

Mechanistische Studien
zur NHC-katalysierten Benzoinkondensation im Hinblick auf das
Auftreten von radikalischen Intermediaten
und
Synthese eines Vorläufermoleküls zur Untersuchung von
nichtstatistisch-dynamischen Effekten in Radikaluhrreaktionen

Fakultät für Mathematik, Informatik und Naturwissenschaften

Fachbereich Chemie, Institut für Organische Chemie

Universität Hamburg

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades

Doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)

vorgelegt von

Diplom-Chemikerin Stephanie-Michaela Ruser

Hamburg, den 18.01.2019

-
1. Gutachterin: Prof. Dr. Julia Rehbein
 2. Gutachter: Prof. Dr. Ralph Holl

Tag der Disputation: 22.03.2019

Datum der Druckfreigabe: 22.03.2019

Diese Dissertation wurde an der Universität Hamburg im Fachbereich Chemie im Institut für Organische Chemie im Arbeitskreis von Frau Prof. Dr. Julia Rehbein durchgeführt und bearbeitet. Die praktischen Arbeiten wurden im Zeitraum von November 2013 bis September 2017 durchgeführt. Die schriftliche Ausarbeitung dieser Dissertation erfolgte zwischen Oktober 2017 und Dezember 2018.

I. Publikationsliste

Teile dieser Arbeit wurden bereits publiziert:

- 1) J. Rehbein, S.-M. Ruser, J. Phan, *Chem. Sci.* **2015**, 6, 6013–6018.
- 2) J. Phan, S.-M. Ruser, K. Zeitler, J. Rehbein, *Eur. J. Org. Chem.* **2019**, 557–661.

Diese Dissertation wurde in zwei Teile eingeteilt.

Teil 1:

Mechanistische Studien zur NHC-katalysierten Benzoinkondensation im Hinblick auf das Auftreten von radikalischen Intermediaten

Teil 2:

Synthese eines Vorläufermoleküls zur Untersuchung von nichtstatistisch-dynamischen Effekten in Radikaluhrreaktionen

II. Inhaltsverzeichnis

III: Abkürzungen und Symbole.....	16
1. Zusammenfassung.....	19
2. Abstract.....	22
3. Einleitung und Kenntnisstand Teil I.....	26
3.1. Die Benzoinkondensation.....	26
3.2. Die Stetter-Reaktion.....	30
3.3. <i>N</i> -Heterozyklische Carbene (NHC).....	31
3.4. Die „radikalische“ Benzoinkondensation.....	33
3.5. Auftreten von radikalischen Intermediaten in aktuellen Forschungen.....	35
4. Aufgabenstellung Teil I.....	37
4.1. Aufgabenstellung NHC-katalysierte Benzoinkondensation.....	37
5. Ergebnisse und Diskussion Teil I.....	38
5.1. Synthese der Katalysatoren für die Untersuchung der NHC-katalysierten Benzoinkondensation auf radikalische Intermediate.....	38
5.2. NHC-katalysierte Benzoinkondensation.....	42
5.3. Computerchemische Studien zur NHC-katalysierten Benzoinkondensation mit <i>para</i> -substituierten aromatischen Aldehyden.....	43
5.4. Zusammenhang zwischen der radikalischen Cannizzaro Reaktion und der radikalischen NHC-katalysierten Benzoinkondensation.....	45
5.5. NHC-katalysierte Benzoinkondensation – Stabilität der Radikale.....	49
5.6. NHC-katalysierte Benzoinkondensation: ESR-Messungen unterschiedlicher Benzoinkondensationen mit <i>para</i> -substituierten aromatischen Aldehyden und Spindichten der radikalischen Intermediate.....	50
5.7. NHC-katalysierte Benzoinkondensation: Bildung, Reaktivität und potentielle Rolle des Radikalpaars im katalytischen Kreislauf.....	56
5.8. NHC-katalysierte Benzoinkondensation: Zusammenhang zwischen Breslowintermediat und Radikalpaar	60
5.9. Elektrochemische Eigenschaften der NHC-Addukte	63
5.10. Berechnung des Ionisierungspotentials (IP).....	63
5.11. Exkurs: Ionisierungspotential und Cyclovoltammetrie – Einfluss der Substituenten am Cabonylkohlenstoff.....	65
5.12. Ionisierungspotential – Zusammenhang mit berechneten BDE und RSE.....	66
5.13. Cyclovoltammetrie- Messungen der <i>para</i> -Verbindungen.....	67
5.14. Reaktionsdiagramme der <i>para</i> -Verbindungen.....	70

5.15.	Kinetik der <i>para</i> -Verbindungen.....	82
5.16.	NHC-katalysierte Benzoinkondensation mit <i>meta</i> - und <i>ortho</i> -substituierten aromatischen Aldehyden.....	87
5.17.	Computerchemische Studien zur NHC-katalysierten Benzoinkondensation mit <i>meta</i> - und <i>ortho</i> -substituierten aromatischen Aldehyden.....	87
5.18.	NHC-katalysierte Benzoinkondensation – Stabilität der Radikale (<i>meta</i> - und <i>ortho</i>).....	90
5.19.	NHC-katalysierte Benzoinkondensation: ESR-Messungen unterschiedlicher Benzoinkondensationen mit <i>meta</i> - und <i>ortho</i> -substituierten aromatischen Aldehyden und Spindichte der radikalischen Intermediate.....	91
5.20.	Berechnung der IP: <i>meta</i> - und <i>ortho</i> -Verbindungen.....	98
5.21.	CV-Messungen der <i>meta</i> -Verbindungen.....	100
5.22.	Reaktionsdiagramme der <i>meta</i> -Verbindungen.....	101
5.23.	Kinetik der <i>meta</i> -Verbindungen.....	105
5.24.	Reaktionsdiagramme der <i>ortho</i> -Verbindungen.....	107
5.25.	Kinetik der <i>ortho</i> -Verbindungen.....	110
5.26.	Synthese der Breslowintermediate: <i>ortho</i> -, <i>meta</i> -, <i>para</i> -substituiert.....	111
5.27.	Exkurs: Umlagerung der geschützten OTMS-Gruppe in der Benzoinkondensation aus dem Breslowintermediat	116
5.28.	Substratbandbreite: aliphatische Aldehyde: Computerchemische Studien zu aliphatischen Aldehyden.....	117
5.29.	Erzeugung von Radikalen in der NHC-katalytischen Benzoinkondensation mit Triazolium und Imidazolium Salzen.....	121
5.30.	Computerchemische Daten zur NHC-katalysierten Benzoinkondensation mit Triazolium und Imidazolium Salzen.....	121
5.31.	Untersuchung der Stetter-Reaktion auf Radikale mittels ESR-Spektroskopie.....	127
5.32.	Computerchemische Untersuchungen der Radikaluhrreaktion in der Benzoinkondensation mit PhCp-Radikaluhr.....	130
6.	Einleitung und Kenntnisstand Teil II.....	138
6.1.	Nichtstatistisch-dynamische Effekte.....	138
6.2.	Mögliche Konsequenzen von nichtstatistisch-dynamischen Effekten.....	140
6.3.	Nichtstatistisch-dynamische Effekte und die Cytochrom P-450 Oxidation.....	146
7.	Aufgabenstellung Teil II.....	153
7.1.	Aufgabenstellung nichtstatistisch-dynamische Effekte.....	153
8.	Ergebnisse und Diskussion Teil II.....	154

8.1. Nichtstatistisch-dynamische Effekte.....	154
8.2. Erster Versuch zur Darstellung des Cyclopentenylfragments	155
8.3. Zweiter Versuch zur Darstellung des Cyclopentenylfragments	159
8.4. Dritter Versuch zur Darstellung des Cyclopentenylfragments	161
8.5. Viertes Versuch zur Darstellung des Cyclopentenylfragments	163
9. Ausblick Teil II.....	166
9.1. Ausblick über die nichtstatistisch-dynamischen Effekte: Synthese des Cyclopentenylfragments	166
10. Experimentalteil.....	168
10.1. Geräte und Chromatographie.....	168
10.2. Lösungsmittel und Chemikalien.....	169
10.3. Entfernen von Sauerstoff aus Lösungen.....	169
10.4. Durchführung Synthesen.....	169
10.4.1. Darstellung von Ethyl-2-hydroxycyclopentancarboxylat	169
10.4.2. Darstellung von 2-Methylsulfonylthiocarboxyoxycyclopentancarboxylsäureethylester	170
10.4.3. Darstellung von Ethyl-2-cyclopenten-1-carboxylat	171
10.4.4. Versuch zur Darstellung von 2-Cyclopenten-1-methanol	172
10.4.5. Darstellung von 3-(2-Hydroxyethyl)cyclopent-1-en	172
10.4.6. Darstellung von 2-Cyclopenten-1-ethanol-1-(4-methyl)benzolsulfonat	173
10.4.7. Darstellung von 3-(2-Bromoethyl)cyclopent-1-en	174
10.4.8. Darstellung von 3-(2-Iodoethyl)cyclopent-1-en	174
10.4.9. Darstellung von 2-(Cyclopentenyl)-ethyltriphosphonium Bromid	179
10.4.10. Versuch zur Darstellung von 2-(Cyclopentenyl)-ethyltriphosphonium Trifluoroacetat	176
10.4.11. Versuch zur Darstellung von 2-(Cyclopentenyl)-ethyltriphosphonium Iodid	176
10.4.12. Darstellung von <i>N</i> -Methoxy- <i>N</i> -methylacetamid	177
10.4.13. Versuch zur Darstellung von 2-Oxo-5-(2-Cyclopentenyl)pentan	178
10.4.14. Darstellung von 3-Hydroxycyclopenten	178
10.4.15. Darstellung von 3-Bromocyclopenten	179
10.4.17. Darstellung von 2-Cyclopent-2-en-1-yl)acetylchlorid	180
10.4.18. Darstellung von Cyclopent-2-en-1-yl-diazomethylketon	180
10.4.19. Versuch zur Darstellung von Methyl-2-(Cyclopent-2-en-1-yl)acetat	181
10.4.20. Darstellung von 3-Bromocyclohexen	181
10.4.21. Darstellung von 2-(2-Cyclohex-2-enylethyl)-1,3-dioxalan	182

10.4.22. Darstellung von 3-(Cyclohex-2enyl)propionaldehyd	183
10.4.23. Darstellung von Spiro(bicyclo[3.1.0]hexan-6,9`-[9H]-fluoren	184
10.4.24. Versuch zur Darstellung von 2-((Phenyl(trimethylsilyl)oxy)methyl)-4,5-dimethylthiazol	184
10.4.25. Versuch zur Darstellung von 2-((Phenyl(trimethylsilyl)oxy)methyl)-4,5-dimethylthiazol	185
10.4.26. Darstellung von 2-((Phenyl(triisopropylsilyl)oxy)methyl)-4,5-dimethylthiazol	185
10.4.27. Versuch zur Darstellung von 3,4,5-Trimethyl-2-((phenyl(triisopropylsilyl)oxy)methyl)-thiazol-3-ium Tetrafluoroborat	186
10.4.28. Darstellung von 1,3-Dimethylimidazolium Iodid	187
10.4.29. Darstellung von 3,4,5-Trimethylthiazolium Iodid	187
10.4.30. Darstellung von 3,4,5-Trimethylthiazolium Tetrafluoroborat	188
10.4.31. Darstellung von 2-Phenyl-6,7-dihydro-5 <i>H</i> -pyrrolo[2.1.-c] [1,2,4]triazol-2-ium Chlorid	189
10.4.32. Darstellung von 2-Phenyl-6,7-dihydro-5 <i>H</i> -pyrrolo[2.1.-c] [1,2,4]triazol-2-ium Tetrafluoroborat	190
10.4.33. Darstellung von 1,3,4-Triphenyl-4,5-dihydro-1 <i>H</i> -1,2,4-triazol-5-yliden	191
10.4.34. Darstellung der Breslowintermediate.....	193
10.4.34.1. Allgemeine Arbeitsvorschrift 1	193
10.4.34.2. Allgemeine Arbeitsvorschrift 2	194
10.4.34.3. Allgemeine Arbeitsvorschrift 3.....	194
10.4.34.4. Allgemeine Arbeitsvorschrift 4.....	195
10.4.35. Darstellung von (4,5-Dimethylthiazol-2-yl-(phenyl))-methanol	196
10.4.36. Darstellung von (4-Bromphenyl)-(4,5-dimethylthiazol-2yl)-methanol	196
10.4.37. Darstellung von (4-Chlorphenyl)-(4,5-dimethylthiazol-2yl)-methanol	197
10.4.38. Darstellung von (4-Fluorphenyl)-(4,5-dimethylthiazol-2yl)-methanol	197
10.4.39. Darstellung von (4-Methoxyphenyl)-(4,5-dimethylthiazol-2yl)-methanol.....	198
10.4.40. Darstellung von (4-Methylphenyl)-(4,5-dimethylthiazol-2yl)-methanol	199
10.4.41. Darstellung von 2-(Methoxy(phenylmethyl)-4,5-dimethylthiazol	199
10.4.42. Darstellung von 2-((4-Bromphenyl)(methoxymethyl)-4,5-dimethylthiazol	200

