 161 F6

Chromatographische Reinigung an neutralem Al₂O₃, Pentan/Et₂O 10:1, farbloses Öl;

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ = 4.85 (d, ³J_{7,6} = 7.4 Hz, 1 H, 7-H), 6.35 (d, ³J_{5,6} = 15.8 Hz, 1 H, 5-H), 6.64 (dd, ³J_{6,7} = 7.4 Hz, ³J_{5,6} = 15.8 Hz, 1 H, 6-H), 6.92-7.37 (m, 15 H, arom.-H);

¹³C-NMR (CDCl₃, 75.5 MHz): δ = 53.5 (d, C-7), 118.7, 118.9 (2 d, C-10, C-13), 123.1 (d, C-15), 126.3 (d, C-3), 126.5 (d, C-19), 127.3 (d, C-1), 128.5, 128.6 (3 d, C-2, C-17, C-18), 129.7 (d, C-5), 129.9 (d, C-14), 131.4 (d, C-9), 132.6 (d, C-6), 137.2 (s, C-4), 138.4 (s, C-8), 143.5 (s, C-16), 155.3, 157.7 (2 s, C-11, C-12);



MS m/z (%) = 362 (M^+ , 71), 284 ($M^+ - C_6H_6$, 11), 274 (31), 269 ($M^+ - C_6H_5O$, 65), 259 ($M^+ - C_8H_7$, 100), 197 (64), 191 (54), 178 ($M^+ - C_{13}H_{12}O$, 29), 165 (42), 105 (32), 77 (43).

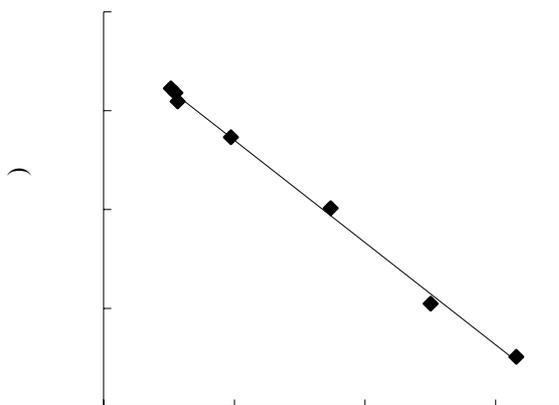
4.5.3 Kinetische Untersuchungen

Tab. 4.55 Reaktion von β -(Trimethylsilyl)styrol (**71**) mit [Bis-(4-methoxyphenyl)-methyl]-triflat (**26a-OTf**) (CH_2Cl_2).

Nr.	T/°C	[26a] ₀ / mol L ⁻¹	[71] ₀ / mol L ⁻¹	[TMSOTf] ₀ / mol L ⁻¹	U/ %	k/ L mol ⁻¹ s ⁻¹
MH160698.0	20.7	1.01×10^{-4}	1.35×10^{-3}	5.10×10^{-3}	60	2.73
MH160698.1	20.1	1.13×10^{-4}	2.87×10^{-3}	5.45×10^{-3}	70	2.64
MH060898.3	19.8	2.86×10^{-5}	5.03×10^{-3}	4.98×10^{-3}	87	2.48
MH170698.1	13.0	2.41×10^{-4}	5.14×10^{-3}	5.10×10^{-3}	59	1.89
MH170698.0	1.0	5.75×10^{-5}	3.39×10^{-3}	4.92×10^{-3}	94	1.10
MH160698.4	-10.0	9.24×10^{-5}	2.92×10^{-3}	4.24×10^{-3}	54	5.43×10^{-1}
MH160698.5	-18.8	1.04×10^{-4}	4.10×10^{-3}	4.71×10^{-3}	51	3.62×10^{-1}

Variation der Nucleophilkonzentration um Faktor 3.7;

$$k_{(20^\circ\text{C})} = 2.58 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$



Eyring-Parameter:

$$\Delta H^\ddagger = (30.308 \pm 0.465) \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta S^\ddagger = (-133.485 \pm 1.669) \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

Korrelationskoeffizient: -0.9994

Arrhenius-Parameter:

$$E_A = (32.593 \pm 0.467) \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\lg A = 6.222 \pm 0.087$$

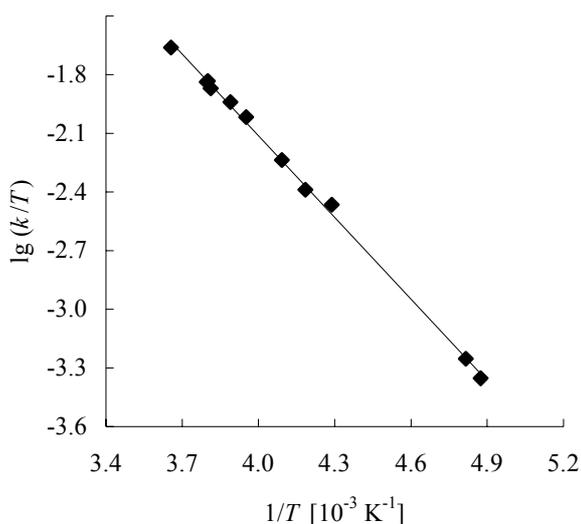
Korrelationskoeffizient: -0.9995

Tab. 4.56 Reaktion von β -(Trimethylsilyl)styrol (**71**) mit [(4-Methoxyphenyl-4'-methylphenyl)methyl]-tetrachloroborat (**26e-BCl₄**) (CH₂Cl₂).

Nr.	T/°C	[26e] ₀ / mol L ⁻¹	[71] ₀ / mol L ⁻¹	[BCl ₃] ₀ / mol L ⁻¹	U/ %	k/ L mol ⁻¹ s ⁻¹
MH030898.5	0.4	4.40×10^{-5}	9.12×10^{-4}	4.23×10^{-2}	57	5.97
MH030898.6	-9.8	4.58×10^{-5}	2.53×10^{-3}	2.23×10^{-2}	64	3.83
MH030898.0	-10.0	3.46×10^{-5}	1.15×10^{-3}	2.02×10^{-2}	56	3.87
MH060898.0	-10.8	6.35×10^{-5}	3.95×10^{-3}	1.86×10^{-2}	58	3.54
MH100898.0	-16.0	6.87×10^{-5}	6.83×10^{-3}	9.27×10^{-3}	70	2.95
MH100898.1	-20.1	3.53×10^{-5}	2.77×10^{-3}	9.92×10^{-3}	80	2.43
MH290998.1	-28.8	1.60×10^{-4}	3.37×10^{-3}	3.99×10^{-3}	89	1.42
MH250998.0	-34.2	1.35×10^{-4}	3.56×10^{-3}	1.04×10^{-2}	74	9.76×10^{-1}
MH030898.4	-40.0	4.26×10^{-5}	2.65×10^{-3}	2.07×10^{-2}	77	7.99×10^{-1}
MH300998.1	-65.5	1.56×10^{-4}	3.27×10^{-3}	2.46×10^{-3}	85	1.16×10^{-1}
MH300998.0	-68.0	1.54×10^{-4}	3.24×10^{-3}	4.53×10^{-3}	53	9.10×10^{-2}

Variation der Nucleophilkonzentration um Faktor 3.5;

$$k_{(20^\circ\text{C})} = 1.49 \times 10^1 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Eyring-Parameter:

$$\Delta H^\ddagger = (26.680 \pm 0.371) \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta S^\ddagger = (-131.298 \pm 1.529) \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

Korrelationskoeffizient: -0.9991

Arrhenius-Parameter:

$$E_A = (28.627 \pm 0.355) \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\lg A = 6.268 \pm 0.077$$

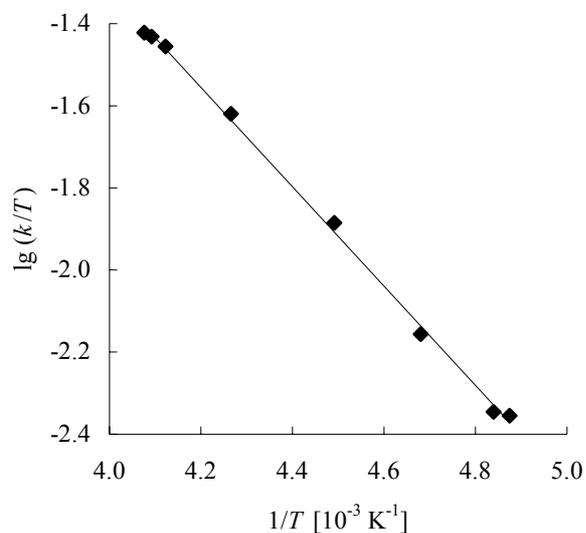
Korrelationskoeffizient: -0.9993

Tab. 4.57 Reaktion von β -(Trimethylsilyl)styrol (**71**) mit [(4-Methoxyphenylphenyl)-methyl]-tetrachloroborat (**26f-BCl₄**) (CH₂Cl₂).

Nr.	T/°C	[26f] ₀ / mol L ⁻¹	[71] ₀ / mol L ⁻¹	[BCl ₃] ₀ / mol L ⁻¹	U/ %	k/ L mol ⁻¹ s ⁻¹
HR110898.0	-27.8	7.21×10^{-5}	1.45×10^{-3}	4.31×10^{-2}	84	9.29
HR110898.1	-28.8	6.84×10^{-5}	2.74×10^{-3}	4.10×10^{-2}	85	9.05
MH120898.0	-30.6	7.06×10^{-5}	7.07×10^{-4}	4.21×10^{-2}	91	8.50
MH110998.4	-38.7	6.95×10^{-5}	1.67×10^{-3}	3.99×10^{-2}	97	5.63
MH110898.3	-50.5	7.11×10^{-5}	3.56×10^{-3}	4.09×10^{-2}	96	2.90
MH110898.2	-59.5	4.80×10^{-5}	1.92×10^{-3}	3.68×10^{-2}	93	1.49
MH110898.1	-66.5	2.98×10^{-5}	1.79×10^{-3}	3.43×10^{-2}	56	9.32×10^{-1}
MH110898.0	-68.0	2.32×10^{-5}	3.10×10^{-3}	4.44×10^{-2}	59	9.07×10^{-1}

Variation der Nucleophilkonzentration um Faktor 3.9;

$$k_{(20^\circ\text{C})} = 7.31 \times 10^1 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Eyring-Parameter:

$$\Delta H^\ddagger = (23.145 \pm 0.400) \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta S^\ddagger = (-130.143 \pm 1.775) \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

Korrelationskoeffizient: -0.9991

Arrhenius-Parameter:

$$E_A = (25.011 \pm 0.394) \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\lg A = 6.309 \pm 0.091$$

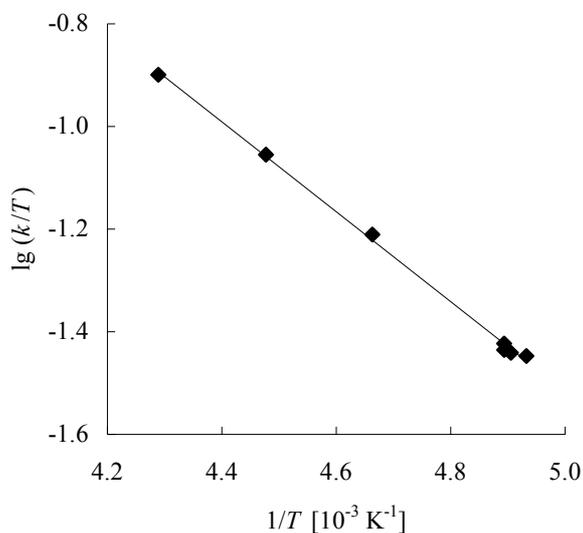
Korrelationskoeffizient: -0.9993

Tab. 4.58 Reaktion von β -(Trimethylsilyl)styrol (**71**) mit [(4-Phenoxyphenylphenyl)-methyl]-tetrachloroborat (**26g-BCl₄**) (CH₂Cl₂).