10.4.43. Darstellung von 2-((4-Chlorphenyl)(methoxymethyl)-4,5-dimethylthiazol	201
10.4.44. Darstellung von 2-((4-Fluorphenyl)(methoxymethyl)-4,5-dimethylthiazol	201
10.4.45. Darstellung von 2-((4-Methoxyphenyl)(methoxymethyl)-4,5-dimethylthiazol	202
10.4.46. Darstellung von 2-((4-Methylphenyl)(methoxymethyl)-4,5-dimethylthiazol	203
10.4.47. Darstellung von 2-(Methoxy(phenyl)methyl)-3,4,5-trimethyl-thiazolium Tetrafluorborat	203
10.4.48. Darstellung von 2-((4-Bromphenyl)(methoxy)methyl)-3,4,5-trimethylthiazolium Tetrafluorborat	204
10.4.49. Darstellung von 2-((4-Chlorphenyl)(methoxy)methyl)-3,4,5-trimethylthiazolium Tetrafluorborat	205
10.4.50. Darstellung von 2-((4-Fluorphenyl)(methoxy)methyl)-3,4,5-trimethylthiazolium Tetrafluorborat	205
10.4.51. Darstellung von 2-((4-Methoxyphenyl)(methoxy)methyl)-3,4,5- trimethylthiazolium Tetrafluorborat	206
10.4.52. Darstellung von 2-((4-Methylphenyl)(methoxy)methyl)-3,4,5- trimethylthiazolium Tetrafluorborat	207
10.4.53. Darstellung von (<i>E</i>)- und (<i>Z</i>)-2-(Methoxyphenyl)methylen-3,4,5-trimethyl-2,3- dihydrothiazol	207
10.4.54. Darstellung von (<i>E</i>)- und (<i>Z</i>)-2-(Methoxy(4-bromphenyl)methylen)-3,4,5- trimethyl-2,3-dihydrothiazol	208
10.4.55. Darstellung von (<i>E</i>)- und (<i>Z</i>)-2-(Methoxy(4-chlorphenyl)methylen)-3,4,5- trimethyl-2,3-dihydrothiazol	208
10.4.56. Darstellung von (<i>E</i>)- und (<i>Z</i>)-2-(Methoxy(4-fluorphenyl)methylen)-3,4,5-trimethyl- 2,3-dihydrothiazol	209
10.4.57. Darstellung von (<i>E</i>)- und (<i>Z</i>)-2-(Methoxy(4-methoxyphenyl)methylen)-3,4,5- trimethyl-2,3-dihydrothiazol	210
10.4.58. Darstellung von (<i>E</i>)- und (<i>Z</i>)-2-(Methoxy(4-methylphenyl)methylen)-3,4,5- trimethyl-2,3-dihydrothiazol	210
10.4.59. Darstellung von (2-Bromphenyl)-(4,5-dimethylthiazol-2-yl)-methanol	211
10.4.60. Darstellung von (2-Chlorphenyl)-(4,5-dimethylthiazol-2-yl)-methanol	211

10.4.61. Darstellung von (2-Methylphenyl)-(4,5-dimethylthiazol-2-yl)-methanol	212
10.4.62. Darstellung von (2-Methoxyphenyl)-(4,5-dimethylthiazol-2-yl)-methanol	213
10.4.63. Darstellung von 2-((2-Bromphenyl)(methoxy)methyl)-4,5-dimethylthiazol	213
10.4.64. Darstellung von 2-((2-Chlorphenyl)(methoxy)methyl)-4,5-dimethylthiazol	214
10.4.65. Darstellung von 2-((2-Methylphenyl)(methoxy)methyl)-4,5-dimethylthiazol	214
10.4.66. Darstellung von 2-((2-Methoxyphenyl)(methoxy)methyl)-4,5-dimethylthiazol	215
10.4.67. Darstellung von 2-((2-Bromphenyl)(methoxy)methyl)-3,4,5-trimethylthiazolium Tetrafluoroborat	216
10.4.68. Darstellung von 2-((2-Chlorphenyl)(methoxy)methyl)-3,4,5-trimethylthiazolium Tetrafluoroborat	216
10.4.69. Darstellung von 2-((2-Methylphenyl)(methoxy)methyl)-3,4,5-trimethylthiazolium Tetrafluoroborat	217
10.4.70. Darstellung von 2-((2-Methoxyphenyl)(methoxy)methyl)-3,4,5-trimethylthiazolium Tetrafluoroborat	218
10.4.71. Darstellung von (<i>E</i>)- und (<i>Z</i>)-2-(Methoxy(2-bromphenyl)methylen)-3,4,5-trimethyl- 2,3-dihydrothiazol	218
10.4.72. Darstellung von (<i>E</i>)- und (<i>Z</i>)-2-(Methoxy(2-chlorphenyl)methylen)-3,4,5-trimethyl- 2,3-dihydrothiazol	219
10.4.73. Darstellung von (<i>E</i>)- und (<i>Z</i>)-2-(Methoxy(2-methylphenyl)methylen)-3,4,5- trimethyl-2,3-dihydrothiazol	219
10.4.74. Darstellung von (<i>E</i>)- und (<i>Z</i>)-2-(Methoxy(2-methoxyphenyl)methylen)-3,4,5- trimethyl-2,3-dihydrothiazol	220
10.4.75. Darstellung von (3-Bromphenyl)-(4,5-dimethylthiazol-2-yl)-methanol	220
10.4.76. Darstellung von (3-Chlorphenyl)-(4,5-dimethylthiazol-2-yl)-methanol	221
10.4.77. Darstellung von (3-Methylphenyl)-(4,5-dimethylthiazol-2-yl)- methanol	222
10.4.78. Darstellung von (3-Methoxyphenyl)-(4,5-dimethylthiazol-2-yl)-methanol	222
10.4.79. Darstellung von 2-((3-Bromphenyl)(methoxy)methyl)-4,5-dimethylthiazol	223

10.4.80. Darstellung von 2-((3-Chlorphenyl)(methoxy)methyl)-4,5-dimethylthiazol	224
10.4.81. Darstellung von 2-((3-Methylphenyl)(methoxy)methyl)-4,5-dimethylthiazol	224
10.4.82. Darstellung von 2-((3-Methoxyphenyl)(methoxy)methyl)-4,5-dimethylthiazol	225
10.4.83. Darstellung von 2-((3-Bromphenyl)(methoxy)methyl)-3,4,5-trimethylthiazolium Tetrafluoroborat	226
10.4.84. Darstellung von 2-((3-Chlorphenyl)(methoxy)methyl)-3,4,5-trimethylthiazolium Tetrafluoroborat	226
10.4.85. Darstellung von 2-((3-Methylphenyl)(methoxy)methyl)-3,4,5-trimethylthiazolium Tetrafluoroborat	227
10.4.86. Darstellung von 2-((3-Methoxyphenyl)(methoxy)methyl)-3,4,5- trimethylthiazolium Tetrafluoroborat	228
10.4.87. Darstellung von (<i>E</i>)- und (<i>Z</i>)-2-(Methoxy(3-bromphenyl)methylen)-3,4,5-trimethyl- 2,3-dihydrothiazol	228
10.4.88. Darstellung von (<i>E</i>)- und (<i>Z</i>)-2-(Methoxy(3-chlorphenyl)methylen)-3,4,5-trimethyl- 2,3-dihydrothiazol	229
10.4.89. Darstellung von (<i>E</i>)- und (<i>Z</i>)-2-(Methoxy(3-methylphenyl)methylen)-3,4,5- trimethyl-2,3-dihydrothiazol	229
10.4.90. Darstellung von (<i>E</i>)- und (<i>Z</i>)-2-(Methoxy(3-methoxyphenyl)methylen)-3,4,5- trimethyl-2,3-dihydrothiazol	230
10.5. Experimentalteil der zeitaufgelösten ESR- und NMR-Studien	231
10.5.1. Zeitaufgelöste ESR-Studien	231
10.5.1.1. Allg. Arbeitsvorschrift der zeitaufgelösten ESR-Studien	231
10.5.2. ESR-Kinetik der Benzoinkondensation ohne deuterierte Verbindungen	232
10.5.3. Allg. Arbeitsvorschrift der zeitaufgelösten ESR-Studien (<i>ortho</i> -, <i>meta</i> - und <i>para</i> - Aldehyde)	243
10.5.3.1. <i>para</i> -Verbindungen	244
10.5.3.2. <i>meta</i> -Verbindungen	252
10.5.3.3. <i>ortho</i> -Verbindungen	260
10.5.6. ESR-Untersuchung Glove-Box	263
10.5.7. ESR: Erzeugung der Radikale aus OMe-geschützten Breslowintermediaten	263

10.5.7.1.Allg. Arbeitsvorschrift zur Erzeugung der Radikale aus OMe-geschützten Breslowintermediaten.....	263
10.5.7.2. <i>para</i> -Verbindungen.....	264
10.5.8.ESR: Benzoinkondensationen mit aliphatischen Aldehyden.....	270
10.5.8.1.Allg. Arbeitsvorschrift zur Benzoinkondensation mit aliphatischen Verbindungen.....	270
10.5.8.2.Propionaldehyd	270
10.5.8.3.Acetaldehyd	271
10.5.9.ESR: Benzoinkondensation mit Triazolium und Imidazolium Salzen.....	272
10.5.9.1.Allg. Arbeitsvorschrift zur Benzoinkondensation mit Triazolium und Imidazolium Salzen.....	272
10.5.10.Untersuchungen zur Cannizarro-Reaktion.....	278
10.5.11.Reverse Benzoinkondensation.....	279
10.5.12.Erzeugung aus Radikalen aus <i>para</i> -substituierten aromatischen Aldehyden mittels Reduktion durch Na.....	280
10.5.12.1.Allg. Arbeitsvorschrift.....	280
10.5.12.2.Ergebnisse zur Erzeugung aus Radikalen aus <i>para</i> -substituierten aromatischen Aldehyden mittels Reduktion durch Na.....	281
10.5.13.Stetter-Reaktion.....	281
10.5.13.1.Allg. Arbeitsvorschrift zur Stetter-Reaktion.....	281
10.5.14.Zeitaufgelöste NMR-Studien.....	285
10.5.14.1.Allg. Arbeitsvorschrift der zeitaufgelösten NMR-Studien.....	285
10.5.14.2. <i>para</i> -Verbindungen.....	286
10.5.14.3. <i>meta</i> -Verbindungen.....	306
10.5.14.4. <i>ortho</i> -Verbindungen.....	322
10.5.15.Cyclovoltammetrie.....	327
10.5.15.1.Allg. Arbeitsvorschrift.....	327
10.5.15.2. <i>para</i> -Verbindungen (Aldehyde).....	328
10.5.15.3. <i>para</i> -Verbindungen (HBT).....	330
10.5.15.3. <i>para</i> -Verbindungen (Breslowintermediat).....	333
10.5.15.4.Übersicht über die CV-Messungen (<i>para</i> -Verbindungen).....	337
10.5.15.5.CV-Messungen (<i>meta</i> -substituierte Aldehyde).....	337
10.5.15.6.CV-Messungen (<i>meta</i> -substituierte HBT).....	338
10.5.15.7.CV-Messungen (<i>meta</i> -substituierte Breslowintermediate).....	339

10.5.15.8.Übersicht über die CV-Messungen (<i>meta</i> -Verbindungen).....	340
11. Computerchemischer Teil.....	341
11.1.Allgemeiner Computerchemischer Teil.....	341
11.2.Berechnung der Bindungsdissoziationsenergien (BDE) und Radikalstabilisierungsenergien (RSE).....	342
11.3.Berechnung der ESR-Spektren.....	343
11.3.1. <i>para</i> -Verbindungen.....	343
11.3.2. <i>meta</i> -Verbindungen.....	347
11.3.3. <i>ortho</i> -Verbindungen.....	350
11.3.4.Sonstige Verbindungen.....	352
11.4.Marcus-Theorie Berechnungen.....	353
11.5.Berechnungen der IP und EA der Aldehyde, HBTs und Breslowintermediate.....	354
11.5.1.Ergebnisse der Berechnung der IP und E der <i>para</i> -Verbindungen.....	354
11.5.2.Ergebnisse der Berechnung der IP und E der <i>meta</i> -Verbindungen.....	356
11.5.3.Ergebnisse der Berechnung der IP und E der <i>ortho</i> -Verbindungen.....	357
11.6.Reaktionsdiagramm der verschiedenen Benzoinkondensationen (ionischer und radikalischer Weg).....	359
11.6.1. <i>para</i> -Verbindungen: M062X/6-311+G**/PCM=2-Propanol.....	359
11.6.2. <i>meta</i> -Verbindungen: M062X/6-311+G**/PCM=2-Propanol.....	361
11.6.3. <i>ortho</i> -Verbindungen: M062X/6-311+G**/PCM=2-Propanol.....	363
11.7.Reaktionsdiagramme der verschiedenen Benzoinkondensationen (ionischer Weg): Vergleich aller berechneten Verbindungen.....	366
11.7.1. <i>para</i> -Verbindungen.....	366
11.7.2. <i>meta</i> -Verbindungen.....	368
11.7.3. <i>ortho</i> -Verbindungen.....	370
11.8.xyz-Matrizen der optimierten Strukturen (CD-ROM).....	371
12. Literatur.....	372
13. Sicherheit und Entsorgung.....	381
14. Danksagung.....	391
15. Spektren-Anhang.....	392
16. Eidesstattliche Erklärung.....	463

III. Abkürzungen und Symbole

Å	Angström
Abb.	Abbildung
abs.	absolut
allg.	allgemein
Ar	aromatisch
B3LYP	Becke-3-Parameter-Lee-Yang-Parr
bs	breites Singulett
<i>n</i> -BuLi	<i>n</i> -Butyllithium
°C	Grad Celsius
CDI	<i>1,1'</i> -Carbonyldiimidazol
CV	Cyclovoltammetrie
δ	chemische Verschiebung
<i>d</i>	Dublett
DBU	<i>1,8</i> -Diazobicyclo[5.4.0]undec-7-en
<i>dd</i>	Dublett vom Dublett
DC	Dünnschichtchromatographie
DCC	<i>N,N'</i> -Dicyclohexylcarbodiimid
DCM	Dichlormethan
de	deprotoniert
dest.	destilliert
d.h.	das heißt
DMAP	4-(Dimethylamino)-pyridin
DMF	<i>N,N'</i> -Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
EE	Ethylacetat
EI	Elektronenstoßionisation
ES	Elementarschritte
ESI	Elektron-Spray-Ionisation
ESR	<i>Electron Spin Resonance</i>
<i>et al.</i>	und Mitarbeiter
Et ₂ O	Diethylether
EtOH	Ethanol
Äq.	Äquivalent/Äquivalente

g	Gramm
ΔG	Freie Enthalpie
ΔH	Enthalpie
Hz	Hertz
IR	Infrarot
HCl	Salzsäure
H ₂ O	Wasser
<i>J</i>	skalare Kern-Kern-Kopplungskonstante
<i>k</i>	Geschwindigkeitskonstante
kcal	Kilokalorien
Kat.	Katalysator
LM	Lösungsmittel
Lsg.	Lösung
λ	Wellenlänge
<i>m</i>	Multipllett, <i>meta</i>
M	molar
MeOH	Methanol
(MeO)HNMe-HCl	<i>N,O</i> -Dimethylhydroxylamin-Hydrochlorid
MHz	Mega Hertz
min	Minuten
mmol	Millimol
mol%	Mol-Prozent
MS	Massenspektrometrie
nm	Nanometer
NMR	<i>Nuclear Magnetic Resonance</i>
¹³ C-NMR	Kohlenstoff- <i>Nuclear Magnetic Resonance</i>
¹ H-NMR	Proton- <i>Nuclear Magnetic Resonance</i>
<i>o</i>	<i>ortho</i>
%	Prozent
<i>p</i>	<i>para</i>
PCM	polarisierbares Kontinuumsmodell
ppm	<i>parts per million</i>
PE	Petrolether
pro	protoniert
R _f	Retentionsfaktor
R _t	Raumtemperatur