Nr.	T/°C	[26g] ₀ / mol L ⁻¹	[71] ₀ / mol L ⁻¹	[TMSOTf] ₀ / mol L ⁻¹	U/ %	k/ L mol ⁻¹ s ⁻¹
MH270898.3	-40.0	7.83×10^{-5}	1.19×10^{-3}	4.32×10^{-2}	89	2.94×10^1
MH270898.2	-49.8	6.74×10^{-5}	2.07×10^{-3}	3.67×10^{-3}	69	1.97×10^1
MH270898.1	-58.7	6.98×10^{-5}	1.28×10^{-3}	3.81×10^{-2}	94	1.32×10^1
MH270898.0	-68.8	9.31×10^{-5}	3.20×10^{-3}	4.01×10^{-2}	92	7.50
MH260898.3	-68.8	8.34×10^{-5}	4.09×10^{-3}	3.64×10^{-2}	94	7.71
MH260898.1	-69.3	9.05×10^{-5}	8.88×10^{-4}	4.02×10^{-2}	97	7.38
MH260898.0	-70.4	6.24×10^{-5}	4.52×10^{-3}	3.94×10^{-2}	93	7.24

Variation der Nucleophilkonzentration um Faktor 5.1;

$$k_{(20^\circ\text{C})} = 2.20 \times 10^2 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Eyring-Parameter:

$$\Delta H^\ddagger = (16.782 \pm 0.300) \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta S^\ddagger = (-142.700 \pm 1.418) \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

Korrelationskoeffizient: -0.9992

Arrhenius-Parameter:

$$E_A = (18.580 \pm 0.293) \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\lg A = 5.636 \pm 0.072$$

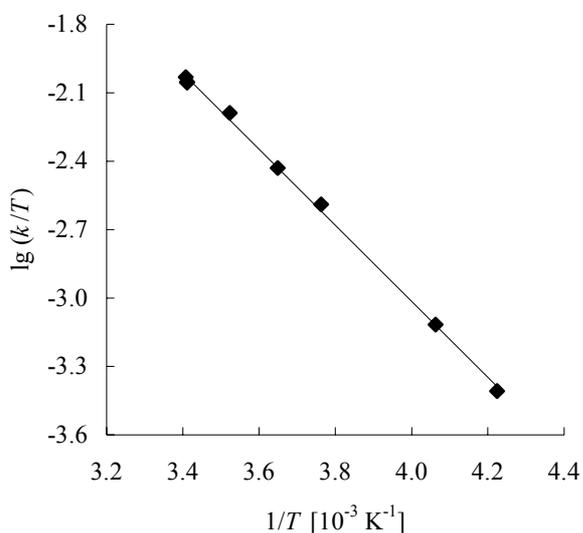
Korrelationskoeffizient: -0.9993

Tab. 4.59 Reaktion von β -(Dimethyl-*tert*-butylsilyl)styrol (**72**) mit [Bis-(4-methoxyphenyl)methyl]-triflat (**26a-OTf**) (CH₂Cl₂).

Nr.	T/°C	[26a] ₀ / mol L ⁻¹	[72] ₀ / mol L ⁻¹	[TMSOTf] ₀ / mol L ⁻¹	U/ %	k/ L mol ⁻¹ s ⁻¹
HR310320.0	20.0	3.35×10^{-5}	1.18×10^{-3}	1.70×10^{-3}	55	2.58
HR310320.1	20.0	2.91×10^{-5}	1.06×10^{-3}	1.52×10^{-3}	69	2.60
HR310320.2	20.3	3.80×10^{-5}	8.99×10^{-4}	1.94×10^{-3}	68	2.73
HR310320.3	10.7	3.56×10^{-5}	2.11×10^{-3}	1.81×10^{-3}	63	1.84
MH 310320.3	0.9	3.54×10^{-5}	1.67×10^{-3}	1.80×10^{-3}	62	1.02
MH 310320.2	-7.4	2.75×10^{-5}	2.28×10^{-3}	1.60×10^{-3}	84	6.84×10^{-1}
MH 310320.8	-27.0	3.28×10^{-5}	1.94×10^{-3}	2.39×10^{-3}	78	1.88×10^{-1}
MH 310320.7	-36.4	3.60×10^{-5}	4.25×10^{-3}	2.62×10^{-3}	72	9.24×10^{-2}

Variation der Nucleophilkonzentration um Faktor 4.7 über die Aktivierung;

$$k_{(20^\circ\text{C})} = 2.71 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$



Eyring-Parameter:

$$\Delta H^\ddagger = (31.939 \pm 0.531) \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta S^\ddagger = (-127.549 \pm 1.960) \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

Korrelationskoeffizient: -0.9992

Arrhenius-Parameter:

$$E_A = (34.140 \pm 0.511) \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\lg A = 6.516 \pm 0.099$$

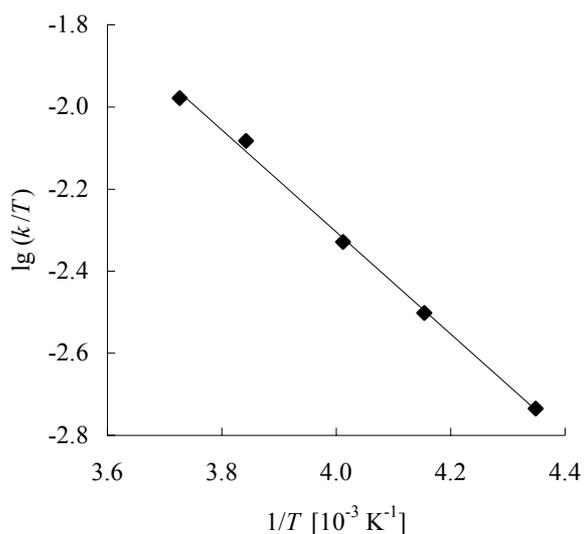
Korrelationskoeffizient: -0.9993

Tab. 4.60 Reaktion von β -(Dimethyl-*tert*-butylsilyl)styrol (**72**) mit [(4-Methoxyphenyl-4'-methylphenyl)-methyl]-tetrachloroborat (**26e-BCl₄**) (CH₂Cl₂).

Nr.	T/°C	[26e] ₀ / mol L ⁻¹	[72] ₀ / mol L ⁻¹	[BCl ₃] ₀ / mol L ⁻¹	U/ %	k/ L mol ⁻¹ s ⁻¹
HR310320.4	-4.8	4.33×10^{-5}	2.21×10^{-3}	1.90×10^{-3}	60	2.82
MH040420.3	-12.9	2.75×10^{-5}	7.91×10^{-4}	3.41×10^{-2}	47	2.15
MH040420.1	-23.9	2.72×10^{-5}	1.40×10^{-3}	3.37×10^{-2}	64	1.17
MH040420.0	-32.4	4.88×10^{-5}	2.15×10^{-3}	4.33×10^{-2}	58	7.59×10^{-1}
MH030420.6	-43.2	7.14×10^{-5}	6.76×10^{-4}	4.30×10^{-2}	86	4.24×10^{-1}

Variation der Nucleophilkonzentration um Faktor 3.3 über die Aktivierung;

$$k_{(20^\circ\text{C})} = 7.82 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$



Eyring-Parameter:

$$\Delta H^\ddagger = (23.799 \pm 0.697) \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta S^\ddagger = (-146.496 \pm 2.803) \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

Korrelationskoeffizient: -0.9987

Arrhenius-Parameter:

$$E_A = (25.862 \pm 0.695) \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\lg A = 5.498 \pm 0.146$$

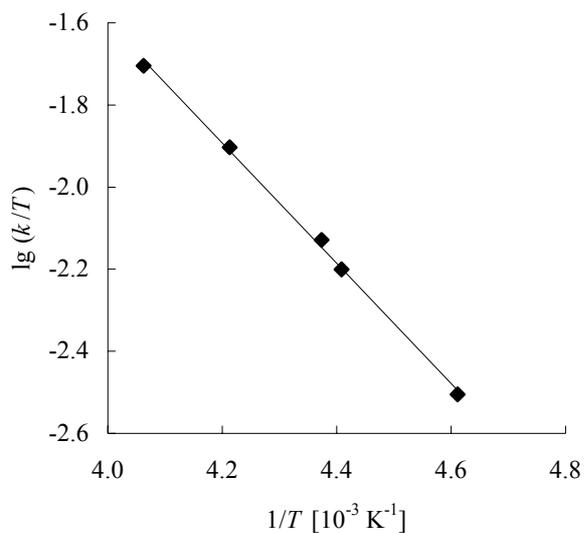
Korrelationskoeffizient: -0.9989

Tab. 4.61 Reaktion von β -(Dimethyl-*tert*-butylsilyl)styrol (**72**) mit [(4-Methoxyphenyl)-phenyl]-methyl]-tetrachloroborat (**26f-BCl₄**) (CH₂Cl₂).

Nr.	T/°C	[26f] ₀ / mol L ⁻¹	[72] ₀ / mol L ⁻¹	[BCl ₃] ₀ / mol L ⁻¹	U/ %	k/ L mol ⁻¹ s ⁻¹
MH310320.0	-27.0	4.94×10^{-5}	1.74×10^{-3}	3.97×10^{-2}	79	4.86
MH300320.6	-35.8	4.36×10^{-5}	1.15×10^{-3}	3.50×10^{-2}	61	2.97
MH300320.5	-44.5	4.77×10^{-5}	1.89×10^{-3}	3.83×10^{-2}	54	1.70
MH300320.4	-46.3	4.59×10^{-5}	3.64×10^{-3}	3.69×10^{-2}	77	1.43
MH300320.1	-56.3	4.14×10^{-5}	2.92×10^{-3}	3.33×10^{-2}	57	6.78×10^{-1}

Variation der Nucleophilkonzentration um Faktor 3.2 über die Aktivierung;

$$k_{(20^\circ\text{C})} = 5.34 \times 10^1 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$



Eyring-Parameter:

$$\Delta H^\ddagger = (28.029 \pm 0.692) \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta S^\ddagger = (-116.094 \pm 3.002) \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

Korrelationskoeffizient: -0.9991

Arrhenius-Parameter:

$$E_A = (29.950 \pm 0.674) \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\lg A = 7.054 \pm 0.153$$

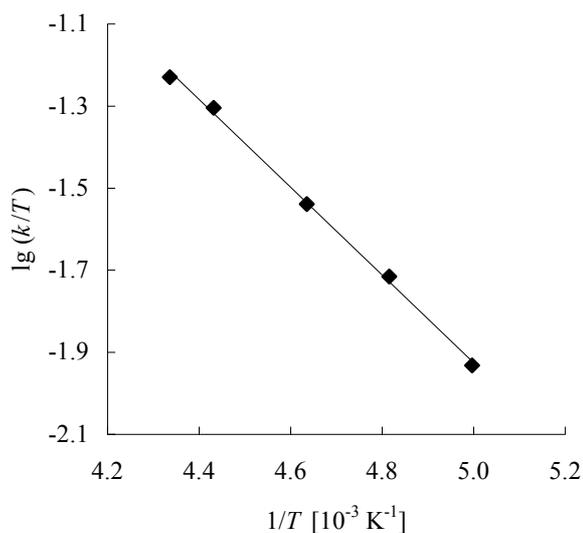
Korrelationskoeffizient: -0.9992

Tab. 4.62 Reaktion von β -(Dimethyl-*tert*-butylsilyl)styrol (**72**) mit [(4-Phenoxyphenylphenyl)methyl]-tetrachloroborat (**26g-BCl₄**) (CH₂Cl₂).

Nr.	T/°C	[26g] ₀ / mol L ⁻¹	[72] ₀ / mol L ⁻¹	[BCl ₃] ₀ / mol L ⁻¹	U/ %	k/ L mol ⁻¹ s ⁻¹
MH030420.5	-42.5	3.64×10^{-5}	5.74×10^{-4}	3.64×10^{-2}	83	1.36×10^1
MH030420.4	-47.5	3.81×10^{-5}	3.61×10^{-4}	3.81×10^{-2}	67	1.12×10^1
MH030420.3	-57.4	3.76×10^{-5}	1.07×10^{-3}	3.76×10^{-2}	95	6.24
MH030420.1	-65.5	4.15×10^{-5}	8.68×10^{-4}	4.15×10^{-2}	95	4.00
MH030420.0	-73.0	4.30×10^{-5}	1.80×10^{-3}	4.30×10^{-2}	80	2.34

Variation der Nucleophilkonzentration um Faktor 5.0 über die Aktivierung;

$$k_{(20^\circ\text{C})} = 1.72 \times 10^2 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$



Eyring-Parameter:

$$\Delta H^\ddagger = (20.414 \pm 0.519) \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta S^\ddagger = (-132.362 \pm 2.412) \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

Korrelationskoeffizient: -0.9990

Arrhenius-Parameter:

$$E_A = (22.200 \pm 0.506) \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\lg A = 6.173 \pm 0.123$$

Korrelationskoeffizient: -0.9992

4.5.4 Die Borodesilylierung

Überprüfung der vollständigen Ionisation mit BCl_3 durch Reproduktionsmessungen mit Styrol (74).

Tab. 4.63 Reaktion von Styrol (74) mit [(4-Methoxyphenyl-4'-methylphenyl)methyl]-tetrachloroborat (26e- BCl_4) (CH_2Cl_2).

Nr.	T/°C	[26e] ₀ / mol L ⁻¹	[74] ₀ / mol L ⁻¹	[BCl ₃] ₀ / mol L ⁻¹	U/ %	k/ L mol ⁻¹ s ⁻¹
MH220998.0	-42.0	1.37×10^{-4}	3.31×10^{-3}	4.15×10^{-2}	78	6.01
MH220998.1	-42.0	1.28×10^{-4}	4.66×10^{-3}	3.89×10^{-2}	75	6.16

Tab. 4.64 Reaktion von Styrol (74) mit [(4-Methoxyphenylphenyl)methyl]-tetrachloroborat (26f- BCl_4) (CH_2Cl_2).

Nr.	T/°C	[26f] ₀ / mol L ⁻¹	[74] ₀ / mol L ⁻¹	[BCl ₃] ₀ / mol L ⁻¹	U/ %	k/ L mol ⁻¹ s ⁻¹
MH220998.3	-42.0	6.05×10^{-5}	1.31×10^{-3}	4.10×10^{-2}	78	3.70×10^1
MH220998.4	-62.2	5.13×10^{-5}	1.11×10^{-3}	3.48×10^{-2}	81	1.40×10^1

Tab. 4.65 Reaktion von Styrol (74) mit [(4-Phenoxyphenylphenyl)methyl]-tetrachloroborat (26g- BCl_4) (CH_2Cl_2).