RRKM	Rice-Ramsperger-Kassel-Marcus
<i>s</i>	Singulett
SET	Single-Electron-Transfer
h	Stunde/Stunden
<i>t</i>	Triplet
Tab.	Tabelle
TEA	Triethylamin
THF	Tetrahydrofuran
TST	Übergangszustandstheorie
UV	Ultraviolett
z.B.	zum Beispiel

1: Zusammenfassung

1.1: NHC-katalysierte Benzoinkondensation

Im ersten Teil dieser Dissertation geht es um die NHC-katalysierte Benzoinkondensation. Es sollte in dieser Arbeit der Mechanismus der NHC-katalysierten Benzoinkondensation im Hinblick auf das Auftreten von radikalischen Intermediaten untersucht werden. Es sollte herausgefunden werden, ob es eine Alternative zum Breslow-Katalysezyklus gibt, in der Radikale die zentrale Rolle als produktbildende Intermediate, einnehmen. Um diese Fragestellung zu untersuchen, wurden sowohl experimentelle als auch computerchemische Methoden angewandt. Zunächst wurden computerchemische Rechnungen durchgeführt. Es wurden die Bindungsdissoziationsenergien und Radikalstabilisierungsenergien der Addukte aus Katalysator **25** und den *para*-substituierten aromatischen Aldehyden berechnet, im Hinblick auf den homolytischen Bindungsbruch zwischen der C-H-Bindung. Aufgrund positiv erzielter Ergebnisse in der Computerchemie wurden ESR-Studien durchgeführt. Hierfür wurden unterschiedliche NHC-katalysierte Benzoinkondensationen mit den verschiedenen *para*-substituierten Aldehyden und Katalysator 3,4,5-Trimethylthiazolium Iodid **25** in Isopropanol durchgeführt und ESR-spektroskopisch verfolgt. Es konnten in allen ESR-Studien der *para*-Verbindungen Radikale nachgewiesen werden. Von den postulierten Radikalen wurden anschließend, die dazugehörigen ESR-Spektren berechnet. Die erhaltenen ESR-Spektren wurden anschließend mit den berechneten ESR-Spektren verglichen, um zu überprüfen, ob es sich bei den experimentell erhaltenen Spektren, um das postulierte Radikal hielt. Da auch hier positive Ergebnisse erhalten worden sind, musste herausgefunden werden, welche Rolle die Radikale im Katalysezyklus einnahmen. Dafür wurden Reaktionsdiagramme (ionischer und radikalischer Weg) berechnet. Außerdem wurden NMR-Kinetik Studien durchgeführt. Es wurden Ionisierungspotentiale berechnet und Cyclovoltammetrie-Messungen durchgeführt. Aufgrunddessen, dass positive Ergebnisse mit den *para*-Verbindungen erzielt worden sind, wurden die eben genannten Versuche mit den *meta*- und *ortho*-Verbindungen wiederholt, um zu gucken, ob die sterische Hinderung bei *ortho*-Verbindungen oder die nicht vorhandene Konjugation bei *meta*-Verbindungen (geringere Radikalstabilität?) Einfluss auf die Benzoinkondensationen haben, im Hinblick auf die Bildung der Radikale.

Im nächsten Schritt wurde die Substratbandbreite der eingesetzten Aldehyde erweitert. Bis hier wurden nur Radikale in der Benzoinkondensation mit Katalysator **25** und den *ortho*-, *meta*- und *para*-substituierten aromatischen Aldehyden erzeugt. Jetzt wurden aliphatische Aldehyde getestet. Es wurden Propionaldehyd **83** und Acetaldehyd **82** untersucht. Es konnten per ESR-Spektroskopie nur Radikale mit Propionaldehyd **83** beobachtet werden.

Anschließend wurden die eingesetzten Katalysatoren erweitert. Statt nur Thiazoliumsalze wurden nun in der Benzoinkondensation Triazolium- und Imidazoliumsalze eingesetzt. Es konnten mit keinen der beiden Arten von Katalysatoren Radikale per ESR nachgewiesen werden.

Außerdem wurden noch computerchemische Berechnungen in der Benzoinkondensation mit der DiPhCp-Radikaluhr **89** durchgeführt.

1.2: Zusammenfassung: Nichtstatistisch-dynamische Effekte: Versuch zur Darstellung des Cyclopentenfragmentes **6**

Im zweiten Teil dieser Dissertation geht es um die nichtstatistisch-dynamischen Effekte. Es sollte ein Vorläufermolekül **144** synthetisiert werden, welches auf einer von Newcomb *et al.*^[1] synthetisierten Radikaluhr basiert. Bei erfolgreicher Synthese sollte dieses Vorläufermolekül **144** auf nichtstatistisch-dynamische Effekte getestet werden. Die Synthese dieses Moleküls wurde bereits in meiner Diplomarbeit^[2] begonnen und wurde hier weitergeführt. Es sollte das Cyclopentenfragment **6** dargestellt werden, welches benötigt wird, um **144** zu synthetisieren. In der folgenden Abbildung **1** wurden die unterschiedlichen Versuche zur Darstellung (1.-4. Synthesesequenz) des Cyclopentenfragmentes **6** aufgeführt.^{[3][4][5][6][7][8][9][10]}

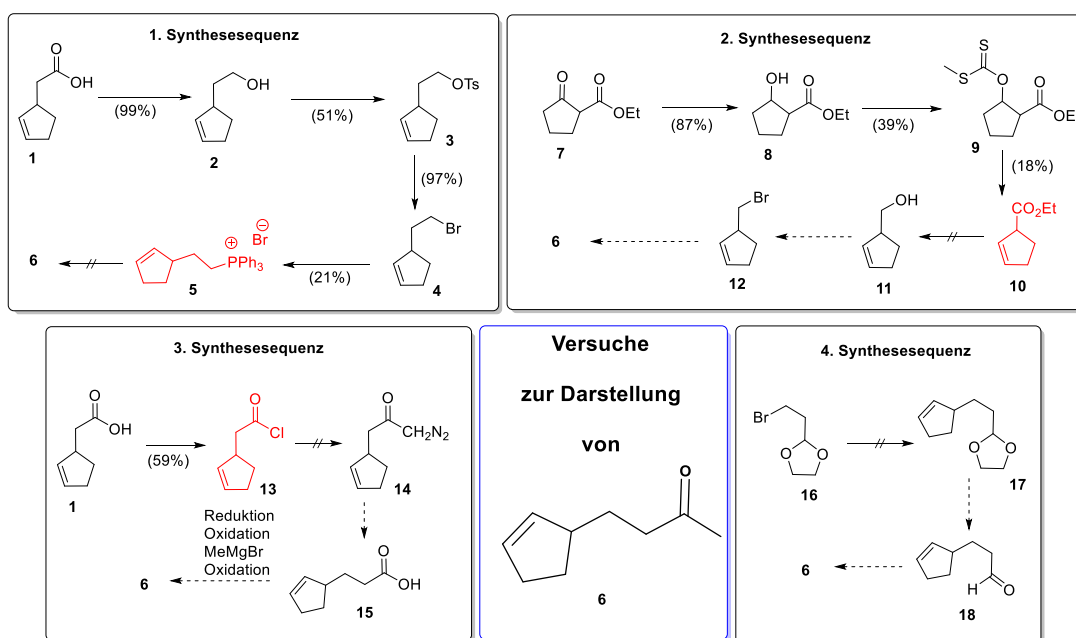


Abb. 1: Übersicht über die durchgeführten Syntheserouten zur Darstellung des Cyclopentenfragmentes **6** (blauer Kasten). Die rot markierten Strukturen zeigen an, bis wohin die jeweilige Syntheseroute erfolgreich durchgeführt werden konnte.

In der ersten Synthesesequenz (Abb. **1** oben links) sollte das Cyclopentenfragment **6** in einer 5-stufigen Syntheseroute dargestellt werden. Diese Sequenz wurde bereits in der Diplomarbeit^[2] durchgeführt. Die einzelnen Stufen wurden mit literaturbekannten Synthesen ausgehend von der kommerziell erhältlichen Säure **1** dargestellt.^{[3][4][5][6][7][11][12]} Bis zum Wittigsalz **5** (in Abb. **1**, rot markiert) konnte diese Synthesesequenz erfolgreich durchgeführt werden. Das Wittigsalz **5** wurde mit einer Gesamtausbeute

über 4 Stufen von 2.9% erhalten. Die letzte Stufe, die Umsetzung des Wittigsalzes **5** in einer nichtklassischen Wittigreaktion^[7], lieferte nicht das gewünschte Produkt.

Die zweite Synthesesequenz (Abb. **1**, oben rechts) wurde ebenfalls bereits in der Diplomarbeit^[2] begonnen und bis zur Verbindung **9** erfolgreich durchgeführt. Es handelte sich hierbei um eine 6-stufige lineare Route, die bis Verbindung **10** literaturbekannt war.^[8] Die verbliebenden Reaktionen (Bromierung, Enaminierung) sollten nach Vorschriften von Armitage *et al.*^[6] durchgeführt werden. In dieser Arbeit konnte die Synthesesequenz bis Verbindung **10** (Abb. **1**, oben rechts, rot markiert) erfolgreich dargestellt werden. Der Ester **10** wurde mit einer Gesamtausbeute von 2.5% über 3 Stufen synthetisiert.

In der dritten Synthesesequenz (Abb. **1**, unten links) sollte das Cyclopentenylfragment **6** in einer 6-stufigen Synthese dargestellt werden. Diese Route ging ebenfalls wie die erste Synthesesequenz vom Cyclopentenylacetat **1** aus. Dieses sollte zunächst in das Säurechlorid **13** nach Callant *et al.*^[13] umgewandelt werden und dann in einer Arndt-Eistert Reaktion^[10] und anschließenden Reaktionen (Reduktion, Grignard, Oxidation) ins Zielmolekül **6** umgewandelt werden. Es konnte nur das Säurechlorid **13** erfolgreich dargestellt werden (Abb. **1**, unten links, rot markiert). Es wurde mit einer Ausbeute von 59% erhalten. Die anschließende Arndt-Eister-Reaktion^{[10][14]} mit TMS-Diazomethan verlief dagegen mit keinem positiven Ergebnis.

Im vierten und letzten Versuch zur Darstellung des Cyclopentenylfragmentes **6** wurde eine 4-stufige Synthesesequenz untersucht (Abb. **1**, unten rechts). Diese Syntheseroute ist bis Verbindung **18** in der Literatur bekannt.^[9] Dieser Versuch zur Darstellung von **6** scheiterte schon an der Synthese des Bromids **176** nach einer Vorschrift von Langlois *et al.*^[15], welches für die Grignard-Rektion mit dem Bromodioxalan **175** benötigt worden wäre. Verbindung **176** war einfach zu instabil.

Es war also nicht möglich das Cyclopentenylfragment **6** in dieser Arbeit zu synthetisieren.

1: Abstract

1.1: NHC-catalyzed benzoin condensation

The first part of this dissertation deals with NHC-catalyzed benzoin condensation. In this thesis the mechanism of NHC-catalyzed benzoin condensation should be investigated with regard to the occurrence of radical intermediates. The aim was to find out whether there is an alternative to the Breslow catalysis cycle in which radicals play the central role as product-forming intermediates. Both experimental and computer-chemical methods were used to investigate this question. Initially, computer-chemical calculations were carried out. The binding dissociation energies and radical stabilization energies of the adducts from catalyst **25** and the *para*-substituted aromatic aldehydes were calculated with respect to the homolytic bond break between the C-H bond. Due to positive results in computer chemistry, ESR studies were performed. Different NHC-catalyzed benzoin condensations with the different *para*-substituted aldehydes and catalyst 3,4,5-trimethylthiazolium iodide **25** in isopropanol were performed and ESR spectroscopically followed. Radicals could be detected in all ESR studies of *para*-compounds. The corresponding ESR spectra were then calculated from the postulated radicals. The obtained ESR spectra were then compared with the calculated ESR spectra to check whether the experimentally obtained spectra contained the postulated radical. Since positive results were also obtained here, it was necessary to find out what role radicals played in the catalysis cycle. Reaction diagrams (ionic and radical path) were calculated for this purpose. NMR kinetics studies were also carried out. Ionization potentials were calculated and cyclovoltammetry measurements were performed. Due to the positive results obtained with the *para*-compounds, the above mentioned experiments with the *meta*- and *ortho*-compounds were repeated to see if the steric hindrance in *ortho*-compounds or the absence of conjugation in *meta*-compounds (lower radical stability?) had an influence on the benzoin condensations with respect to the formation of radicals.

In the next step, the substrate scope of the aldehydes used was extended. So far only radicals have been produced in benzoin condensation with catalyst **25** and the *ortho*-, *meta*- and *para*-substituted aromatic aldehydes. Now aliphatic aldehydes have been tested. Propionaldehyde **83** and acetaldehyde **82** were investigated. Only radicals with propionaldehyde **83** could be observed by ESR spectroscopy.

Subsequently, the catalysts used were extended. Instead of only thiazolium salts, triazolium and imidazolium salts were now used in benzoin condensation. Radicals could not be detected by ESR with either type of catalyst.

In addition, computer-chemical calculations in benzoin condensation with the DiPhCp radical clock **89** were carried out.

1.2: Summary: Non-statistical-dynamic effects: Attempt to produce the cyclopentene fragment 6

The second part of this dissertation deals with non-statistical-dynamic effects. The aim was to synthesize a precursor molecule **144** based on a radical clock synthesized by Newcomb *et al.*^[1] If the synthesis is successful, this precursor molecule **144** should be tested for non-statistical dynamic effects. The synthesis of this molecule was already started in my diploma thesis^[2] and was continued here. The cyclopentene fragment **6** had to be synthesized. In the following figure **1** the different attempts for the representation (1.-4. synthesis sequence) of the cyclopentene fragment were listed.^{[3][4][5][6][7][8][9][10]}

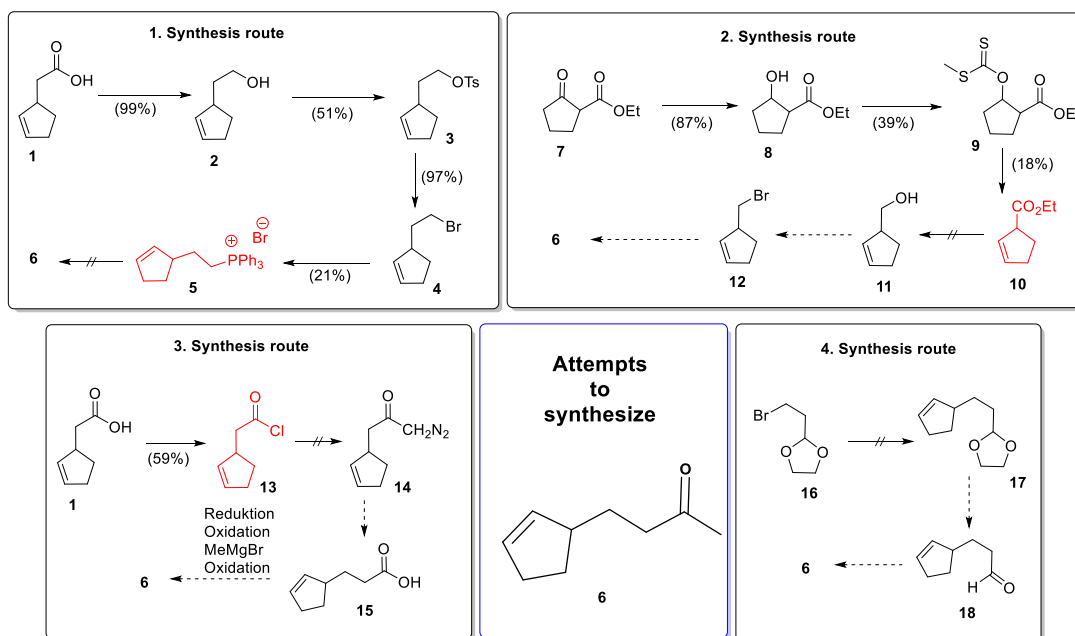


Fig. 1: Overview of the synthesis routes performed to obtain the cyclopentene fragment **6** (blue box). The structures marked in red indicate the extent to which the respective synthesis route could be successfully completed.

In the first synthesis sequence (Fig. 1 top left), the cyclopentene fragment **6** should be prepared in a 5-step synthesis route. This sequence was already performed in the diploma thesis^[2]. The individual steps were represented with literature known synthesis starting from the commercially available acid **1**. Up to the Wittig salt **5** (marked red in Fig. 1) this synthesis sequence could be carried out successfully. The Wittig salt **5** was obtained with a total yield of 2.9% over 4 stages. The last stage, the conversion of the Wittig salt **5** in a non-classical Wittig reaction^[7], did not yield the desired product.

The second synthesis sequence (Fig. 1 top right) was also started in the diploma thesis^[2] and successfully performed until compound **9** was reached. This was a 6-stage linear route, which was known in literature until compound **10**.^[8] The remaining reactions (bromination, enamination) were to be carried out according to the instructions of Armitage *et al.*^[6]. In this work, the synthesis sequence up to compound **10** (Fig. 1, top right, marked red) could be successfully obtained. The ester **10** was synthesized with a total yield of 2.5% over 3 steps.

In the third synthesis sequence (Fig. 1, bottom left) the cyclopentenyl fragment **6** should be prepared in a 6-step synthesis. Like the first synthesis sequence, this route was also based on the cyclopentenyl acetate **1**. The cyclopentenyl fragment **6** was synthesized in 6 steps. **1** was first converted into the acid chloride **13** according to Callant *et al.*^[13] and then converted into the target molecule **6** in an Arndt-Eistert reaction^[10] and subsequent reactions (reduction, Grignard, oxidation). Only the acid chloride **13** could be successfully obtained (Fig. 1, bottom left, marked red). It was obtained with a yield of 59%. The subsequent Arndt-Eistert reaction^{[10][14]} with TMS diazomethane, on the other hand, did not yield a positive result.

In the fourth and last attempt to obtain the cyclopentenyl fragment **6**, a 4-stage synthesis sequence was tested (Fig. 1, bottom right). This synthesis route is known up to compound **18** in the literature.^[9] This attempt to produce **6** already failed due to the synthesis of bromide **176** according to a instruction of Langlois *et al.*^[15], which would have been required for the Grignard reaction with bromodioxalan **175**. Compound **175** was simply too unstable.

So it was not possible to synthesize the cyclopentenyl fragment **6** in this thesis.

Teil I

**Mechanistische Studien zur NHC-katalysierten Benzoinkondensation im Hinblick auf
das Auftreten von radikalischen Intermediaten**

3: Einleitung und Kenntnisstand Teil I

3.1: Die Benzoinkondensation

Bei der sogenannten Benzoinkondensation handelt es sich um eine Reaktion zwischen zwei aromatischen Aldehyden unter Katalyse zu α -Hydroxyketonen. Im eigentlichen Sinn handelt es sich bei dieser Reaktion nicht um eine Kondensationsreaktion, da hier kein Wassermolekül bei der Reaktion abgespalten wird, wie es der Fall bei Kondensationsreaktionen ist (z.B. Aldolkondensation).^[15a] Der Begriff Benzoinkondensation wird trotzdem in dieser Arbeit für die dargestellte Reaktion verwendet. Wöhler und Liebig entdeckten bereits 1832 diese Reaktion.^[16] In ihren Experimenten setzten sie Benzaldehyd **19** unter Cyanidkatalyse zu 2-Hydroxy-1,2-diphenylethanon **10** um (Abb. 2). Das entstandene Produkt **20** wurde von Liebig und Wöhler Benzoin **20** genannt.

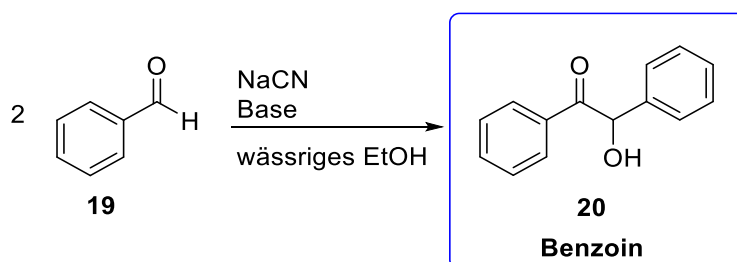


Abb. 2: Cyanid-katalysierte Benzoinkondensation mit zwei Molekülen Benzaldehyd **20**.

Knapp 70 Jahre später wurde im Jahr 1903 von Lapworth ein Mechanismus für die cyanidkatalysierte Benzoinkondensation vorgeschlagen^{[17][18]} (Abbildung 3). Der Schlüsselschritt dieses Mechanismus ist die Bildung des Cyanhydrins **21**. Zunächst kommt es im ersten Schritt zu einem nukleophilen Angriff des Cyanid-Anions auf das elektropositive Kohlenstoffatom der Carbonylgruppe des Benzaldehyds **19** unter Bildung eines Cyanhydrin-Anions **21**. Nach anschließender Protonenwanderung des Protons (Abb. 3: Proton wurde rot gefärbt) am Kohlenstoffatom zum Sauerstoffatom des Benzaldehyds **19** entsteht ein Carbanion **22**. Durch diesen Schritt der Protonenwanderung wurde aus dem elektropositiven Kohlenstoffatom des Benzaldehyds **19** ein elektronegatives. Dieser Vorgang wird auch Umpolung genannt, welcher von Seebach *et al.* erstmalig beschrieben wurde.^[19] Aufgrund dieser Umpolung kann es nun im nächsten Schritt zu einem nukleophilen Angriff des Carbanion **22** auf ein weiteres Molekül Benzaldehyd **19** kommen. Das bedeutet, dass das Kohlenstoffatom der Carbonylgruppe des Benzaldehyds **19** vom Carbanion **22** nukleophil angegriffen wird, unter Bildung von **23**. Nach Abspaltung der Cyanidgruppe und gleichzeitiger Protonenwanderung entsteht das Produkt Benzoin **20**.

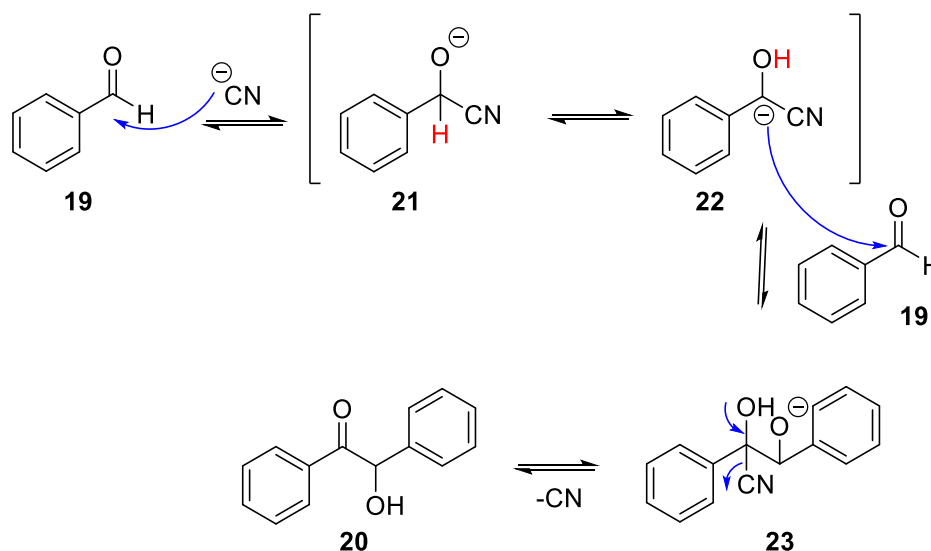


Abb. 3: Darstellung der Cyanid-katalysierten Benzoinkondensation nach Lapworth^[17]

1958 wurde von Breslow ein Mechanismus für die Benzoinkondensation unter NHC-Katalyse postuliert.^[20] Breslow kam auf die Idee *N*-heterozyklische Carbene in der Benzoinkondensation einzusetzen, da Ukai *et al.* 1943 bereits entdeckte, dass die Benzoinkondensation auch durch Vitamin B1 **24** katalysiert werden konnte.^[21] Vitamin B1 **24** enthält in seiner Struktur einen *N*-heterozyklischen Ring, genauer einen Thiazoliumring. Zur Veranschaulichung wurde Vitamin B1 in Abb. 4 visualisiert.

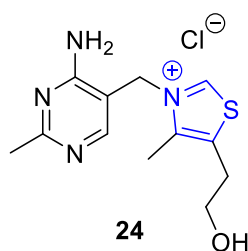


Abb. 4: Abbildung von Vitamin B1 **24**. Der Thiazoliumring wurde blau hervorgehoben.

Der Mechanismus nach Breslow wurde in Abbildung 5 dargestellt.^[20] Der Schlüsselschritt dieses Mechanismus liegt in der Bildung des sogenannten Breslowintermediats **28**. Zu Beginn kommt es zunächst zu einem nukleophilen Angriff des *N*-heterozyklischen Carbens **26**, welches im basischen Milieu *in situ* gebildet wird, auf ein Benzaldehydmolekül **19**, wodurch sich ein Zwitterion **27** bildet. Durch anschließendem Protonentransfer entsteht die Verbindung **28**, welche als Breslowintermediat **28** bezeichnet wird. Durch die Bildung des Breslowintermediats **28** ist es wieder zur Umpolung des Kohlenstoffatoms vom Benzaldehyd **19** gekommen, wie zuvor schon bei dem cyanid-katalysierten Mechanismus der Benzoinkondensation nach Lapworth.^[17] Im nächsten Schritt greift das

Breslowintermediat **28** nun ein weiteres Molekül Benzaldehyd **19** nukleophil an unter Bildung eines weiteren Zwitterions **29**. Im letzten Schritt wird unter Abspaltung des *N*-heterozyklischen Ringes Benzoin **20** freigesetzt und der Katalysator **26** wird regeneriert.

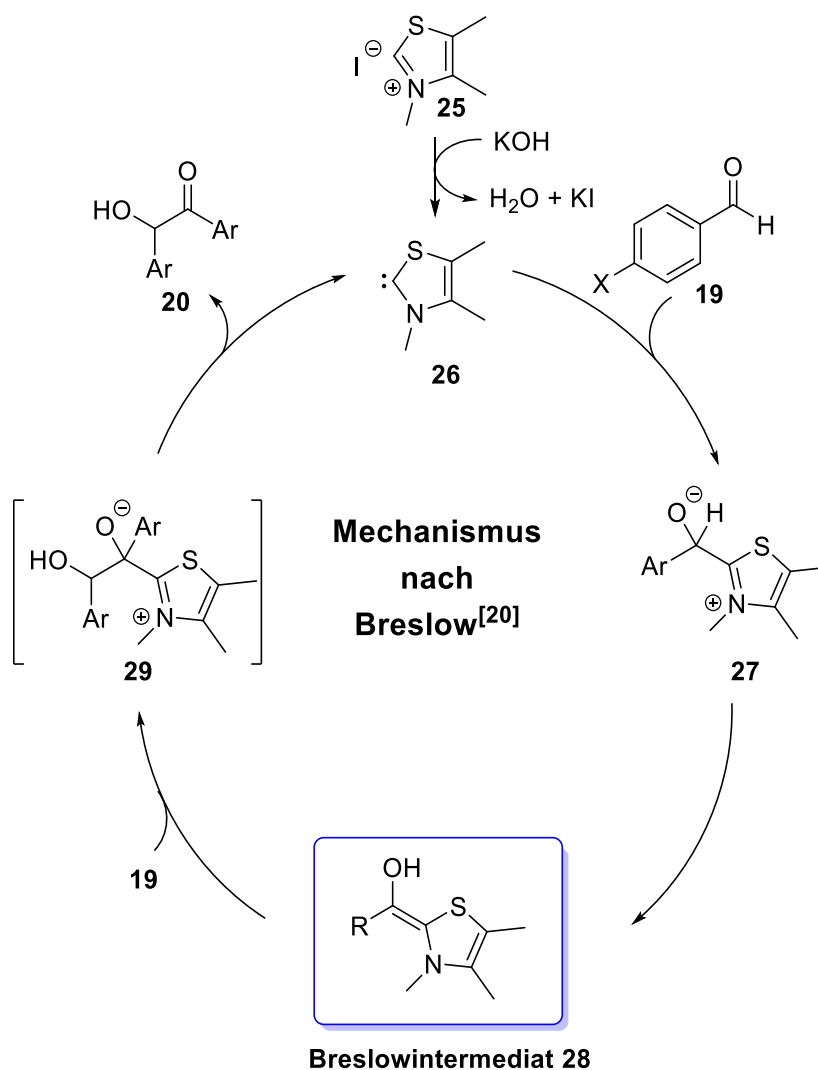


Abb. 5: Darstellung des Mechanismus der Benzoinkondensation nach Breslow^[20]

Das postulierte Breslowintermediat **28** konnte weder von Breslow noch von weiteren Arbeitsgruppen spektroskopisch nachgewiesen werden.^{[20][22][23]} Jordan *et al.*^[24] untersuchten zwar die Reaktion von Thiazolium Salzen mit Benzaldehyd **19**, wobei sie 2-(Hydroxybenzyl)thiazolium Salze generierten, aber sie konnten das Breslowintermediat **28** nicht spektroskopisch nachweisen. Es gab lediglich Hinweise auf das Breslowintermediat **28**, da die UV-Messungen auf das Vorhandensein des Breslowintermediates deuteten. Berkessel *et al.*^[25] untersuchten zunächst, bevor sie das Breslowintermediat **28** nachweisen konnten^[26], das Breslowintermediat **28** in seiner Ketoform (Abb. 6).