Nr.	T/°C	[26g] ₀ / mol L ⁻¹	[74] ₀ / mol L ⁻¹	[BCl ₃] ₀ / mol L ⁻¹	U/ %	k/ L mol ⁻¹ s ⁻¹
MH220998.6	-60.0	1.07×10^{-4}	6.20×10^{-4}	3.88×10^{-2}	80	2.29×10^2

Kinetische Untersuchungen zur Borodesilylierungsreaktion von β -(Trimethylsilyl)styrol (71) mit BCl_3

Allgemeine Vorschrift: In einem ausgeheizten NMR-Röhrchen wurden unter Argonatmosphäre (glove box) 0.5 mL einer 0.126 molaren β -(Trimethylsilyl)styrol-Lösung (71) in CD_2Cl_2 vorgelegt und das Röhrchen mit einem Septum verschlossen. Nach Aufnahme eines ^1H -NMR-Spektrums (400 MHz, 20 °C) wurden 0.125 bzw. 0.175 mL einer 0.888 molaren BCl_3 -Lösung zugespritzt und die NMR-spektroskopische Verfolgung der Reaktion begonnen. Zum Ansetzen der Bortrichlorid-Lösung wurden in einem 10 mL Schlenkkolben 2 mL CD_2Cl_2 unter Stickstoff auf -30 °C abgekühlt und über ein Septum 40 mL BCl_3 -Gas vorsichtig eingespritzt. Anschließend wurde die Lösung bei tiefen Temperaturen aufbewahrt. Der Verlauf der Reaktion wurde anhand der Abnahme des Integrals der Trimethylsilylgruppe bei $\delta = 0.16$ bzw. der Zunahme des Integrals für das bei der Reaktion gebildete Chlortrimethylsilan $\delta = 0.44$ verfolgt. In den einzelnen ^1H -NMR-Spektren der kinetischen Experimente wurde als Nebenprodukt Styrol (74) identifiziert. Dieses wurde durch *ipso*-Protodesilylierung des eingesetzten β -(Trimethylsilyl)styrols (71) durch über die Lewis-Säure eingeschleppte Protonen gebildet. Wie aus den im Verlauf der Verfolgung aufgenommenen Einzelspektren hervorgeht, verlief die Konkurrenzreaktion deutlich schneller als die beobachtete Borodesilylierung. Sie war bei Aufnahme des ersten NMR-Spektrums der kinetischen Verfolgung (150-195 sec) bereits vollständig abgeschlossen. Der Anteil an Styrol im Reaktionsgemisch stieg danach nicht mehr an, d. h. in den Einzelspektren wurde jeweils ein konstanter Anteil an Styrol (74) identifiziert.

Zur Berücksichtigung dieser Konkurrenzreaktion wurde bei den Auswertungen der Experimente die Konzentration an eingesetztem β -(Trimethylsilyl)styrol (71) um die Menge an gebildetem Styrol (74) nach unten korrigiert und die Auswertung mit dem ersten aufgenommenen Spektrum, also nach 150 bzw. 195 sec begonnen.

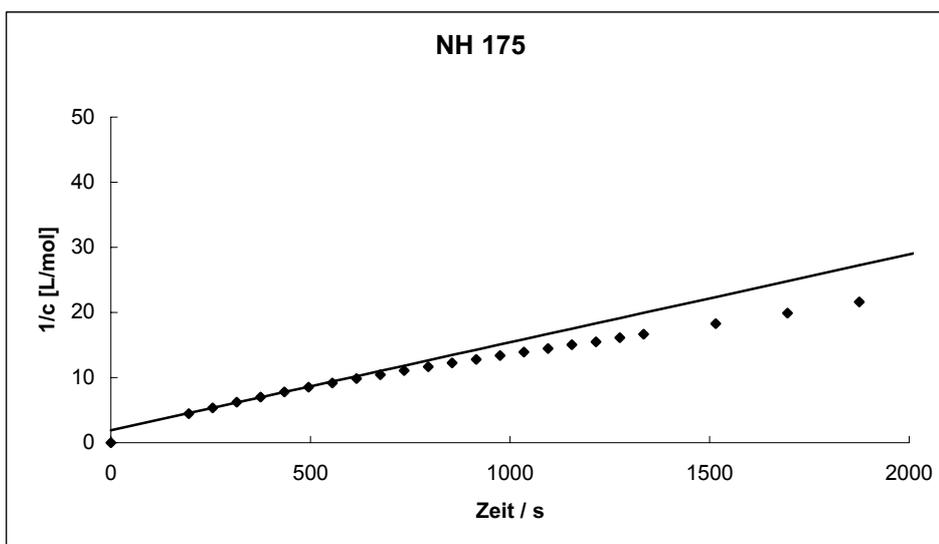
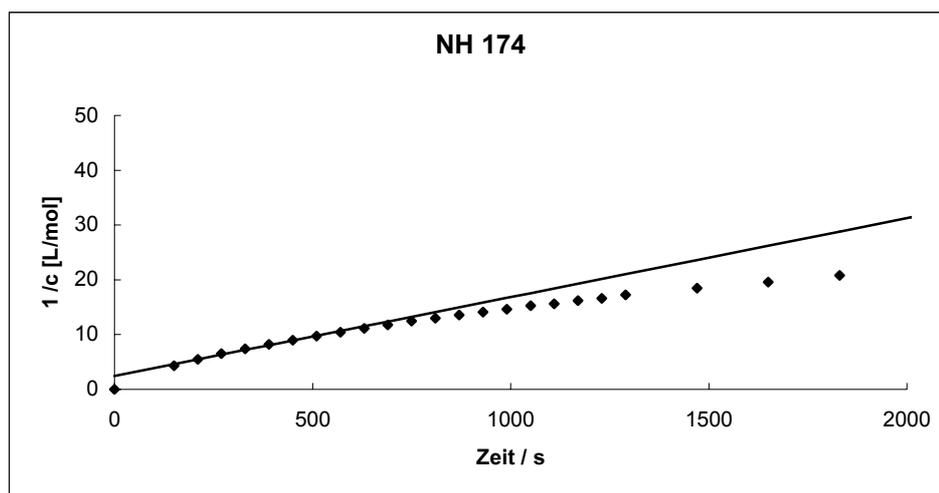
Tab. 4.66 $^1\text{H-NMR}$ -kinetische Verfolgung der Reaktion von *trans*- β -(Trimethylsilyl)-styrol (**71**) mit BCl_3 (CD_2Cl_2 , 400 MHz).

Nr.	T/°C	[71] _a / mol L ⁻¹	[BCl_3] ₀ / mol L ⁻¹	U/ %	k/ L mol ⁻¹ s ⁻¹
NH 174	20.0	7.58×10^{-2}	1.78×10^{-1}	60	1.46×10^{-2}
NH 175	20.0	6.53×10^{-2}	2.30×10^{-1}	60	1.38×10^{-2}

a Um die Menge an durch *ipso*-Protodesilylierung gebildetem Styrol korrigiert. Variation der Bortrichloridkonzentration um Faktor 1.3;

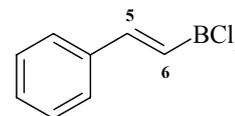
$k_{(20^\circ\text{C})} 1.40 \times 10^{-2} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$

Die linearisierten Auswertungen sind im Folgenden abgebildet:



NMR-Daten**trans- β -(Dichlorboryl)styrol (76)**

MH-I-120

 ^{11}B -NMR (CDCl_3 , 200 MHz): $\delta = 53.21$. (Lit.^[132])

Die Verbindung liegt im Gemisch mit BCl_3 , sowie Hydrolyseprodukten des Bortrichlorids vor.

^1H -NMR (CD_2Cl_2 , 400 MHz): $\delta = 6.77$ (d, $^3J = 17.5$ Hz, 1 H, 6-H), 7.41-7.48 (m, 3 H, arom.-H), 7.64-7.66 (m, 2 H, arom.-H), 7.85 (d, $^3J = 17.5$ Hz, 1 H, 5-H).

4.6 Reaktionen von silylierten Phenylacetylenen

4.6.1 Darstellung silylierter Phenylacetylene

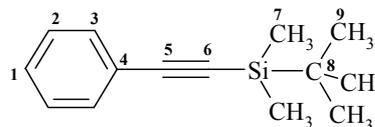
Allgemeine Vorschrift: In einem ausgeheizten und mit Stickstoff gespülten 250 mL Dreihalskolben mit Rückflusskühler und Septum wurde Phenylacetylen (77) in 100 mL trockenem Ether vorgelegt und auf Eisbadtemperatur abgekühlt. Nach Zugabe von 1.0-1.3 Äquivalenten *n*-BuLi (15 %ige Lösung in Hexan) wurde zunächst 30 min bei 0 °C gerührt und anschließend 2 h bei Raumtemperatur weitergerührt (Tab. 4.67), bevor die gelbe Lösung mit 1 Äquivalent Chlorsilan versetzt wurde. Das Reaktionsgemisch wurde für mehrere Stunden auf Rückflusstemp. erhitzt. Zur Hydrolyse wurden 125 mL einer ges. NH_4Cl -Lösung zugesetzt. Nach Phasentrennung wurde die wässrige Phase mit Ether (3×100 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit dest. H_2O neutral gewaschen und über MgSO_4 getrocknet. Nach Einengen der Rohproduktlösung i. Vak. und fraktionierender Destillation wurde das Produkt erhalten (Tab. 4.67).

Tab. 4.67 Darstellung der silylierten Phenylacetylene **70** und **92**.

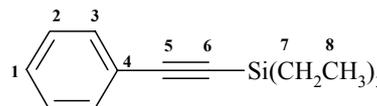
Journal-Nr.	Äquiv. <i>n</i> -BuLi	ClSiR ₃	Rkt.-zeit	Solvens	Produkt	Ausb. %	Literatur %
NH 28	1.3	ClSiEt ₃	2 h	THF	92	76	50-60 [147]
MH-I-126	1.0	ClSiMe ₂ ^t Bu	3 d	Et ₂ O	70	83	60 [148]

NMR-Daten:**1-(Dimethyl-*tert*-butylsilyl)-3-phenylpropin (70)**

MH-I-126, NH 98

Farblose Flüssigkeit, Sdp. 60 °C/1.1 × 10⁻² mbar (Lit.^[148]: Sdp. 72 °C/0.15 mm Hg),¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ = 0.21 (s, 6 H, 7-H), 1.03 (s, 9 H, 9-H), 7.30-7.51 (m, 5 H, 1-H, 2-H, 3-H);¹³C-NMR (CDCl₃, 75.5 MHz): δ = -4.6 (q, C-7), 16.7 (s, C-8), 26.1 (q, C-9), 92.4 (s, C-6), 105.8 (s, C-5), 123.4 (s, C-4), 128.2 (d, C-1), 128.4 (d, C-3), 132.0 (d, C-2);MS *m/z* (%) = 217, 216 (M⁺, 0.5, 2.5), 161, 160, 159 (M⁺-C₄H₉, 4.4, 17, 100).**1-(Triethylsilyl)-3-phenylpropin (92)**

NH 28

Chromatographische Reinigung an neutralem Al₂O₃, Pentan, farblose Flüssigkeit, Sdp. 100 °C/1.1 × 10⁻³ mbar;¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ = 0.67 (q, ³*J* = 8.0 Hz, 6 H, 7-H), 1.05 (t, ³*J* = 8.1 Hz, 9 H, 8-H), 7.28-7.49 (m, 5 H, 1-H, 2-H, 3-H);¹³C-NMR (CDCl₃, 75.5 MHz): δ = 4.5 (q, C-8), 7.5 (t, C-7), 91.6 (s, C-6), 106.4 (s, C-5), 123.4 (s, C-4), 128.2

(d, C-3), 128.4 (d, C-1), 132.1 (d, C-2);

MS m/z (%) = 217, 216 (M^+ , 1.2, 6.0), 189, 188, 187 (M^+ -C₂H₅, 5.5, 25, 99), 161, 160, 159 (M^+ -C₄H₉, 3.3, 13, 100), 133, 132, 131 (M^+ -C₆H₁₃, 2.8, 9.7, 97), 105 (14).

4.6.2 Präparative Untersuchungen

Reaktionen der silylierten Phenylacetylene (69, 70, 92) mit Benzhydrylkationen

Allgemeine Vorschrift: Die präparativen Umsetzungen wurden analog der Reaktionen von silylierten Styrolen mit Benzhydrylkationen (Kapitel 4.5.2) durchgeführt. Es wurden 200-250 mg (0.7-1.1) Äquivalente der Kationenvorläufer **26e-g** eingesetzt.

Tab. 4.68 Reaktionen der silylierten Phenylacetylene **69**, **70** und **92** mit den Benzhydryl-tetrachloroboraten **26e-g-BCl₄** (CH₂Cl₂).