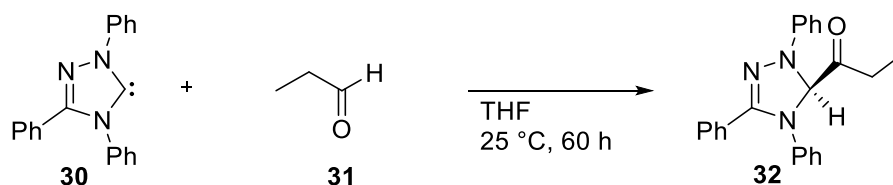


Abb. 6: Darstellung der Ketoform **32** des Breslowintermediats aus **30** und **31** nach Berkessel *et al.*^[25]

Mit dem so erzeugten Keton **32** wurden anschließend ¹H- und ¹³C-NMR-Studien durchgeführt. Hierfür wurde das Keton **32** mit verschiedenen Säuren versetzt, um über eine Keto-Enol-Tautomerie das Breslowintermediat **28** zu erzeugen.^[25] **28** konnte allerdings nicht im NMR beobachtet werden. Stattdessen wurde unter bestimmten Bedingungen (Einsatz von aliphatischen Aldehyden) das Spiro-Dioxalan **32** beobachtet, welches im katalytischen Zyklus einen sogenannten „Resting-State“ darstellt.^[25] Das bedeutet, dass wenn sich das Spiro-Dioxalan **32** gebildet hatte, wurde kein Benzoin nachgewiesen.

Erst im Jahr 2012 gelang Berkessel *et al.* der spektroskopische Nachweis des Breslowintermediats **28**.^[26] Erst 54 Jahre nach dem Postulat des Breslowintermediats **28**.^[20]

In Berkessels Experimenten wurden *N*-heterozyklische Carbene, die auf Imidazolium basierten, mit aromatischen Aldehyden **34** in THF-*d*8 bei Raumtemperatur umgesetzt.^[26] Die Benzoinkondensation wurde unter diesen Bedingungen NMR-spektroskopisch verfolgt, wodurch es gelang das Breslowintermediat **35** zu beobachten (Abb.: **7**).^[26]

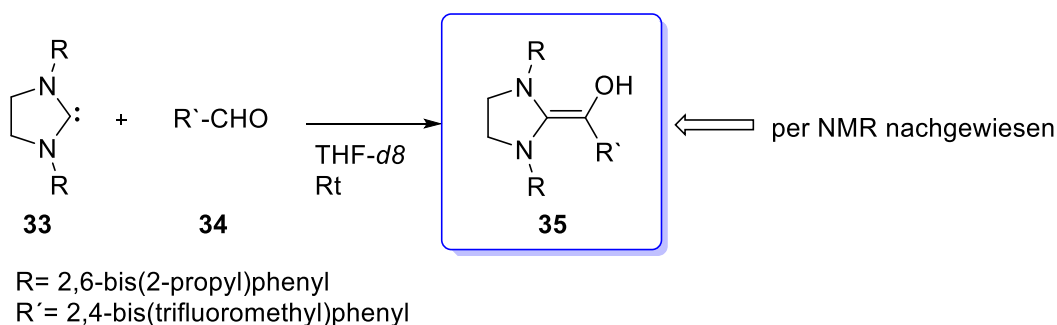


Abb. 7: Spektroskopischer Nachweis des Breslowintermediats von Berkessel *et al.*^[26]

Der Gruppe um Berkessel *et al.* gelang im Jahr 2018 ebenfalls der Nachweis von Breslowintermediaten, die aus aromatischen NHCs (Benzimidazolin-2-yliden) und Thiazolin-2-yliden, generiert wurden.^[27] Es wurden somit erstmalig Breslowintermediate aus ungesättigten NHCs nachgewiesen (Abb. **8**).^[27]

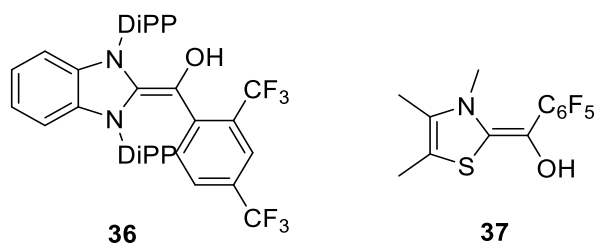


Abb. 8: Breslowintermediate **36** und **37**, die von Berkessel *et al.*^[27] aus ungesättigten NHCs dargestellt wurden, konnten per NMR nachgewiesen werden.

Der Nachweis der Breslowintermediate **36** und **37** erfolgte durch NMR-Spektroskopie. Für die Benzimidazolium-2-ylide **36** wurden sogar Röntgenkristallstrukturen erhalten.^[27]

In all diesen eben vorgestellten NHC-katalysierten Benzoinkondensationen wurde davon ausgegangen, dass das gebildete Carben aus dem z.B. Thiazoliumsalz **25**, die Organokatalyse antreibt und somit zur Bildung des Produktes **20** beitrug. Die Gruppe um Hollocki *et al.* waren in ihren Forschungen nun der Frage nachgegangen, ob überhaupt Carbene in der *N*-heterozyklischen Organokatalyse vorhanden waren bzw. auftraten.^[27a] Zur Beantwortung ihrer aufgestellten Hypothese führten sie computerchemische Studien hinsichtlich eines alternativen Mechanismus, indem keine Carbene an der Reaktion auftraten, durch. Sie kamen zu dem Schluss, dass es in diversen unterschiedlichen Reaktionen, das Carben nicht gebildet wurde und somit die Katalyse startete, um das Produkt zu bilden, sondern, dass das Azoliumkation direkt mit dem Substrat reagierte und das Produkt bildete ohne Carbene auszubilden.

Diese neusten Erkenntnisse ließen darauf schließen, dass die NHC-katalysierten Reaktionen noch nicht vollständig geklärt worden sind und es durchaus andere Mechanismus Möglichkeiten geben konnte.

3.2: Die Stetter-Reaktion

Eine weitere Reaktion, die mit der Benzoinkondensation verwandt ist, ist die Stetter-Reaktion. In dieser Reaktion werden ebenfalls *N*-heterozyklische Carbene als Katalysatoren eingesetzt. Bei der Stetter-Reaktion handelt es sich um eine Reaktion zwischen einem Aldehyd **38** und einer α,β -ungesättigtem Carbonylverbindung **39** welche unter basischen Bedingungen unter NHC-Katalyse zu 1,4-Diketonen **40** umgesetzt werden.^[28] Stetter *et al.* entdeckte diese Reaktion in 1973, welche im Anschluss nach ihm benannt wurde.^{[28][28a]} Der Mechanismus der Stetter-Reaktion verläuft analog zum Mechanismus der Benzoinkondensation.

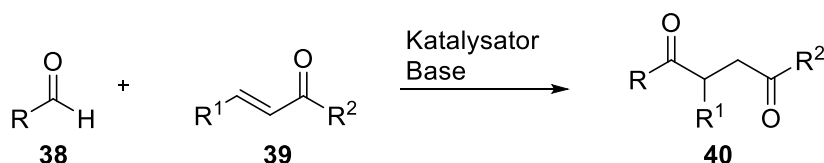


Abb. 9: Abbildung der Stetter-Reaktion.^[28]

3.3: N-Heterozyklische Carbene (NHCs)

Sowohl in der Benzoinkondensation als auch in der verwandten Stetter-Reaktion werden N-heterozyklische Carbene als Katalysatoren eingesetzt. Wieso NHCs gute Katalysatoren sind, wird im nächsten Abschnitt beleuchtet.

Zunächst, wie der Name schon vermuten lässt, handelt es sich bei NHCs um Carbene. Carbene sind Verbindungen, die aus einem zwei-bindigen Kohlenstoffatom mit einem Elektronensextett bestehen.^[29] Aufgrund dieses Elektronensextetts am Kohlenstoffatom sind Carbene meist hochreaktive Verbindungen (Elektronenmangelverbindung).^[29] Ausnahmen bilden hier die N-heterozyklischen Carbene, da diese Verbindungen stabile Carbene darstellen, wie z.B. das Arduengo-Carben.^[30] Carbene können als Singulett-Carben oder als Triplett-Carben vorliegen. In Abb. 10 wurde der Singulett- und der Triplettzustand des Methylen carbens dargestellt.^[29] Die beiden Zustände unterscheiden sich nur aufgrund ihres Bindungszustandes. Beim Singulett-Carben liegen die beiden freien Elektronen gepaart vor, beim Triplettzustand nicht.

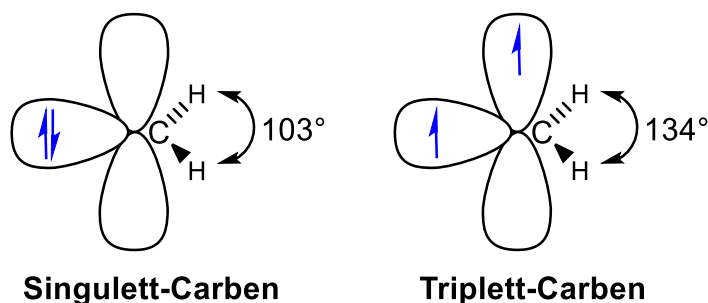


Abb. 10: Darstellung des Singulett- und Triplett-Zustandes des Methylen-Carbens.^[29]

Aufgrund dessen, dass Carbene hochreaktive Verbindungen sind, war es lange Zeit nicht möglich Carbene zu isolieren. Die ersten Versuche stabile Carbene zu isolieren, die Wanzlick *et al.* durchführte, scheiterten an der Dimerisierung der eingesetzten Carbene.^[31] Erst Bertrand (1988) und Arduengo (1991) gelang es stabile Carbene zu isolieren.^{[32][30]} Die N-heterozyklischen Carbene **42**, die von Arduengo synthetisiert wurden, besaßen an beiden Stickstoffatome Adamentylreste. Aufgrund dieser Besonderheit und der Stabilisierung des Carbens durch die Stickstoffatome konnte Arduengo erstmalig

stabile, zyklische Carbene **42** isolieren. In Abbildung **11** wurde die Synthese von Arduengo zur Darstellung der stabilen NHCs abgebildet.

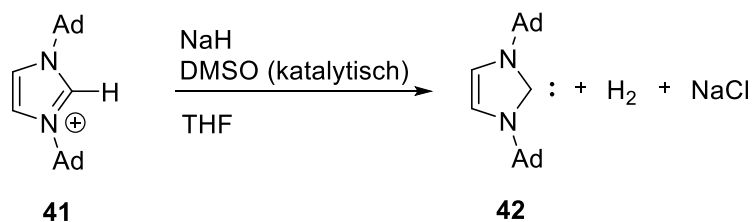


Abb. 11: Synthese des Arduengo Carbens **42**.^[30]

Als Beispiele für *N*-heterozyklische Carbene, die in Reaktionen als Katalysatoren eingesetzt werden, können die folgenden Typen von NHCs genannt werden: Thiazolyden, Triazolyden, Imidazolyden und Imidazolinylden. In Abbildung **12** wurden diese vier Typen von NHCs visualisiert.

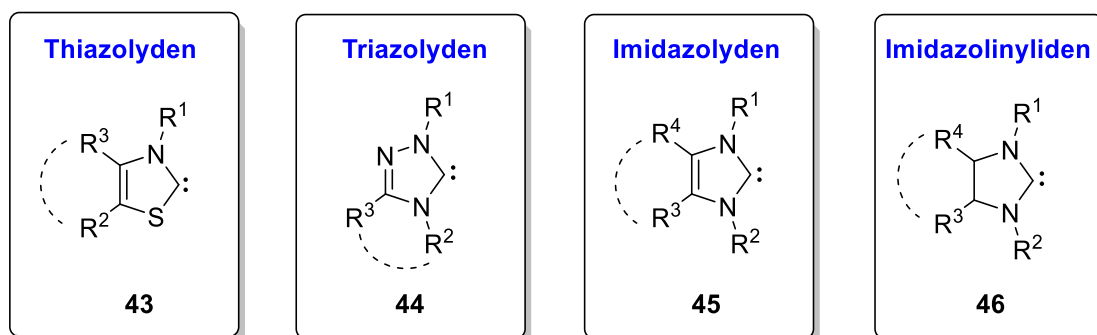


Abb. 12: Abbildung unterschiedlicher Typen von *N*-Heterozyklischen Carbenen.^[33]

Die in Abbildung **12** dargestellten NHCs werden in der sogenannten Organokatalyse eingesetzt. Unter Organokatalyse kann verstanden werden, dass hier Katalysatoren eingesetzt werden, die im Gegensatz z.B. zur Metallkatalyse, umweltfreundlicher, robuster und billiger sind.^[33a]

In der folgenden Abbildung **13** wurden die verschiedenen Katalysatoren, die in der Organokatalyse meist zur Umpolung von Verbindungen eingesetzt worden sind, im Verlauf der Jahre, dargestellt. Die cyanid-katalysierte Benzoinkondensation von Liebig und Wöhler zählt nicht zur Organokatalyse.