Journal-Nr.	Alkin	R-Cl	Lewis-Säure	Reaktions-		Aufarbeitung	Produkt	Ausb. %
				zeit	temp.			
MH-I-136	69	26e	BCl ₃	3 h	-78 °C	H ₂ O	93e	64 ^a
NH 117	69	26f	BCl ₃	3 h	-78 °C	H ₂ O	93f	53 ^b
NH 177	69	26g	BCl ₃	5 h	-78 °C	H ₂ O	93g	70 ^b
NH 118	92	26e	BCl ₃	4 h	-78 °C	H ₂ O	93e	33 ^{b,c}
NH 118V2	92	26e	BCl ₃	5 h	-78 °C	NH ₄ F ^d	93e	35 ^{b,c}
NH 189	92	26f	BCl ₃	5 h	-78 °C	NH ₄ F ^d	93f	29 ^b
NH 188	92	26g	BCl ₃	3 h	-78 °C	NH ₄ F ^d	93g	60 ^{b,e}

a Isolierte Ausbeute; *b* Ausbeute nach Zusatz eines internen Standards (Mesitylen) aus dem ¹H-NMR-Spektrum des Rohproduktes bestimmt, s. S. 165; *c* Produkt liegt im Gemisch mit nicht identifizierbaren Nebenprodukten vor; *d* Aufarbeitung ohne das Reaktionsgemisch zuvor auf Raumtemp. erwärmen zu lassen, ausschütteln mit ges. NH₄F-Lsg. (3 × 50 mL); *e* 19 % des nicht ionisierten Kationenvorläufers (Benzhydrylchlorid, **26g-Cl**) enthalten.

Tab. 4.68 Fortsetzung.

Journal-Nr.	Alkin	R-Cl	Lewis-Säure	Reaktions-		Aufarbeitung	Produkt	Ausb. %
				zeit	temp.			
NH 121	70	26e	BCl ₃	5 h	-78 °C	H ₂ O	nicht identifizierbar	
NH 121V2	70	26e	BCl ₃	5 h	-78 °C	NH ₄ F ^d	nicht identifizierbar	
NH 120	70	26f	BCl ₃	4 h	-78 °C	H ₂ O	nicht identifizierbar	
NH 119	70	26g	BCl ₃	3 h	-78 °C	H ₂ O	nicht identifizierbar	
NH 180	70	26g	BCl ₃	0.5 h	-78 °C	H ₂ O	nicht identifizierbar	

^d Aufarbeitung ohne das Reaktionsgemisch zuvor auf Raumtemp. erwärmen zu lassen, ausschütteln mit ges. NH₄F-Lsg. (3 × 50 mL).

Produktidentifizierung der Umsetzungen mit β -(Dimethyl-tert-butylsilyl)phenylacetylen (**70**)

Die säulenchromatographische Auftrennung der bei den Umsetzungen NH 121, NH 120 und NH 180 gebildeten Rohprodukte gelang nicht, da sich die Verbindungen auf der Säule zersetzten. Die Produktidentifikation war daher nicht möglich. Das Fehlen des charakteristischen Signals des Methinkohlenstoffs bei $\delta = 42.5$ bis 43.1 im ¹³C-NMR-Spektrum deutete auf die Zersetzung der *ipso*-Substitutionsprodukte hin.

NMR-Daten

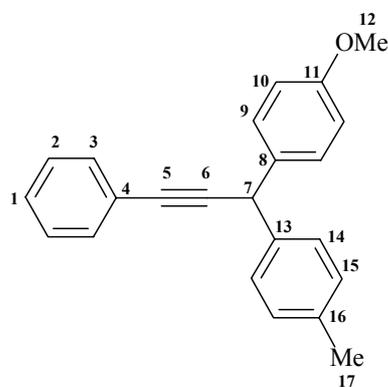
1-Phenyl-3-[(4-methylphenyl-4'-methoxyphenyl)methyl]-propin (**93e**)

Referenzspektrum: MH-I-136 F5

Chromatographische Reinigung an Kieselgel mit Pentan, gelb-braunes Öl;

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): $\delta = 2.30$ (s, 3 H, 17-H), 3.74 (s, 3 H, 12-H), 5.12 (s, 1 H, 7-H), 6.81-7.47 (m, 13 H, arom.-H);

¹³C-NMR (CDCl₃, 75.5 MHz): $\delta = 21.0$ (q, C-17), 42.5 (d, C-7), 55.2 (q, C-12), 84.5 (s, C-6), 90.7 (s, C-5), 113.9 (d, C-10), 123.6 (s, C-4), 128.2 (d, C-1), 128.3, 128.8 (2 d, C-2, C-3), 129.0, 129.3 (2 d, C-14, C-15), 131.7 (d, C-9), 134.2 (s, C-16), 136.4 (s, C-8), 139.2 (s, C-13), 158.5 (s, C-11);



MS m/z (%) = 313, 312 ($M^+ + 1$, M^+ , 30, 100), 297 ($M^+ - CH_3$, 37), 281 ($M^+ - OCH_3$, 14), 253 (13), 204 ($M^+ - C_7H_6O$, 11), 135 (17);

$C_{23}H_{20}O$ Ber. 312.1514 Gef. 312.1504 (HRMS).

1-Phenyl-3-[(4-methoxyphenyl)phenyl]methyl-propin (93f)

Referenzspektrum: NH 117 F2

Chromatographische Reinigung an neutralem Al_2O_3 mit Pentan, oranges Öl;

1H -NMR ($CDCl_3$, 300 MHz): δ = 3.76 (s, 3 H, 12-H),

5.16 (s, 1 H, 7-H), 6.84-6.86 (AA'BB'-System, $J_{AB} = 9$

Hz, 2 H, 9-H), 7.20-7.48 (m, 12 H, arom.-H);

^{13}C -NMR ($CDCl_3$, 75.5 MHz): δ = 42.9 (d, C-7), 55.3

(q, C-12), 84.7 (s, C-6), 90.5 (s, C-5), 114.0 (d, C-10),

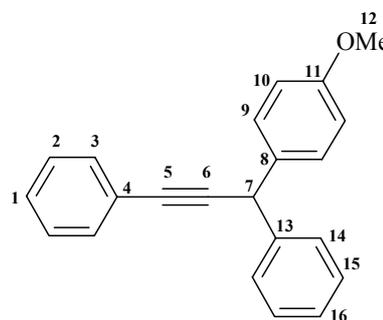
123.6 (s, C-4), 126.8 (d, C-16), 127.8, 128.2 (2 d, C-14,

C-15), 127.9 (d, C-1), 128.6, 128.9 (2 d, C-2, C-3),

131.7 (d, C-9), 134.0 (s, C-8), 142.1 (s, C-13), 158.5 (s, C-11);

MS m/z (%) = 298 (M^+ , 92), 283 ($M^+ - CH_3$, 11), 267 ($M^+ - OCH_3$, 10), 252 (12), 221 ($M^+ - C_6H_5$, 10), 212 (51), 135 ($M^+ - C_{13}H_7$, 100), 105 (21), 77 ($M^+ - C_{16}H_{13}O$, 33);

$C_{22}H_{18}O$ Ber. 298.1357 Gef. 298.1355 (HRMS).



1-Phenyl-3-[(4-phenoxyphenyl)phenyl]methyl-propin (93g)

NH 177

Chromatographische Reinigung an Kieselgel

mit Hexan, gelb-brauner Feststoff;

1H -NMR ($CDCl_3$, 300 MHz): δ = 5.19 (s, 1 H,

7-H), 6.93-7.49 (m, 19 H, arom.-H);

^{13}C -NMR ($CDCl_3$, 75.5 MHz): δ = 43.1 (d, C-

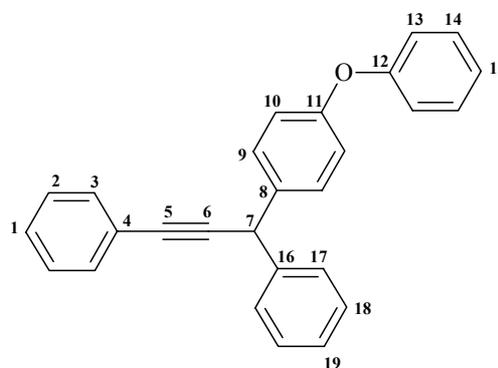
7), 84.9 (s, C-6), 90.2 (s, C-5), 118.7, 118.9 (2

d, C-10, C-13), 123.4 (s, C-4), 126.9 (d, C-

19), 127.9 (2 d, C-17, C-18), 128.2 (d, C-1), 128.5, 128.7 (2 d, C-2, C-3), 129.2 (d, C-

15), 131.7, 131.9 (2 d, C-9, C-14), 136.6 (s, C-8), 141.7 (s, C-16), 156.2, 157.1 (2 s, C-

11, C-12).



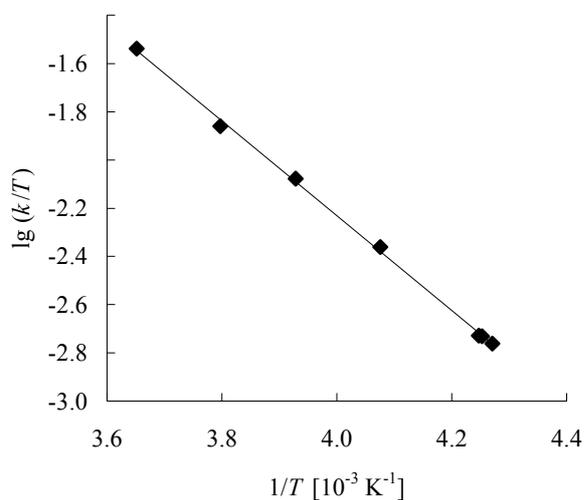
4.6.3 Kinetische Untersuchungen

Tab. 4.69 Reaktion von β -(Trimethylsilyl)phenylacetylen (**69**) mit [(4-Methoxy-phenyl-4'-methylphenyl)methyl]-tetrachloroborat (**26e-BCl₄**) (CH₂Cl₂).

Nr.	T/°C	[26e] ₀ / mol L ⁻¹	[69] ₀ / mol L ⁻¹	[BCl ₃] ₀ / mol L ⁻¹	U/ %	k/ L mol ⁻¹ s ⁻¹
HR251198.0	0.7	5.45×10^{-5}	2.59×10^{-3}	3.06×10^{-2}	94	7.93
HR251198.1	-9.8	7.60×10^{-5}	5.42×10^{-3}	4.25×10^{-3}	92	3.64
HR251198.3	-18.6	7.98×10^{-5}	3.73×10^{-3}	4.38×10^{-2}	95	2.13
HR251198.2	-27.8	6.27×10^{-5}	8.93×10^{-3}	3.37×10^{-2}	92	1.07
HR271198.1	-37.7	9.90×10^{-5}	9.26×10^{-3}	4.27×10^{-2}	97	4.40×10^{-1}
MH271198.2	-38.0	8.03×10^{-5}	2.82×10^{-3}	4.27×10^{-2}	97	4.37×10^{-1}
MH271198.0	-39.0	1.05×10^{-4}	4.73×10^{-3}	4.32×10^{-2}	96	4.06×10^{-1}

Variation der Nucleophilkonzentration um Faktor 3.3;

$$k_{(20^\circ\text{C})} = 2.47 \times 10^1 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Eyring-Parameter

$$\Delta H^\ddagger = (37.770 \pm 0.527) \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta S^\ddagger = (-89.248 \pm 2.130) \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

Korrelationskoeffizient: -0.9995

Arrhenius-Parameter:

$$E_A = (39.860 \pm 0.524) \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\lg A = 8.494 \pm 0.11$$

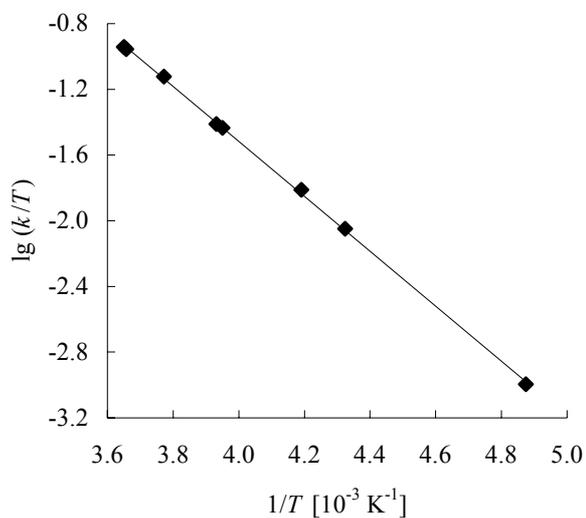
Korrelationskoeffizient: -0.9996

Tab. 4.70 Reaktion von β -(Trimethylsilyl)phenylacetylen (**69**) mit [(4-Methoxyphenyl-phenyl)methyl]-tetrachloroborat (**26f-BCl₄**) (CH₂Cl₂).