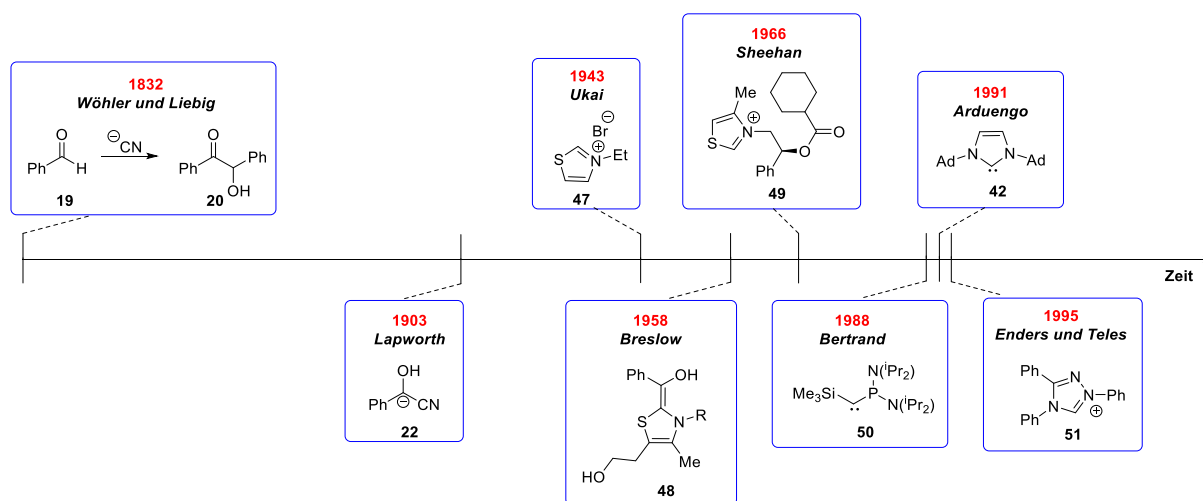


Abb. 13: Katalysatoren zur Umpolung über die Jahre. Darstellung entnommen aus^[34]

Die Benzoinkondensation kann als eine der frühesten Organokatalysen bezeichnet werden, die zuerst durch Cyanid (Wöhler, Liebig^[16]; Lapworth^[17]) und später durch NHCs (Ukai^[21], Breslow^[20]) katalysiert werden konnte. Während die NHCs früher, vor der Isolierung des ersten stabilen heterozyklischen Carbens (Arduengo^[30]), vor allem aus Thiazolium-Derivaten bestanden, wurden seit 1995 (Enders, Teles^[35]) meistens Triazolium-basierte NHCs in der Organokatalyse eingesetzt.

3.4: Die „radikalische“ Benzoinkondensation

Im Arbeitskreis Rehbein wurden bereits vor oder während dieser Dissertation, Arbeiten angefertigt, die sich mit der Benzoinkondensation, und hier speziell, mit einem alternativen radikalischen Mechanismus der Benzoinkondensation befassten.^{[36][37][38][39][40]} In dieser Dissertation wurde der Mechanismus der NHC-katalysierten Benzoinkondensation im Hinblick auf das Auftreten von radikalischen Intermediaten untersucht und es wurde der Frage nachgegangen welche Rolle diese erzeugten Radikale im Mechanismus einnahmen.

In der Abbildung 14 wurde der radikalische Mechanismus der NHC-katalysierten Benzoinkondensation dargestellt.^[41] In dieser Abbildung 14 wurden unterschiedliche Wege zur Darstellung des Produktes Benzoin 20 aufgezeigt. Benzoin 20 könnte sich über den von Breslow postulierte Mechanismus bilden (ionischer Weg) oder es könnte sich das Produkt 20 über einen alternativen radikalischen Weg bilden. Die postulierten radikalischen Intermediate 52-53 von Rehbein *et al.*^[41] könnten über zwei verschiedene Pfade erzeugt werden. Erstens könnten die radikalischen Intermediate aus der Verbindung 27 generiert werden, durch einen homolytischen Bindungsbruch zwischen der α -CH-Bindung von 27. Es wurde für diesen Pfad ein radikalischer Verlauf der Benzoinkondensation vermutet, da es durch erste Berechnungen der Bindungsdissoziationsenergie der α -C-H-Bindung von 27 und der

Radikalstabilisierungsenergie von **52-53** angenommen werden konnte, dass es durchaus einen radikalischen Mechanismus geben könnte. Aufgrund der erzielten computerchemischen Berechnungen von Rehbein *et al.*^[41] ist die Bindungsdissociationsenergie der C-H-Bindung im Zwitterion **27** (Abb. **14**, rote Markierung) gering (39.7 kcal/mol, B3LYP/6-31+G**) und könnte einen homolytischen Bindungsbruch eingehen und dadurch das Radikalpaar **52-53** bilden (blauer Weg), welches einen alternativen Reaktionsweg im Gegensatz zur klassischen NHC-katalysierten Benzoinkondensation nach Breslow^[20] (schwarzer Weg) darstellen würde. Außerdem wurde ebenfalls eine hohe Radikalstabilisierungsenergie für **52-53** (-50.1 kcal/mol, B3LYP/6-31+G**) berechnet, was ebenso für einen möglichen radikalischen Pfad sprechen würde. Aus diesem Radikalpaar **52-53** könnte sich dann durch Rekombination der Radikale **52-53** Verbindung **29** und aus **29** kann sich Benzoin **20** bilden. Ein weiteres Argument, warum sich Radikale **52-53** aus einem homolytischen Bindungsbruch zwischen der α -C-H-Bindung von **27** bilden können, ist der, dass die Bildung des Breslowintermediates **28** aus **27** über einen Protonentransfer noch nicht richtig aufgeklärt worden ist. He *et al.*^[42] untersuchten den Mechanismus der Benzoinkondensation computerchemisch mit Benzaldehyd **19** und Pyrid[1,2-c]-2-ethyl-[1,2,4]triazol-3-yliden. Sie kamen zu dem Ergebnis, dass die Bildung des Benzoins **20** über zwei Pfade verlaufen konnte. In einem Pfad hiervon, indem protisch polare Lösungsmittel verwendet worden sind, bildete sich das Breslowintermediat **28** aus dem Zwitterion nur über einen intermolekularen Prozeß, an dem sich das Lösungsmittel beteiligte. In aprotisch polaren Lösungsmitteln ist der Protonentransfer von **27** zur Bildung des Breslowintermediates **28** noch nicht vollständig geklärt.

Es wäre aber auch möglich, dass das Radikalpaar **52-53** durch Reduktion zum Breslowintermediat **28** wird und sich so über **29** das Produkt Benzoin **20** bilden könnte. Eine andere Möglichkeit zur Erzeugung der Radikale **52-53** wäre, dass sich die radikalischen Intermediate **52-53** aus dem Breslowintermediat **28** durch Oxidation bilden und dann durch Rekombination **29** bilden würde, aus dem schließlich das Produkt **20** entestehen würde.

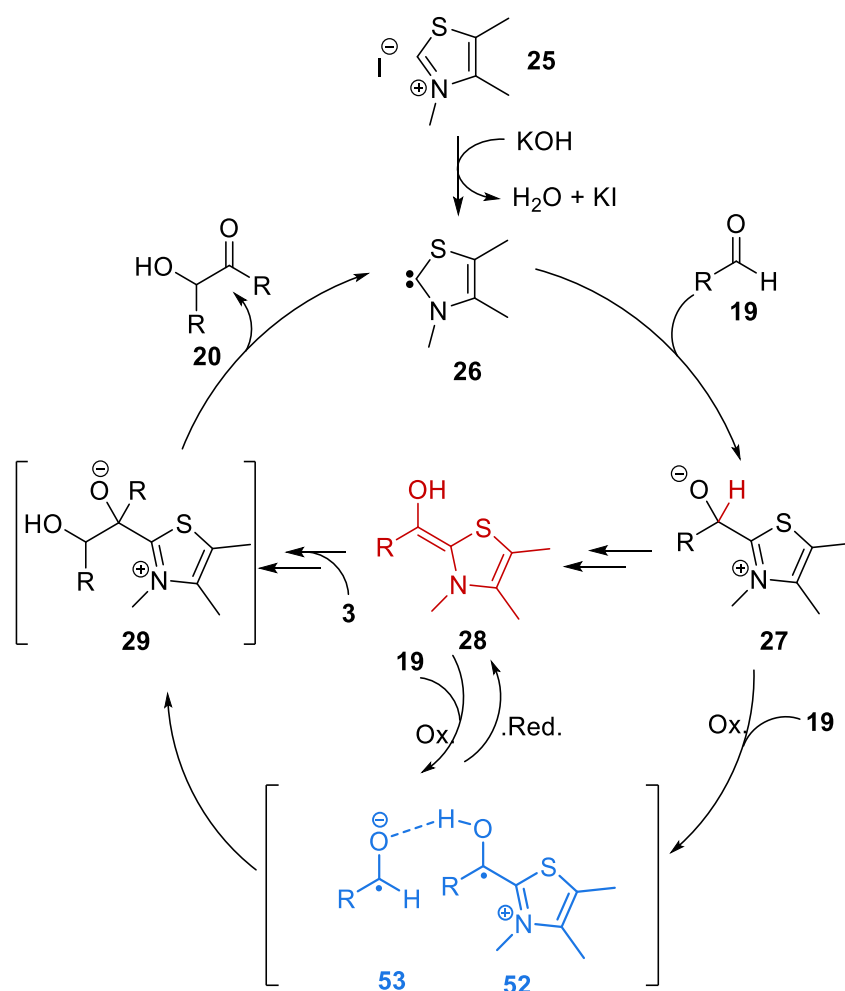


Abb. 14: Darstellung des Mechanismus der NHC-katalysierten Benzoinkondensation (schwarzer Weg) und eines alternativen radikalischen Mechanismus (blauer Weg).^[41]

3.5: Auftreten von radikalischen Intermediaten in aktuellen Forschungen

Das Auftreten von radikalischen Intermediaten in der Benzoinkondensation ist nicht so abwegig wie man denken würde. In vielen durch NHCs katalysierten Reaktionen konnten bereits Kohlenstoffatom zentrierte Radikale, die durch Heterozyklen^{[43][44][45][46][47][48]} oder Heteroatome^[49] stabilisiert wurden, charakterisiert oder beobachtet werden. Hierbei sind vor allem wichtig, die enzymatische Bildung von CoAsAc^[50], die durch TEMPO induzierte oxidative Umwandlung von Aldehyden zu Carbonsäuren von Studer *et al.*^[51], die von Rovis *et al.* enantioselektive NHC-katalysierte β -Hydroxilierung von Enalen^[52], die NHC-katalysierte reduktive β,β -Kupplungsreaktion von Nitroalkenen von Chi *et al.*^[53] oder die Ergebnisse von Alwarsh *et al.*^[54].

Die Ergebnisse von Alwarsh *et al.* wurden in der folgenden Abbildung **15** dargestellt.^[54]

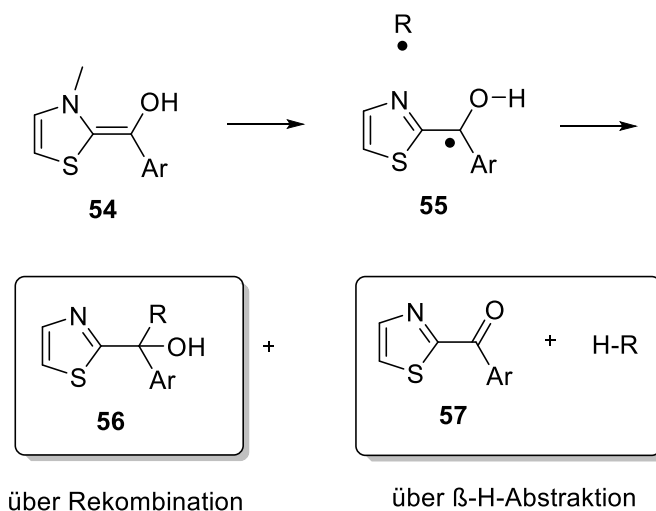


Abb. 15: Postulierter Mechanismus der radikalischen 1,3-Umlagerung von Breslowintermediaten nach Alwarsh *et al.*^[54]

Alwarsh *et al.* publizierte 2016 eine radikalische 1,3-Umlagerung von Breslowintermediaten.^[54] Hierbei ging die Arbeitsgruppe von einem homolytischen Bindungsbruch zwischen dem Stickstoffatom des Breslowintermediats **54** und einem Rest (C-N-Bindungsbruch) unter milden Bedingungen aus. Durch diesen homolytischen Bindungsbruch entstand das Radikalpaar **55**. Diese Radikalpaar **55** konnte nun durch Rekombination das Produkt **56**, oder über eine β -H-Abstraktion das Produkt **57** bilden. ESR-Experimente und computerchemische Berechnungen unterstützten diesen von Alwarsh *et al.* aufgestellten Mechanismus der radikalischen 1,3-Umlagerung von Breslowintermediaten.^[54]

4: Aufgabenstellung Teil I

4.1: Aufgabenstellung NHC-katalysierte Benzoinkondensation

In dieser Arbeit sollte die NHC-katalysierte Benzoinkondensation hinsichtlich einer mechanistischen Alternative zum Breslow-Katalysezyklus^[20] untersucht werden. Hierbei spielen Radikale die zentrale Rolle als produktbildende Intermediate (Abb. 18). Innerhalb dieser Promotionsarbeit sollten dabei mechanistische und auch methodische Aspekte einer radikalischen Benzoinkondensation untersucht werden.