Nr.	T/°C	[26f] ₀ / mol L ⁻¹	[69] ₀ / mol L ⁻¹	[BCl ₃] ₀ / mol L ⁻¹	U/ %	k/ L mol ⁻¹ s ⁻¹
MH191198.2	0.8	2.01×10^{-5}	1.30×10^{-3}	2.89×10^{-2}	81	3.13×10^1
MH191198.4	0.3	2.22×10^{-5}	9.56×10^{-4}	4.25×10^{-2}	62	3.03×10^1
MH191198.5	-8.0	2.08×10^{-5}	5.37×10^{-4}	2.99×10^{-3}	83	2.00×10^1
MH201198.3	-18.8	2.61×10^{-5}	7.18×10^{-4}	3.99×10^{-2}	95	9.86
MH191198.6	-20.0	3.04×10^{-5}	1.96×10^{-3}	4.36×10^{-2}	57	9.33
MH201198.2	-34.5	2.36×10^{-4}	1.37×10^{-3}	4.34×10^{-2}	98	3.69
MH201198.1	-41.9	1.86×10^{-5}	1.54×10^{-4}	3.46×10^{-2}	99	2.07
MH221198.4	-68.0	2.05×10^{-5}	2.67×10^{-3}	2.94×10^{-2}	73	2.07×10^{-1}

Variation der Nucleophilkonzentration um Faktor 2.7;

$$k_{(20^\circ\text{C})} = 8.57 \times 10^1 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Eyring-Parameter:

$$\Delta H^\ddagger = (32.033 \pm 0.274) \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta S^\ddagger = (-98.483 \pm 1.113) \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

Korrelationskoeffizient: -0.9998

Arrhenius-Parameter:

$$E_A = (34.008 \pm 0.247) \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\lg A = 7.988 \pm 0.052$$

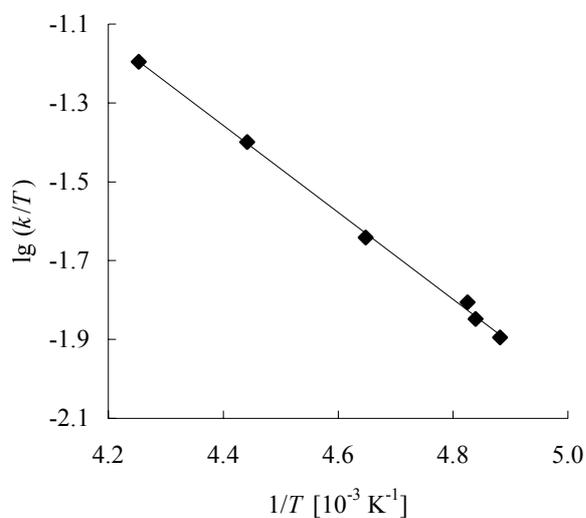
Korrelationskoeffizient: -0.9998

Tab. 4.71 Reaktion von β -(Trimethylsilyl)phenylacetylen (**69**) mit [(4-Phenoxyphenylphenyl)methyl]-tetrachloroborat (**26g-BCl₄**) (CH₂Cl₂).

Nr.	T/°C	[26g] ₀ / mol L ⁻¹	[69] ₀ / mol L ⁻¹	[BCl ₃] ₀ / mol L ⁻¹	U/ %	k/ L mol ⁻¹ s ⁻¹
MH241198.3	-38.0	6.24×10^{-5}	1.13×10^{-3}	2.49×10^{-2}	93	1.50×10^1
MH241198.1	-48.0	1.19×10^{-4}	3.03×10^{-3}	4.44×10^{-3}	93	8.98
MH241198.0	-58.0	1.07×10^{-4}	3.66×10^{-3}	4.03×10^{-2}	65	4.91
MH221198.1	-65.9	9.00×10^{-5}	5.30×10^{-3}	3.37×10^{-2}	98	3.24
MH221198.0	-66.5	8.93×10^{-5}	2.40×10^{-3}	2.68×10^{-2}	95	2.93
MH221198.3	-68.3	1.00×10^{-4}	7.68×10^{-3}	3.75×10^{-2}	95	2.61

Variation der Nucleophilkonzentration um Faktor 3.2;

$$k_{(20^\circ\text{C})} = 1.58 \times 10^2 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Eyring-Parameter:

$$\Delta H^\ddagger = (21.123 \pm 0.426) \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta S^\ddagger = (-130.63 \pm 1.984) \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

Korrelationskoeffizient: -0.9992

Arrhenius-Parameter:

$$E_A = (22.942 \pm 0.428) \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\lg A = 6.272 \pm 0.104$$

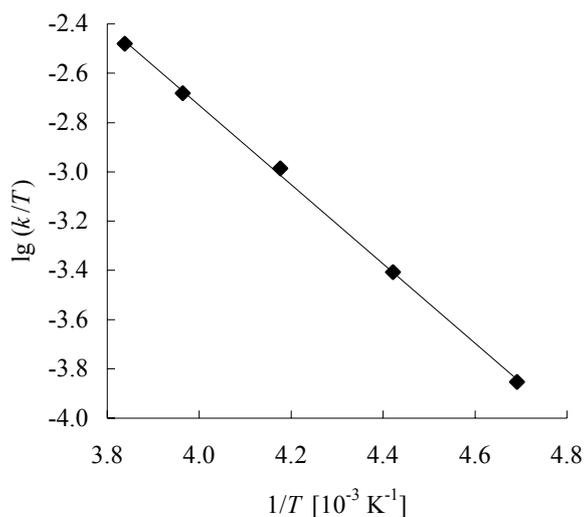
Korrelationskoeffizient: -0.9993

Tab. 4.72 Reaktion von β -(Dimethyl-*tert*-butylsilyl)phenylacetylen (**70**) mit [(4-Methoxyphenyl-4'-methylphenyl)methyl]-tetrachloroborat (**26e-BCl₄**) (CH₂Cl₂).

Nr.	T/°C	[26e] ₀ / mol L ⁻¹	[70] ₀ / mol L ⁻¹	[BCl ₃] ₀ / mol L ⁻¹	U/ %	k/ L mol ⁻¹ s ⁻¹
HR290220.1	-12.6	4.33×10^{-5}	2.89×10^{-3}	4.06×10^{-2}	44	8.63×10^{-1}
HR290220.0	-20.9	7.76×10^{-5}	3.69×10^{-3}	3.63×10^{-2}	87	5.26×10^{-1}
HR290220.2	-33.7	3.67×10^{-5}	4.32×10^{-3}	3.40×10^{-2}	60	2.47×10^{-1}
MH010320.0	-47.0	3.90×10^{-5}	3.72×10^{-3}	3.65×10^{-2}	84	8.84×10^{-2}
MH010320.2	-60.0	3.56×10^{-5}	2.04×10^{-3}	3.34×10^{-2}	55	2.99×10^{-2}

Variation der Nucleophilkonzentration um Faktor 2.1 über die Aktivierung;

$$k_{(20^\circ\text{C})} = 4.81 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$



Eyring-Parameter:

$$\Delta H^\ddagger = (30.793 \pm 0.512) \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta S^\ddagger = (-126.678 \pm 2.164) \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

Korrelationskoeffizient: -0.9996

Arrhenius-Parameter:

$$E_A = (32.749 \pm 0.487) \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\lg A = 6.510 \pm 0.108$$

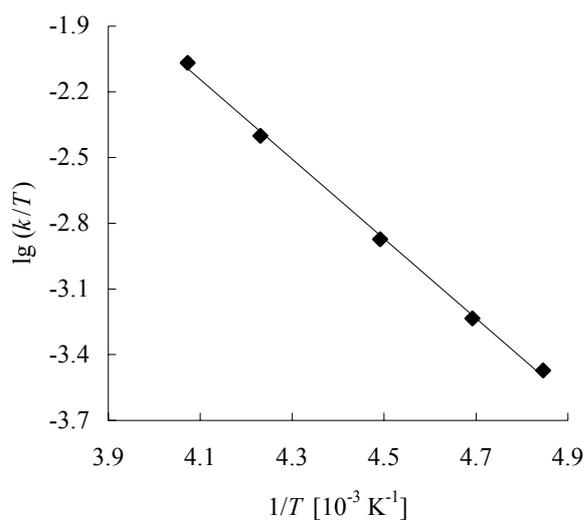
Korrelationskoeffizient: -0.9997

Tab. 4.73 Reaktion von β -(Dimethyl-*tert*-butylsilyl)phenylacetylen (**70**) mit [(4-Methoxyphenylphenyl)methyl]-tetrachloroborat (**26f-BCl₄**) (CH₂Cl₂).

Nr.	T/°C	[26f] ₀ / mol L ⁻¹	[70] ₀ / mol L ⁻¹	[BCl ₃] ₀ / mol L ⁻¹	U/ %	k/ L mol ⁻¹ s ⁻¹
MH230220.3	-27.6	5.49×10^{-5}	2.88×10^{-3}	3.31×10^{-2}	81	2.10
MH230220.2	-36.8	6.28×10^{-5}	4.95×10^{-3}	3.79×10^{-2}	82	9.41×10^{-1}
MH240220.0	-50.5	7.79×10^{-5}	2.46×10^{-3}	4.70×10^{-2}	78	2.98×10^{-1}
MH240220.1	-60.0	6.99×10^{-5}	1.84×10^{-3}	4.21×10^{-2}	81	1.24×10^{-1}
MH230220.1	-66.8	8.06×10^{-5}	8.47×10^{-3}	3.89×10^{-2}	67	6.95×10^{-2}

Variation der Nucleophilkonzentration um Faktor 4.6 über die Aktivierung;

$$k_{(20^\circ\text{C})} = 3.75 \times 10^1 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$



Eyring-Parameter:

$$\Delta H^\ddagger = (34.797 \pm 0.846) \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta S^\ddagger = (-95.948 \pm 3.780) \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

Korrelationskoeffizient: -0.9991

Arrhenius-Parameter:

$$E_A = (36.667 \pm 0.873) \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\lg A = 8.095 \pm 0.203$$

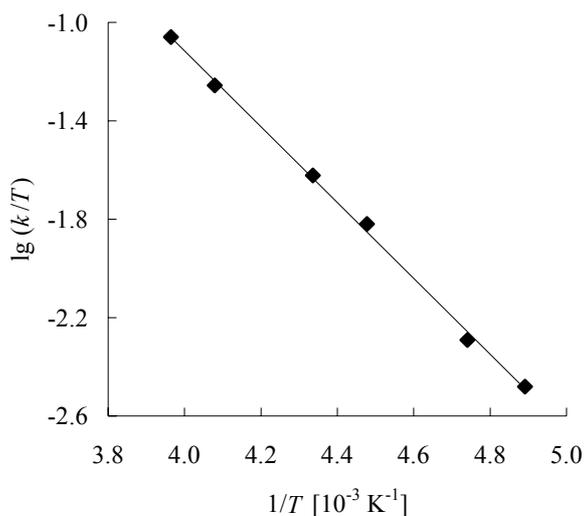
Korrelationskoeffizient: -0.9992

Tab. 4.74 Reaktion von β -(Dimethyl-*tert*-butylsilyl)phenylacetylen (**70**) mit [(4-Phenoxyphenylphenyl)methyl]-tetrachloroborat (**26g-BCl₄**) (CH₂Cl₂).

Nr.	T/°C	[26g] ₀ / mol L ⁻¹	[70] ₀ / mol L ⁻¹	[BCl ₃] ₀ / mol L ⁻¹	U/ %	k/ L mol ⁻¹ s ⁻¹
HR280220.2	-20.9	4.17×10^{-5}	6.94×10^{-4}	3.99×10^{-2}	68	2.20×10^1
HR280220.1	-28.0	4.07×10^{-5}	1.02×10^{-3}	3.89×10^{-2}	91	1.36×10^1
MH010320.1	-42.5	3.93×10^{-5}	3.82×10^{-3}	3.75×10^{-2}	88	5.50
MH290220.2	-49.8	4.13×10^{-5}	2.41×10^{-3}	3.95×10^{-2}	86	3.38
MH290220.1	-62.2	4.08×10^{-5}	3.97×10^{-3}	3.90×10^{-2}	66	1.08
MH290220.0	-68.7	4.67×10^{-5}	3.63×10^{-3}	4.46×10^{-2}	87	6.76×10^{-1}

Variation der Nucleophilkonzentration um Faktor 5.7 über die Aktivierung;

$$k_{(20^\circ\text{C})} = 1.81 \times 10^2 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Eyring-Parameter

$$\Delta H^\ddagger = (29.508 \pm 0.606) \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta S^\ddagger = (-100.911 \pm 2.683) \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

Korrelationskoeffizient: -0.9992

Arrhenius-Parameter:

$$E_A = (31.393 \pm 0.599) \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\lg A = 7.840 \pm 0.138$$

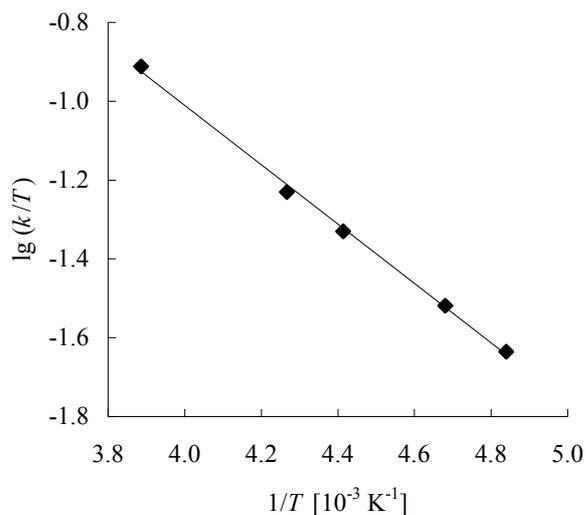
Korrelationskoeffizient: -0.9993

Tab. 4.75 Reaktion von β -(Triethylsilyl)phenylacetylen (**92**) mit [(4-Methoxyphenylphenyl)methyl]-tetrachloroborat (**26f-BCl₄**) (CH₂Cl₂).

Nr.	T/°C	[26f] ₀ / mol L ⁻¹	[92] ₀ / mol L ⁻¹	[BCl ₃] ₀ / mol L ⁻¹	U/ %	k/ L mol ⁻¹ s ⁻¹
MH220220.5	-15.8	2.72×10^{-5}	1.48×10^{-3}	3.49×10^{-2}	76	3.15×10^1
MH220220.3	-38.8	2.35×10^{-5}	9.62×10^{-4}	3.78×10^{-2}	89	1.38×10^1
MH220220.2	-46.6	3.03×10^{-5}	1.32×10^{-3}	3.90×10^{-2}	94	1.06×10^1
MH210220.0	-59.5	3.50×10^{-5}	3.58×10^{-3}	4.22×10^{-2}	73	6.47
MH210220.3	-66.5	4.88×10^{-5}	3.33×10^{-3}	3.92×10^{-2}	84	4.78

Variation der Nucleophilkonzentration um Faktor 3.7 über die Aktivierung;

$$k_{(20^\circ\text{C})} = 7.92 \times 10^1 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$



Eyring-Parameter:

$$\Delta H^\ddagger = (14.417 \pm 0.353) \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta S^\ddagger = (-159.257 \pm 1.563) \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

Korrelationskoeffizient: -0.9991

Arrhenius-Parameter:

$$E_A = (16.330 \pm 0.387) \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\lg A = 4.799 \pm 0.09$$

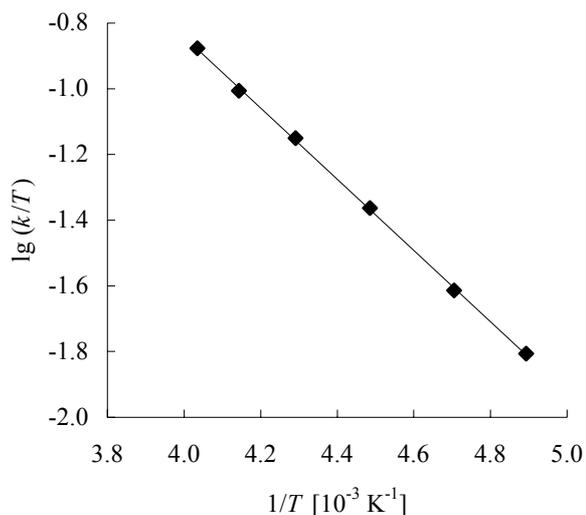
Korrelationskoeffizient: -0.9992

Tab. 4.76 Reaktion von β -(Triethylsilyl)phenylacetylen (**92**) mit [(4-Phenoxyphenyl)phenyl)methyl]-tetrachloroborat (**26g-BCl₄**) (CH₂Cl₂).

Nr.	T/°C	[26g] ₀ / mol L ⁻¹	[92] ₀ / mol L ⁻¹	[BCl ₃] ₀ / mol L ⁻¹	U/ %	k/ L mol ⁻¹ s ⁻¹
MH280220.0	-25.3	4.49×10^{-5}	1.76×10^{-3}	4.29×10^{-2}	78	3.29×10^1
MH060320.2	-31.8	4.35×10^{-5}	9.22×10^{-3}	4.16×10^{-2}	65	2.38×10^1
MH060320.1	-40.1	4.59×10^{-5}	1.46×10^{-3}	4.39×10^{-2}	68	1.65×10^1
MH060320.0	-50.2	4.48×10^{-5}	3.80×10^{-3}	4.28×10^{-3}	58	9.66
MH280220.4	-60.6	4.36×10^{-5}	2.85×10^{-3}	4.17×10^{-2}	71	5.17
MH280220.3	-68.8	4.17×10^{-5}	5.46×10^{-3}	3.99×10^{-2}	59	3.19

Variation der Nucleophilkonzentration um Faktor 6.3 über die Aktivierung;

$$k_{(20^\circ\text{C})} = 1.82 \times 10^2 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$



Eyring-Parameter:

$$\Delta H^\ddagger = (20.727 \pm 0.186) \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta S^\ddagger = (-130.792 \pm 0.826) \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

Korrelationskoeffizient: -0.9998

Arrhenius-Parameter:

$$E_A = (22.595 \pm 0.187) \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\lg A = 6.275 \pm 0.043$$

Korrelationskoeffizient: -0.9999

5 Literatur

- [1] L. H. Sommer, J. R. Gold, G. M. Goldberg, N. S. Marans, *J. Am. Chem. Soc.* **1949**, *71*, 1509.
- [2] L. H. Sommer, J. Rockett, *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *73*, 5130-5134;
J. E. Noll, B. F. Daubert, J. L. Speier, *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *73*, 3871-3873.
- [3] J. D. Roberts, E. A. McElhill, R. Armstrong, *J. Am. Chem. Soc.* **1949**, *71*, 2923-2926.
- [4] R. A. Benkeser, H. R. Krysiak, *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, *75*, 2421-2424.
- [5] C. Eaborn, D. E. Webster, *J. Chem. Soc.* **1960**, 179-183.
- [6] J. B. Lambert, *Tetrahedron* **1990**, *46*, 2677-2689.
- [7] L. H. Sommer, F. C. Whitmore, *J. Am. Chem. Soc.* **1946**, *68*, 485-487;
L. H. Sommer, E. Dorfman, G. M. Goldberg, F. C. Whitmore, *J. Am. Chem. Soc.* **1946**, *68*, 488-489.
- [8] M. A. Cook, C. Eaborn, D. R. M. Walton, *J. Organomet. Chem.* **1971**, *29*, 389-396.
- [9] F. K. Cartledge, J. P. Jones, *Tetrahedron Lett.* **1971**, *24*, 2193-2196.
- [10] Y. Apeloig, A. Stanger, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 2806-2807.
- [11] Y. Apeloig, R. Biton, A. Abu-Freih, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 2522-2523.
- [12] J. A. Soderquist, A. Hassner, *Tetrahedron Lett.* **1988**, *29*, 1899-1902.
- [13] L. H. Sommer, G. A. Baugham, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 3346-3347.
- [14] J. B. Lambert, Y. Zhao, R. W. Emblidge, L. A. Salvador, X. Liu, J.-H. Ho, E. C. Chelius, *Acc. Chem. Res.* **1999**, *32*, 183-190;
J. B. Lambert, X. Liu, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *521*, 203-210;
J. B. Lambert, E. C. Chelius, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 8120-8126;
J. B. Lambert, G. T. Wang, R. B. Finzel, D. H. Teramura, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 7838-7845;
J. B. Lambert, R. B. Finzel, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 2020-2022.
- [15] M. R. Ibrahim, W. L. Jorgensen, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 819-824.
- [16] J. M. White, *Aust. J. Chem.* **1995**, *48*, 1227-1251;
V. Y. Chan, C. I. Clark, J. Giordano, A. J. Green, A. Karalis, J. M. White, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 5227-5233;

- A. J. Green, W. Issa, J. M. White, *Aust. J. Chem.* **1997**, *50*, 927-932;
A. J. Green, J. Giordano, J. M. White, *Aust. J. Chem.* **2000**, *53*, 285-292.
- [17] A. R. Bassindale, C. Eaborn, D. R. M. Walton, D. J. Young, *J. Organomet. Chem.* **1969**, *20*, 49-56.
- [18] A. Polis, *Ber.* **1886**, *19*, 1016-1024.
- [19] F. S. Kipping, L. L. Lloyd, *J. Chem. Soc.* **1901**, 449-459.
- [20] B. O. Pray, L. H. Sommer, G. M. Goldberg, G. T. Kerr, P. A. DiGiorgio, F. C. Whitmore, *J. Am. Chem. Soc.* **1948**, *70*, 433-434.
- [21] G. Felix, J. Dunoguès, F. Piscioti, R. Calas, *Angw. Chem.* **1977**, *89*, 502-504.
- [22] L. M. Stock, A. R. Spector, *J. Org. Chem.* **1963**, *28*, 3272-3274.
- [23] S. N. Battacharya, C. Eaborn, D. R. M. Walton, *J. Chem. Soc., (C)* **1969**, 1367-1369.
- [24] R. L. Hillard III, K. P. C. Vollhardt, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 4058-4069.
- [25] K. Dey, C. Eaborn, D. R. M. Walton, *Organomet. Chem. Syn.* **1970**, *1*, 151-160.
- [26] C. Eaborn, D. R. M. Walton, D. J. Young, *J. Chem. Soc., B., Phys. Org.* **1969**, 15-20.
- [27] A. R. Bassindale, S. J. Glynn, P. G. Taylor in *The Chemistry of Organic Silicon Compounds*, Ed. S. Patai, Z. Rappoport, John Wiley & Sons, **1998**, Kap. 7;
R. Taylor in *Electrophilic Aromatic Substitution*, J. Wiley & Sons, Chichester, **1990**, 143-154;
C. Eaborn, *J. Organomet. Chem.* **1975**, *100*, 43-57.
- [28] C. Eaborn, *J. Chem. Soc.* **1949**, 2755-2764.
- [29] C. Eaborn, *J. Chem. Soc.* **1953**, 3148 - 3153.
- [30] E. Colvin in *Orgosilicon Compounds*, Butterworth, London, **1960**, 125, 146-147.
- [31] E. Colvin in *Silicon in Organic Synthesis*, Butterworth, London, **1981**, 126-133.
- [32] R. W. Bott, C. Eaborn, P. M. Greasley, *J. Chem. Soc.* **1964**, 4804-4806.
- [33] C. Eaborn, I. D. Jenkins, D. R. M. Walton, *J. Chem. Soc., Perkin 2* **1974**, 596-600.
- [34] C. Eaborn, P. M. Jackson, R. Taylor, *J. Chem. Soc. B., Phys. Org.* **1966**, 613-619.
- [35] C. Eaborn, K. C. Pande, *J. Chem. Soc.* **1960**, 1566-1571.
- [36] C. G. Pitt, *J. Organomet. Chem.* **1973**, *61*, 49-70.
- [37] C. Eaborn, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1972**, 1255.
- [38] H. J. Berwin, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1972**, 237-239.

- [39] C. Eaborn, T. A. Emokpae, V. I. Sidorov, R. Taylor, *J. Chem. Soc., Perkin 2* **1974**, 1454-1459.
- [40] R. A. Benkeser, A. Torkelson, *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, *76*, 1252-1253.
- [41] C. Eaborn, Z. S. Salih, D. R. M. Walton, *J. Organomet. Chem.* **1972**, *36*, 41-45.
- [42] C. Eaborn, *J. Chem. Soc.* **1956**, 4858-4864.
- [43] F. B. Deans, C. Eaborn, *J. Chem. Soc.* **1959**, 2299-2303.
- [44] C. Eaborn, R. C. Moore, *J. Chem. Soc.* **1959**, 3640.
- [45] R. A. Benkeser, W. Schroeder, O. H. Thomas, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 2283-2287.
- [46] R. W. Bott, C. Eaborn, P. M. Jackson, *J. Organomet. Chem.* **1967**, *7*, 79-83.
- [47] G. Seconi, C. Eaborn, *J. Chem. Soc., Perkin Trans 2* **1981**, *6*, 931-934.
- [48] G. R. John, L. A. P. Kane-Maguire, T. I. Odiaka, C. Eaborn, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1993**, 1721-1727.
- [49] F. S. Kipping, J. C. Blackburn, *J. Chem. Soc.* **1932**, 2200-2205.
- [50] R. A. Benkeser, P. E. Brumfield, *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *73*, 4770-4773.
- [51] G. Bacharach, *J. Am. Chem. Soc.* **1927**, *49*, 1522-1527.
- [52] T. Hashimoto, *Yakugaka Zasshi* **1967**, *87*, 528-529; *Chem. Abstr.* **1967**, *67*, 54206.
- [53] C. Eaborn, D. E. Webster, *J. Chem. Soc.* **1957**, 4449-4456.
- [54] G. W. Kabalka, R. S. Varma, *Tetrahedron* **1989**, *45*, 6601-6621.
- [55] D. S. Wilbur, W. E. Stone, K. W. Anderson, *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 1542-1544.
- [56] B. Bennetau, F. Rajarison, J. Dunoguès, *Tetrahedron* **1993**, *49*, 10843-10854 (und Referenzen dort).
- [57] B. Bennetau, J. Dunoguès, *Synlett*, **1993**, 171-176.
- [58] B. Bennetau, P. Babin, J. Dunoguès, *Eur. Patent* **1990**, 385, 874; *Chem. Abstr.* **1991**, *114*, 206807.
- [59] W. M. Whaley, T. R. Govindachari, *Org. React.* **1951**, *6*, 151-190.
- [60] R. B. Miller, T. Tsang, *Tetrahedron Lett.* **1988**, *29*, 6715-6718.
- [61] H. Ishibashi, H. Sakashita, M. Ikeda, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1992**, 1953-1957.
- [62] H. Ishibashi, H. Sakashita, S. Morita, S. Mitani, M. Ikeda, *Chem. Lett.* **1989**, 603-606.
- [63] R. L. Funk, K. P. C. Vollhardt, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 5483-5484.