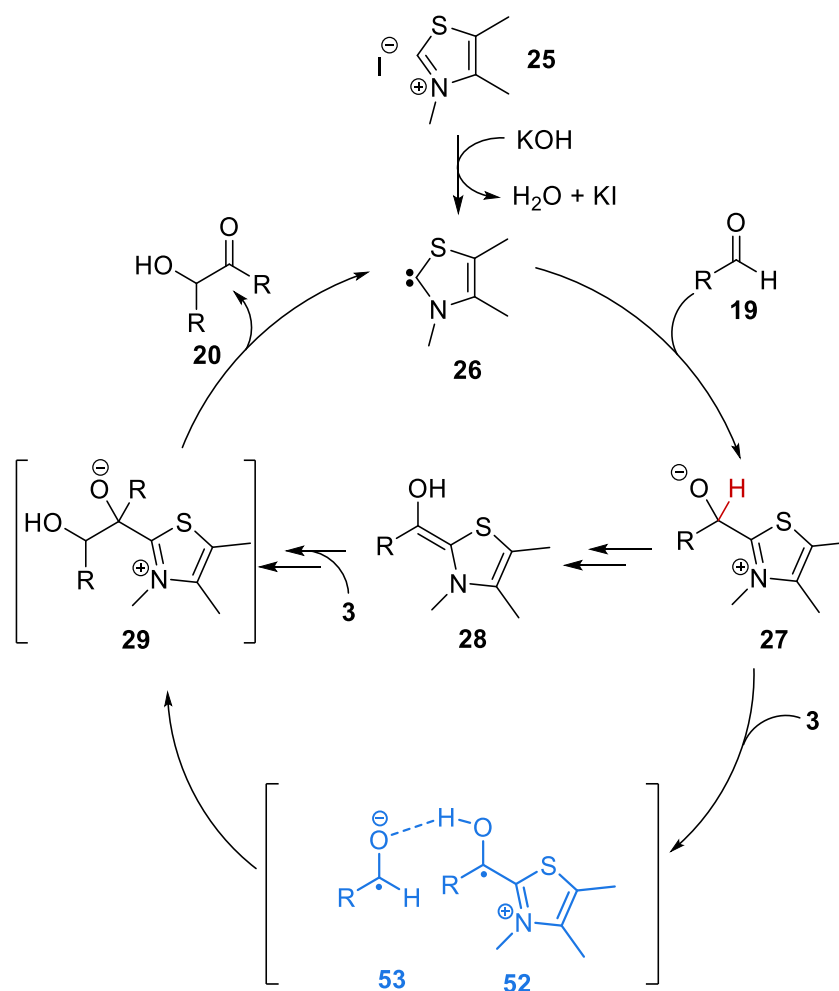


Abb. 18: Darstellung des Mechanismus der NHC-katalysierten Benzoinkondensation (schwarzer Weg) und eines alternativen radikalischen Mechanismus (blauer Weg).^[55] Dieser Zyklus wurde hier aufgeführt, da er der Kenntnisstand im AK-Rehbein zu Beginn dieser Arbeit war.

Diese Arbeit setzte an Ergebnissen von bereits im AK Rehbein durchgeführten Abschlussarbeiten an, die sich mit der NHC-katalysierten Benzoinkondensation und einem alternativen radikalischen Mechanismus befassten.^{[36][37][38][39][40]}

5: Ergebnisse und Diskussion Teil I

5.1: NHC-Katalyse

5.1: Synthese der Katalysatoren für die Untersuchung der NHC-katalysierten Benzoinkondensation auf radikalische Intermediate

Da in dieser Arbeit die NHC-katalysierte Benzoinkondensation in Hinblick auf radikalische Intermediate untersucht werden sollte, mussten zunächst verschiedene Katalysatoren synthetisiert werden. Es wurden bekannte Thiazolium-, Triazolium- und Imidazolium-Salze hergestellt. Alle dargestellten Katalysatoren wurden nach literaturbekannten Synthesen durchgeführt.^{[56][57][58][59][60]} In der folgenden Abbildung **19** wurden die hier synthetisierten Katalysatoren aufgezeigt, die in den folgenden Benzoinkondensationen eingesetzt werden sollten.

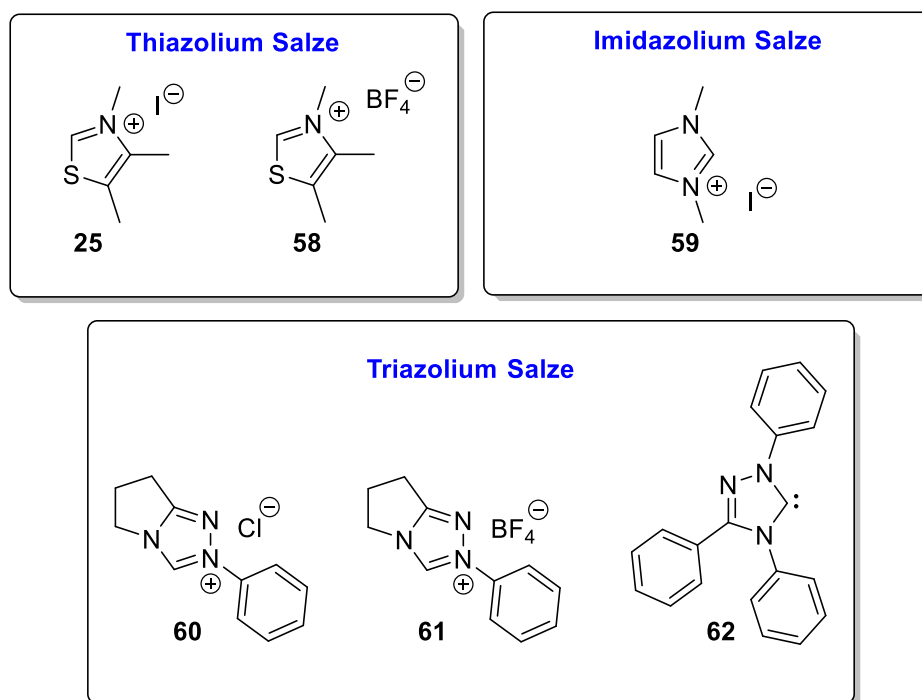


Abb. 19: Übersicht über die verwendeten Katalysatoren **25 58 59 60 61 62** für die Benzoinkondensation.^{[56][57][58][59][60]}

Zunächst wurden die Thiazolium Salz Katalysatoren 3,4,5-Trimethylthiazolium Iodid **25** und 3,4,5-Trimethylthiazolium Tetrafluoroborat **58** hergestellt. Hierfür wurde die Vorschrift von Chen *et al.*^[56] für Katalysator **25** und die Vorschrift von Normand *et al.*^[57] für Katalysator **58** verwendet. In der folgenden Abbildung **20** wurde die Darstellung von Katalysator **25** nach Chen *et al.*^[56] aufgezeigt.

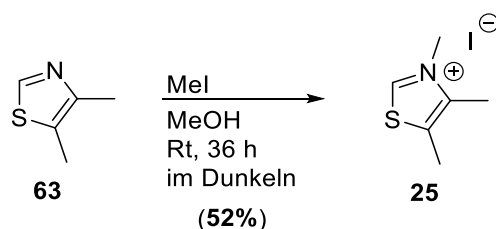


Abb. 20: Darstellung von **25** nach Chen *et al.* ^[56].

3,4,5-Trimethylthiazolium Iodid **25** wurde dargestellt, indem 4,5-Dimethylthiazol **63** in abs. Methanol mit 1.2 Äq. Methyljodid versetzt wurde und 36 Stunden im Dunkeln bei Raumtemperatur gerührt wurde.^[56] Dieser Thiazolium Katalystor **25** wurde mit einer Ausbeute von 52% erhalten. Für die Darstellung des zweiten Thiazolium Katalysators **58** wurde 4,5-Dimethylthiazol **63** in DCM gelöst und portionsweise mit Trimethyloxonium Tetrafluorborat (1.0 Äq.) versetzt und 18 Stunden bei Raumtemperatur gerührt (Abb. **21**).^[57] 3,4,5-Trimethylthiazolium Tetrafluorborat **58** konnte mit einer Ausbeute von 87% isoliert werden.

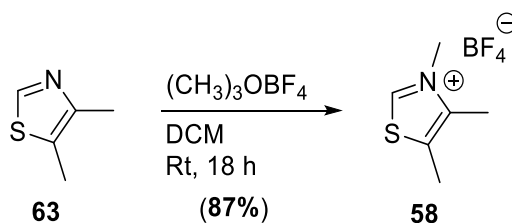


Abb. 21: Synthese von 3,4,5-Trimethylthiazolium Tetrafluorborat **58** nach Normand *et al.* ^[57]

Die Darstellung des Imidazolium Katalysators **59** erfolgte nach einer Vorschrift von Tromp *et al.* ^[58]. In dieser Synthese wurde 1-Methylimidazol **63**, gelöst in Acetonitril, mit 2.7 Äq. MeI bei 0 °C-RT versetzt und 24 Stunden gerührt.^[58] Der Katalystor **59** wurde mit einer Ausbeute von 51% erhalten.

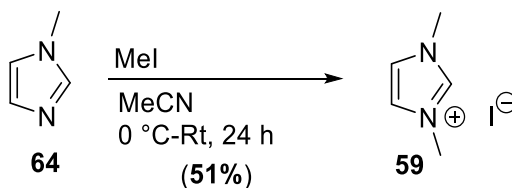


Abb. 22: Synthese von 1,3-Dimethylimidazolium Iodid X nach Tromp *et al.* ^[58]

Anschließend wurden die Katalysatoren, die auf Triazolium Salze basierten, dargestellt. Für die Synthese von **60** wurde eine Vorschrift von Rovis *et al.*^[59] verwendet. In Abbildung 23 ist die Syntheseroute nach **60** dargestellt. Ausgehend von **65** wurde zunächst Verbindung **68** in 4 Stufen mit einer guten Ausbeute von 84% erhalten. Im Anschluss wurde **68** mit $\text{CH}(\text{OMe})_3$ und HCl als Katalysator versetzt und 5 Tage bei 120 °C gerührt. Der Katalysator **60** wurde nach Umkristallisation aus Toluol und Acetonitril mit einer Ausbeute von 33% erhalten.

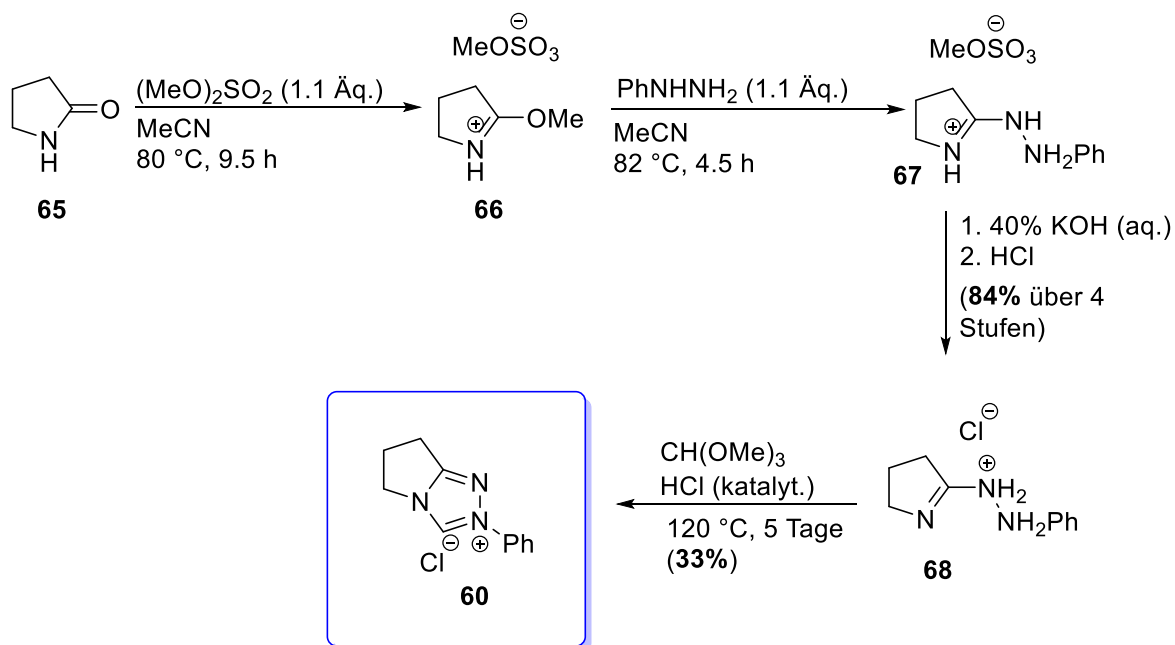


Abb. 23: Syntheseweg zur Darstellung des Triazolium Katalysators **60** nach Rovis *et al.*^[59]

Der Triazolium Katalysator **61** wurde ebenfalls mit BF_4^- als Gegenion dargestellt. Hierfür wurde eine Synthesesequenz von Rovis *et al.*^[59] benutzt (Abbildung 24). Triazolium Salz **61** wurde aus **65** in 3 Stufen synthetisiert. Zunächst wurde Pyrrolidinon **56** mit Trimethyloxonium Tetrafluoroborat und anschließend mit Phenylhydrazin versetzt, um Verbindung **69** zu erhalten. **69** wurde anschließend mit $\text{CH}(\text{OEt})_3$ in Methanol versetzt und 11 Stunden bei 100 °C gerührt. Triazolium Katalysator **61** wurde mit einer Ausbeute von 62% isoliert.

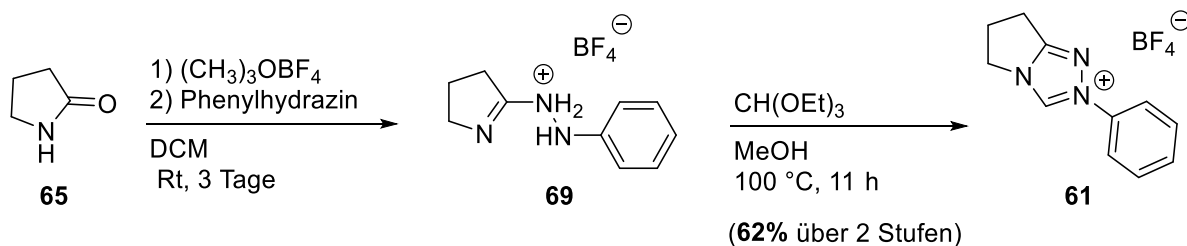


Abb. 24: Darstellung von **61** nach einer Vorschrift von Rovis *et al.*^[59]

Zum Schluss wurde Katalysator **62** von Enders *et al.*^[60] dargestellt. Ausgehend von Benzoylchlorid **70** wurde der Katalysator **62** in 4 Synthesestufen hergestellt. In Abbildung 25 wurde diese Synthesesequenz nach **62** aufgezeigt. Zunächst wurde Benzoylchlorid **70** mit 1.0 Äq. Anilin versetzt und zum Rückfluss erhitzt. Anschließend wurde diese Reaktionslösung auf Raumtemperatur gekühlt und mit 3.0 Äq. Thionylchlorid versetzt. Die nun entstandene Suspension wurde vom Lösungsmittel befreit und mit 1.5 Äq. Trimethylamin und 1.0 Äq. Phenylhydrazin versetzt und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und Verbindung **71** wurde erhalten. Diese Verbindung **71** wurde nicht isoliert, sondern ohne Charakterisierung weiterverwendet. **71** wurde im Anschluss mit Ac₂O und HCO₂H versetzt, um Verbindung **72** herzustellen. **72** wurde ebenfalls ohne Charakterisierung und Reinigung im nächsten Schritt weiterverwendet. Die Einführung der Methoxygruppe erfolgte durch Lösen von **72** in Methanol und Zugabe von Natriummethanolat. Nach anschließender Umkristallisation aus Methanol wurde **73** mit einer Ausbeute von 28% über zwei Stufen erhalten.