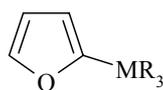
- [64] E. Lukevics, L. Ignatovich, Y. Goldberg, F. Polyak, A. Gaukhman, S. Rozite, J. Popelis, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *348*, 11-23.
- [65] T. Sasaki, A. Nakanishi, M. Ohno, *J. Org. Chem.* **1982**, *47*, 3219-3224.
- [66] K. Nakayama, Y. Harigaya, H. Okamoto, A. Tanaka, *J. Heterocycl. Chem.* **1991**, *28*, 853-858.
- [67] C. S. Carman, G. F. Koser, *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 2534-2539.
- [68] C. L. Moyle, *U. S. Patent* 3994498 16.03.1976, *Chem. Abstr.* **1976**, *84*, P189912b.
- [69] R. A. Benkeser, R. B. Currie, *J. Am. Chem. Soc.* **1948**, *70*, 1780-1782.
- [70] W. P. Neumann, H. Hillgärtner, K. M. Baines, R. Dicke, K. Vorspohl, U. Kobs, U. Nussbeutel, *Tetrahedron* **1989**, *45*, 951-960.
- [71] M. Niestroj, W. P. Neumann, *Chem. Ber.* **1996**, *129*, 45-51.
- [72] U. Kobs, W. P. Neumann, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 2191-2194;
W. P. Neumann, *J. Organomet. Chem.* **1992**, *437*, 23-39.
- [73] M. Arnswald, W. P. Neumann, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 1997-2000.
- [74] M. Arnswald, W. P. Neumann, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 7022-7028.
- [75] W. P. Neumann, C. Wicenc, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 763-768.
- [76] A. Rieche, H. Gross, E. Höft, *Chem. Ber.* **1960**, *93*, 88-94.
- [77] R. W. Bost, P. Borgenstrom, *J. Am. Chem. Soc.* **1929**, *51*, 1922-1925.
- [78] G. Hagen, H. Mayr, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1989**, 91-92.
- [79] H. Mayr, R. Pock, *Tetrahedron* **1986**, *42*, 4211-4214.
- [80] J. Bartl, J. Steenken, H. Mayr, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 7710-7716.
- [81] G. Hagen, H. Mayr, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 4954-4961.
- [82] M. F. Gotta, H. Mayr, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 9769-9775.
- [83] P. A. Konstantinov, R. I. Skupik, *J. Gen. Chem. USSR (Engl. Trans)* **1963**, *33*, 1223-1226.
- [84] C.-T. Chuang, C.-H. Yen, H.-J. Wu, *J. Chin. Chem. Soc. (Taipei)*, **1998**, *45*, 789-798.
- [85] G. W. Gribble, D. J. Keavy, E. R. Olson, I. D. Rae, A. Staffer, T. E. Herr, M. B. Ferraro, R. H. Contreas, *Magn. Res. Chem.* **1991**, *29*, 422-432.
- [86] V. Lukevits, *Khim. Geterosilkl. Soedin*, **1966**, *2*, 332-340.
- [87] H. Bock, B. Roth, *Phosphorus Sulfur* **1983**, *14*, 211-214.
- [88] S. Hadjikyriacou, R. Faust, *Macromolecules* **1999**, *32*, 6393-6399.
- [89] H. Saadeh, T. Goodson III, L. Yu, *Macromolecules* **1997**, *30*, 4608-4612.

- [90] A. Tsirk, S. Gronowit, A.-B. Hörnfeldt, *Tetrahedron* **1995**, *51*, 7035-7044.
- [91] V.V. Zhdankin, M. C. Scheuller, P. J. Stang, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *43*, 6853-6856.
- [92] M. F. W. Dunker, E. B. Starkey, G. L. Jenkins, *J. Am. Chem. Soc.* **1936**, *58*, 2308-2309.
- [93] D. C. Ayres, J. R. Smith, *J. Chem. Soc., (C)* **1968**, 2737-2740.
- [94] H. Mayr, R. Schneider, C. Schade, J. Bartl, R. Bederke, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 4446-4454.
- [95] T. J. Curphy, J. O. Santer, M. Rosenblum, J. H. Richards, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 5249-5250;
M. Rosenblum, J. O. Santer, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 5517-5518.
- [96] A. Karlsson, A. Broo, P. Ahlberg, *Can. J. Chem.* **1999**, *77*, 628-633.
- [97] A. F. Cunningham, Jr. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 4864-4870.
- [98] M. L. McKee, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 2818-2824.
- [99] U. T. Mueller-Westerhoff, T. J. Haas, G. F. Swiegers, T. K. Leipert, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *472*, 229-246.
- [100] H. Mayr, M. Patz, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 990-1010.
- [101] O. Buchman, M. Grosjean, J. Nasielski, *Helv. Chim. Acta* **1964**, *47*, 2037-2041.
- [102] R. Faust, J. P. Kennedy, *Polym. Bulletin* **1986**, *15*, 317-323.
- [103] R. Faust, J. P. Kennedy, *J. Polymer Science Part A: Polym. Chem.* **1987**, *25*, 1847-1869.
- [104] Y. C. Bae, Zs. Fodor, R. Faust, *Polym Prepr.* **1996**, *37*, 801-802.
- [105] B. Charleux, M. Moreau, J. P. Vairon, S. Hadjikyriacou, R. Faust, *Macromol. Symp.* **1998**, *132*, 25-35.
- [106] H. Schlaad, K. Erentova, R. Faust, B. Charleux, M. Moreau, J. P. Vairon, H. Mayr, *Macromolecules* **1998**, *31*, 8058-8062.
- [107] Y. C. Bae, S. Hadjikyriacou, H. Schlaad, R. Faust, Cationic Macromolecular Design Using Non(homo)polymerizable Monomers. In *Cationic Polymerization and Related Processes*; J. E. Puskas (Ed); Kluwer Academic Publishers: Dordrecht, Niederlande, 1999.
- [108] S. Hadjikyriacou, Zs. Fodor, R. Faust, *J. Macromol. Sci.; Pure Appl. Chem.* **1995**, *A32*, 1137-1153.
- [109] S. Hadjikyriacou, R. Faust, *Polym. Mater. Sci. Eng.* **1997**, *76*, 300-301.
- [110] S. Hadjikyriacou, R. Faust, *Macromolecules* **1999**, *32*, 6393-6399.

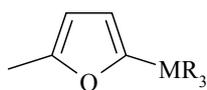
- [111] K. E. Koenig, W. P. Weber, *Tetrahedron Lett.* **1973**, 27, 2533-2536.
- [112] K. E. Koenig, W. P. Weber, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, 95, 3416-3418.
- [113] A. W. P. Jarvie, A. Holt, J. Thompson, *J. Chem. Soc. (B)* **1969**, 852-855.
- [114] M. A. Brook, M. A. Hadi, A. Neuy, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1989**, 957-958.
- [115] M. A. Brook, A. Neuy, *J. Org. Chem.* **1990**, 55, 3609-3616.
- [116] M. A. Brook, C. Henry, R. Jueschke, P. Modi, *Synlett* **1993**, 97-104.
- [117] J. Mullay, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 7271-7275.
- [118] M. M. Doyle, W. R. Jackson, P. Perlmutter, *Aust. J. Chem.* **1989**, 42, 1907-1918.
- [119] S. Bratovanov, W. Kozminski, J. Fässler, Z. Molnar, D. Nanz, S. Bienz, *Organometallics* **1997**, 16, 3128-3134.
- [120] H. Mayr et al., *Publikation in Vorbereitung.*
- [121] H. Mayr, R. Schneider, U. Grabis, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 4460-4467.
- [122] G. M. Farinola, V. Fiandanese, L. Mazzone, F. Naso, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 2523-2524.
- [123] D. Kaufmann, *Chem. Ber.* **1987**, 120, 853-854.
- [124] W. Haubold, J. Herdtle, W. Gollinger, W. Einholz, *J. Organomet. Chem.* **1986**, 315, 1-8.
- [125] D. Kaufmann, *Chem. Ber.* **1987**, 120, 901-905.
- [126] N. Miyaura, T. Yanagi, A. Suzuki, *Synth. Commun.* **1981**, 11, 513-519.
- [127] N. Miyaura, A. Suzuki, *Chem. Rev.* **1995**, 95, 2457-2483.
- [128] M. J. Sharp, W. Cheng, V. Snieckus, *Tetrahedron Lett.* **1987**, 28, 5093-5096.
- [129] Z. Z. Song, Z. Y. Zhou, T. C. W. Mak, H. N. C. Wong, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 406-408.
- [130] T. Hiyama, Y. Hatanaka, *Pure Appl. Chem.* **1994**, 66, 1471-1478.
- [131] F. Babudri, G. M. Farinola, V. Fiandanese, L. Mazzone, F. Naso, *Tetrahedron*, **1998**, 54, 1085-1095.
- [132] M. Zaidlewicz, J. R. Binkul, W. Sokól, *J. Organomet. Chem.* **1999**, 580, 354-362.
- [133] R. Soundararajan, D. S. Matteson, *Organometallics* **1995**, 14, 4157-4166.
- [134] D. S. Matteson, P. K. Jesthi, *J. Organomet. Chem.* **1976**, 110, 25-37.
- [135] R. W. Bott, C. Eaborn, D. R. M. Walton, *J. Organomet. Chem.* **1964**, 1, 420-426; C. Eaborn, R. Eastmond, D. R. M. Walton, *J. Chem. Soc. (B)* **1970**, 752-754.

- [136] S. G. Wierschke, J. Chandrasekhar, W. L. Jorgensen, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 1496-1500.
- [137] C. Dallaire, M. A. Brook, *Organometallics* **1990**, *9*, 2873-2874.
- [138] C. Dallaire, M. A. Brook, *Organometallics* **1993**, *12*, 2332-2338.
- [139] A. J. Kresge, J. B. Tobin, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 748-749; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 721-723.
- [140] I. Egle, V. Gabelica, A. J. Kresge, T. T. Tidwell, *Can. J. Chem.* **1996**, *74*, 1366-1368.
- [141] V. Gabelica, A. J. Kresge, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 3838-3841.
- [142] H.-U. Siehl, *Pure Appl. Chem.* **1995**, *67*, 769-775;
H.-U. Siehl, F.-P. Kaufmann, K. Hori, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 9343-9349;
H.-U. Siehl, F.-P. Kaufmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 4937-4939;
H.-U. Siehl, F.-P. Kaufmann, Y. Apeloig, V. Braude, D. Danovich, A. Berndt, N. Stamatis, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1546-1549.
- [143] C. A. Grob, G. Cseh, *Helv. Chim. Acta* **1964**, *47*, 194-203.
- [144] H. Mayr, J. L. Gonzales, K. Lüdtkke, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 525-531.
- [145] K. Lüdtkke *Diplomarbeit* **1990**, Medizinische Hochschule Lübeck.
- [146] C. Eaborn, A. R. Thompson, D. R. M. Walton, *J. Chem. Soc (B)* **1969**, 859-861.
- [147] C.-H. Jun, R. H. Crabtree, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *447*, 177-187.
- [148] N. J. Fritzmaurice, W. R. Jackson, P. Perlmutter, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *285*, 375-381.
- [149] S. Rehn, *Dissertation* **2001**, Ludwig-Maximilians-Universität München.
- [150] M. Müller, *Diplomarbeit*, Technische Hochschule Darmstadt, **1993**.
- [151] F. C. Whitmore, C. D. Wilson, J. V. Capinjola, C. O. Tongberg, G. H. Fleming, R. V. McGrew, J. N. Cosby, *J. Am. Chem. Soc.* **1941**, *63*, 2035-2041.
- [152] H. Mayr, D. Rau, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 2493-2498.
- [153] M. A. Funke, *Dissertation*, Technische Hochschule Darmstadt, **1997**.
- [154] R. Schneider, H. Mayr, P. H. Plesch, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1987**, *91*, 1369-1374.
- [155] F. H. Pinkerton, S. F. Thames, *J. Heterocycl. Chem.* **1970**, *7*, 747-750.
- [156] G. Seconi, C. Eaborn, J. G. Stamper, *J. Organomet. Chem.* **1981**, *204*, 153-168.

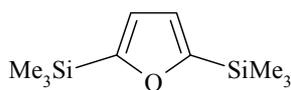
Molekülnummern der häufigsten Furane, Thiophene und Benzhydrylkationen



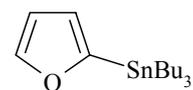
7 SiMe₃
8 SiEt₃
9 SiBu₃
10 SiMe₂^tBu



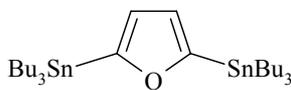
11 SiMe₃
12 SiEt₃
13 SiMe₂^tBu
14 SiBu₃



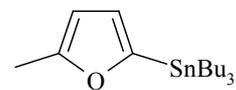
15



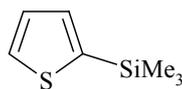
16



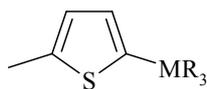
18



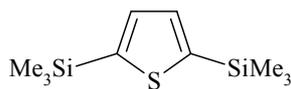
17



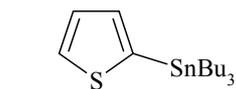
19



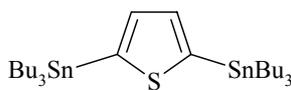
SiMe₃ **20**
 SiMe₂^tBu **21**



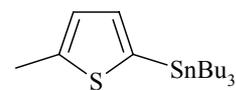
22



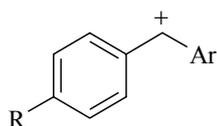
23



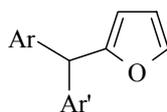
25



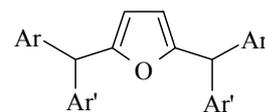
24



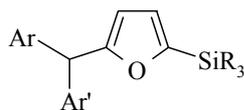
R	Ar	
OMe	C ₆ H ₄ OMe	26a
Fur	C ₆ H ₃ Fur	26b
H	C ₁₀ H ₉ Fe	26c
NMe ₂	C ₆ H ₄ NMe ₂	26d
OMe	Me	26e
OMe	C ₆ H ₅	26f
Oph	C ₆ H ₅	26g



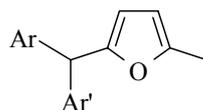
Ar	Ar'	
C ₆ H ₄ OMe	C ₆ H ₄ OMe	27a
C ₆ H ₃ Fur	C ₆ H ₃ Fur	27b
C ₆ H ₅	C ₁₀ H ₉ Fe	27c
C ₆ H ₄ NMe ₂	C ₆ H ₄ NMe ₂	27d



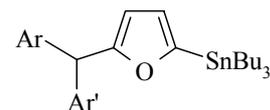
Ar	Ar'	
C ₆ H ₄ OMe	C ₆ H ₄ OMe	28a
C ₆ H ₃ Fur	C ₆ H ₃ Fur	28b
C ₆ H ₅	C ₁₀ H ₉ Fe	28c
C ₆ H ₄ NMe ₂	C ₆ H ₄ NMe ₂	28d



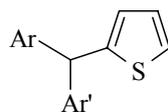
Ar	Ar'	SiR ₃	
C ₆ H ₄ OMe	C ₆ H ₄ OMe	SiMe ₃	29a
C ₆ H ₃ Fur	C ₆ H ₃ Fur	SiMe ₃	29b
C ₆ H ₅	C ₁₀ H ₉ Fe	SiMe ₃	29c
C ₆ H ₄ OMe	C ₆ H ₄ OMe	SiEt ₃	30a
C ₆ H ₅	C ₁₀ H ₉ Fe	SiEt ₃	30c
C ₆ H ₄ OMe	C ₆ H ₄ OMe	SiBu ₃	31a
C ₆ H ₄ OMe	C ₆ H ₄ OMe	SiMe ₂ ^t Bu	32a
C ₆ H ₅	C ₁₀ H ₉ Fe	SiMe ₂ ^t Bu	32c



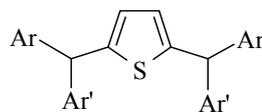
Ar	Ar'	
C ₆ H ₄ OMe	C ₆ H ₄ OCH ₃	33a
C ₆ H ₃ Fur	C ₆ H ₃ Fur	33b
C ₆ H ₅	C ₁₀ H ₉ Fe	33c
C ₆ H ₄ NMe ₂	C ₆ H ₄ NMe ₂	33d



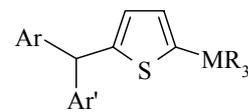
Ar	Ar'	X	
C ₆ H ₄ OMe	C ₆ H ₄ OMe	O	34a
C ₆ H ₅	C ₁₀ H ₉ Fe	O	34c
C ₆ H ₄ NMe ₂	C ₆ H ₄ NMe ₂	O	34d



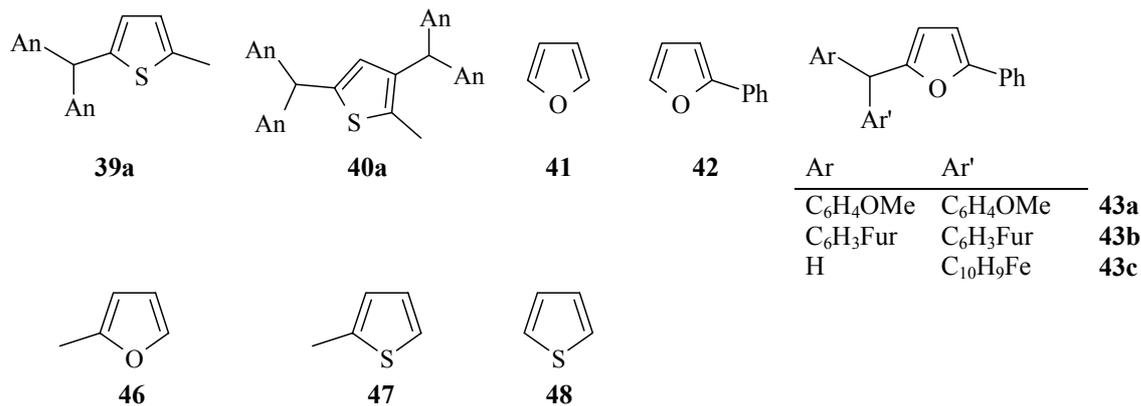
Ar	Ar'	
C ₆ H ₄ OCH ₃	C ₆ H ₄ OCH ₃	35a
C ₆ H ₃ Fur	C ₆ H ₃ Fur	35b
C ₆ H ₅	C ₁₀ H ₉ Fe	35c



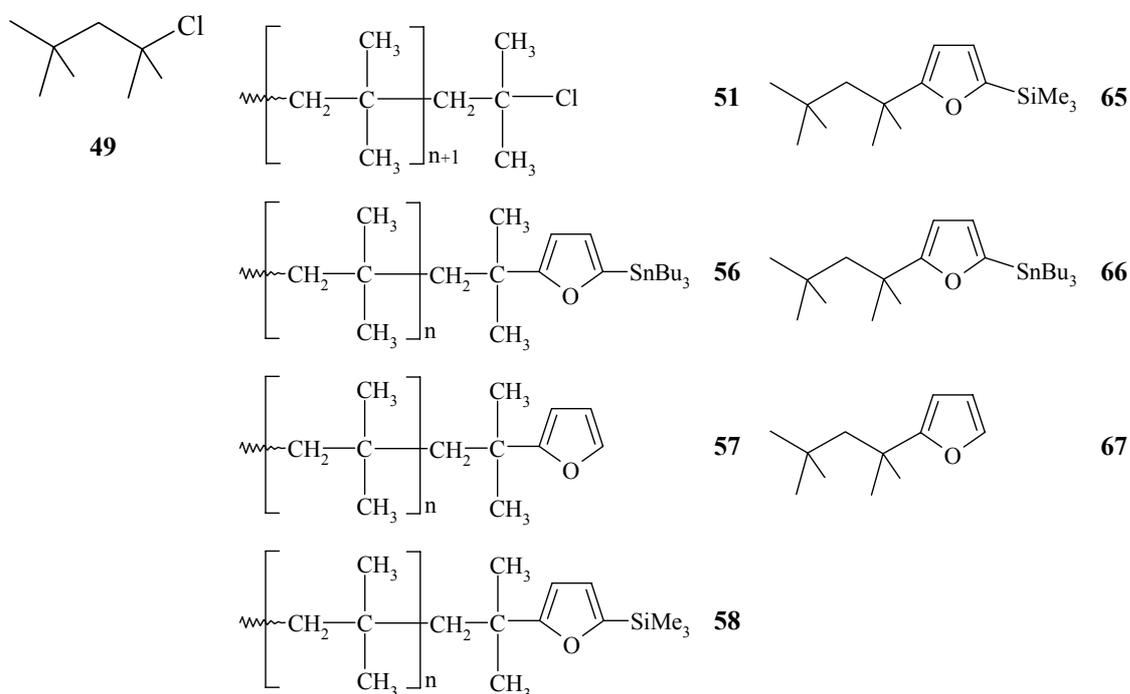
Ar	Ar'	
C ₆ H ₄ OCH ₃	C ₆ H ₄ OCH ₃	36a
C ₆ H ₃ Fur	C ₆ H ₃ Fur	36b
C ₆ H ₅	C ₁₀ H ₉ Fe	36c



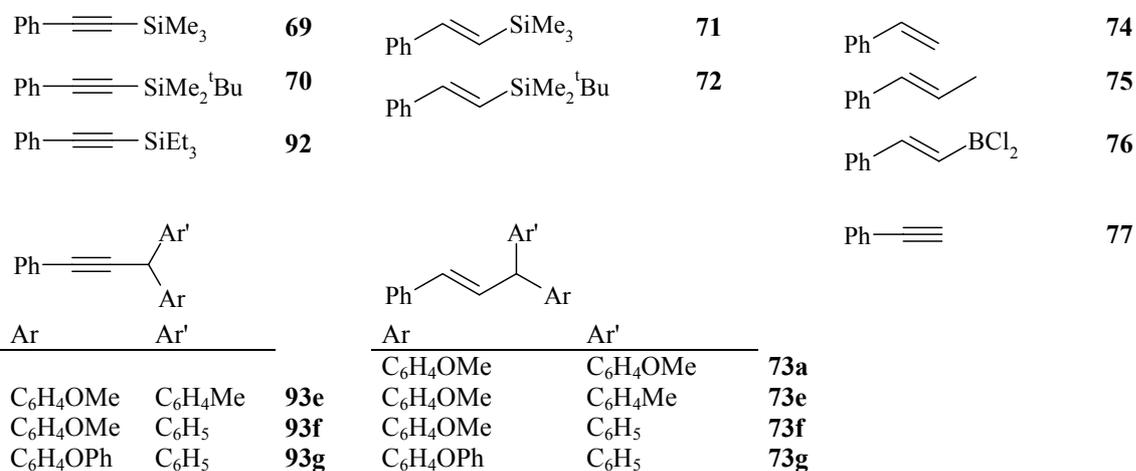
Ar	Ar'	MR ₃	
C ₆ H ₄ OCH ₃	C ₆ H ₄ OCH ₃	SiMe ₃	37a
C ₆ H ₅	C ₁₀ H ₉ Fe	SiMe ₃	37c
C ₆ H ₄ OCH ₃	C ₆ H ₄ OCH ₃	SnBu ₃	38a
C ₆ H ₅	C ₁₀ H ₉ Fe	SnBu ₃	38c



Molekülnummern der häufigsten endgruppendifunktionalisierte Polymere



Molekülnummern der häufigsten Styrole und Phenylacetylene



Lebenslauf

Persönliche Daten:

Mirjam Herrlich
geboren am 25.04.1972 in Fulda
Deutsche / Schweizer Staatsangehörigkeit
ledig

Schulbildung:

1978 - 1982 Adolph von Dalberg Schule, Fulda
1982 - 1991 Freiherr-vom-Stein-Schule, Fulda
1991 Allgemeine Hochschulreife

Studium:

10/1991 - 02/1997 Chemiestudium an der Technischen Hochschule Darmstadt
03/1994 Diplom-Vorprüfung
05/1996 Diplom-Hauptprüfung
07/1996 - 02/1997 Diplomarbeit am Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Darmstadt mit dem Thema:
"Kinetische Untersuchungen zur Reaktivität von Organoeisenkomplexen."
02/1997 Abschluss: Diplom - Ingenieur der Fachrichtung Chemie
02/1998 Preis der Dr.-Anton-Keller-Stiftung für sehr gute Leistungen in der Diplomchemiker-Hauptprüfung
seit 04/1997 Promotion an der Ludwig-Maximilians-Universität München mit dem Thema:
"Reaktivität silylierter und stannylierter π -Systeme"
09/ - 10/1997 Forschungsaufenthalt in der Gruppe von Prof. Dr. A. Salzer RWTH Aachen.

Auslandsaufenthalte:

07/ - 09/1995 Summer Student der Firma ZENECA in Huddersfield/GB
08/ - 10/1999 Forschungsaufenthalt in der Gruppe von Prof. Dr. R. Faust an der University of Massachusetts, Lowell/USA
Forschungsinhalt: Capping-Reaktionen von Polyisobutylene mit stannylierten und silylierten Furanen
Finanzierung: Stipendium des Deutschen Akademischen Austauschdienstes (DAAD)

Berufstätigkeit:

seit 04/1997 Wissenschaftliche Mitarbeiterin am Institut für Organische Chemie der Ludwig-Maximilians-Universität München:
Assistentin im Praktikum für Medizinstudenten, Betreuung von Chemiestudenten im Literatur- und Forschungspraktikum.

München, den 30.05.2001