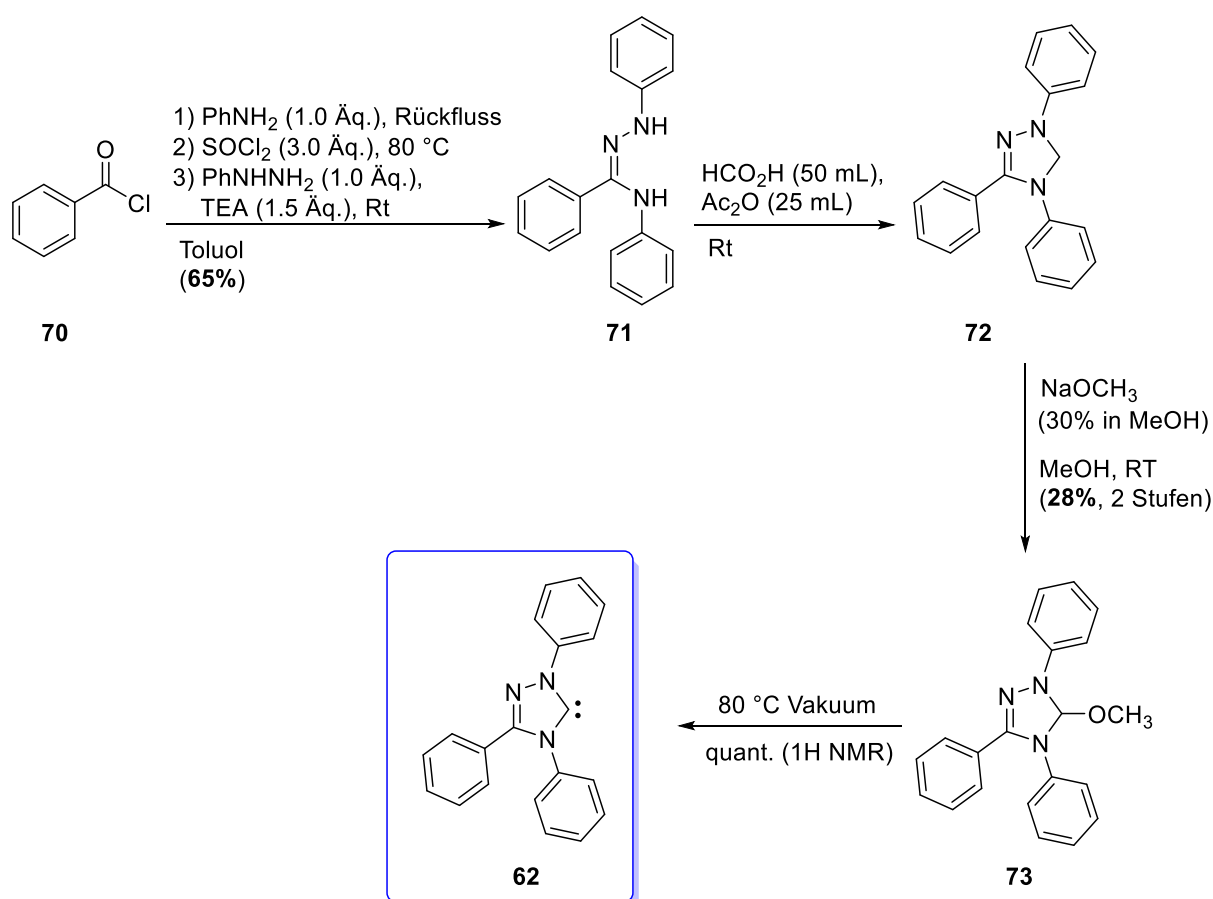


Abb. 25: Synthesesequenz zur Darstellung des Katalysators **62** nach Enders *et al.*^[60]

Die Umsetzung zum eigentlichen Katalysator **62** erfolgte durch Erwärmen von **73** auf 80 °C im Vakuum für 24 Stunden. Vom Katalysator **62** wurde keine Ausbeute bestimmt, da dieser Katalysator nur im Vakuum stabil war und deswegen sofort in NHC-katalysierten Benzoinkondensationen eingesetzt

worden ist. Um sichergehen zu können, dass sich Katalysator **62** überhaupt gebildet hatte, wurde eine ¹H-NMR-Messung durchgeführt.

Es konnten somit alle literaturbekannten NHC-Katalysatoren (Thiazolium Salz-, Imidazolium Salz- und Triazolium Salz-basierende Katalysatoren) erfolgreich dargestellt werden. Diese synthetisierten Katalysatoren sollten anschließend in den NHC-katalysierten Benzoinkondensationen eingesetzt werden.

5.2: NHC-katalysierte Benzoinkondensation

In früheren Arbeiten des Arbeitskreises Rehbein^{[36][37][38][39][40]} wurden bereits Radikale in der Thiazolium Salz katalysierten Benzoinkondensation nachgewiesen. Diese Arbeit setzte nun an den dort erzielten Ergebnissen an.

In Abbildung **26** wurde der vom Arbeitskreis Rehbein postulierte Mechanismus der Benzoinkondensation mit zwei alternativen Reaktionswegen (ionisch und radikalisch: blauer Pfad) aufgezeigt, wie er zu Beginn dieser Arbeit im Arbeitskreis Rehbein bekannt war.

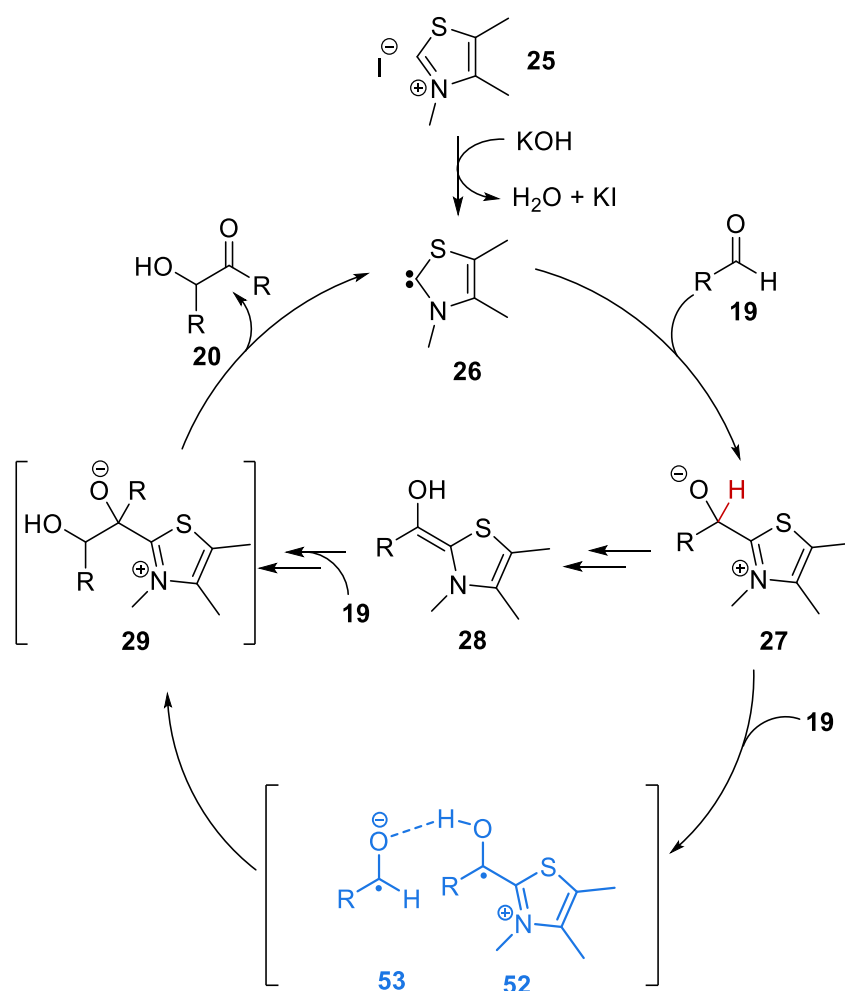


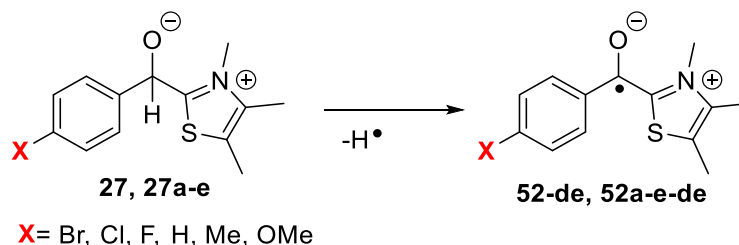
Abb. 26: Postulierter Mechanismus von Rehbein *et al.* der NHC-katalysierten Benzoinkondensation mit zwei alternativen Reaktionswegen (ionisch und radikalisch (blauer Weg)).^[41]

5.3: Computerchemische Studien zur NHC-katalysierten Benzoinkondensation mit *para*-substituierten aromatischen Aldehyden

Zu Beginn der Untersuchung der NHC-katalysierten Benzoinkondensationen, im Hinblick auf das Auftreten von radikalischen Intermediaten, wurden computerchemische Berechnungen durchgeführt, um die Thermodynamik der Reaktion zu untersuchen. Das bedeutet, es wurden zunächst die Bindungsdissoziationsenergien (BDE) und Radikalstabilisierungsenergien (RSE) der Addukte aus dem Katalysator 3,4,5-Trimethylthiazolium Iodid **25** und der *para*-substituierten aromatischen Aldehyde **19**, **19a-e** berechnet, im Hinblick auf den homolytischen Bindungsbruch der α -CH-Bindung (für BDE wurde Addukt **27** und für RSE Addukt **52-de** verwendet). Die BDE und RSE für die Addukte aus dem Katalysator **25** und PhCHO **19** wurden erneut berechnet, obwohl Jenny Phan diese schon in ihrer Bachelorarbeit^[36] berechnet hatte. Für die computerchemischen Berechnungen wurde die Dichtefunktionaltheorie^[61] benutzt. Es wurde die Methode B3LYP nach Becke, Lee, Yang und Parr^[62]

mit dem Basissatz 6-311+G**^[63] in der Gasphase verwendet. In Tabelle 1 wurden die erzielten Ergebnisse aus den computerchemischen Rechnungen aufgezeigt. Es wurden die BDEs und RSEs für die deprotonierte und die protonierte Spezies angegeben.

Tabelle 1: BDE- und RSE-Werte der *para*-Verbindungen (deprotonierte und protonierte Ergebnisse wurden aufgezeigt):



Eintrag	Verbindung	deprotoniert		protoniert	
		BDE* [kcal/mol]	RSE** [kcal/mol]	BDE* [kcal/mol]	RSE** [kcal/mol]
1	<i>p</i> -Br	28.3 (41.1)	-66.4 (-59.5)	61.9 (70.5)	-32.8 (-30.0)
2	<i>p</i> -Cl	31.3 (41.4)	-63.4 (-59.2)	59.2 (70.3)	-35.5 (-30.2)
3	<i>p</i> -F	31.4 (41.1)	-63.3 (-59.4)	62.0 (69.5)	-32.7 (-31.0)
4	<i>p</i> -H	31.2 (39.6)	-63.5 (-60.9)	66.2 (69.0)	-28.6 (-31.5)
5	<i>p</i> -Me	32.2 (40.8)	-62.5 (-59.8)	66.2 (68.6)	-28.6 (-31.9)
6	<i>p</i> -OMe	31.1 (39.8)	-63.6 (-60.8)	64.0 (68.8)	-30.7 (-31.7)

* Ergebnis außerhalb der Klammer: berechnet mit B3LYP/6-311+G** in der Gasphase, Ergebnis innerhalb der Klammer: berechnet mit M062X/6-311+G**, PCM= 2-Propanol; ** Ergebnis außerhalb der Klammer: berechnet mit B3LYP/6-311+G** in der Gasphase, RSE-Werte wurden im Vergleich zum Methylradikal angegeben; Ergebnis innerhalb der Klammer: berechnet mit M062X/6-311+G**, PCM= 2-Propanol.

Die BDE-Werte der α -CH-Bindung für die deprotonierte Spezies lagen zwischen 28.3 kcal/mol für *p*-Br **27a** (Eintrag 1) und 32.2 kcal/mol für *p*-Me **27d** (Eintrag 5). Diese Werte waren also niedrig genug, damit es zu einem Bindungsbruch zwischen dem Carbonyl-C-Atom und dem H-Atom der deprotonierten Spezies kommen konnte (Abbildung 27). Außerdem waren die RSE-Werte für die deprotonierte Spezies ebenfalls niedrig (RSEs zwischen -66.4 kcal/mol für *p*-Br **52a-de** (Eintrag 1) und -62.5 kcal/mol für *p*-Me **52d-de** (Eintrag 5)), was bedeutet, dass die theoretisch erzeugten Radikale genügend stabilisiert werden sollten, um im Experiment gebildet werden zu können.

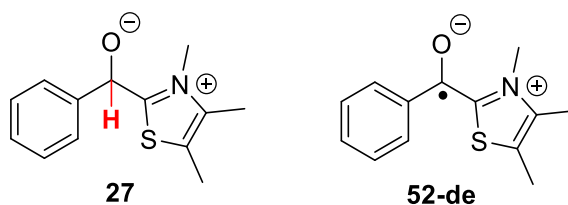


Abb. 27: Die Abbildung zeigt die Zwitterionspezies **27**. Es wurde die Bindung zwischen dem Carbonyl-C-Atom und dem H-Atom rot markiert, da es hier zu einem homolytischen Bindungsbruch kommen müsste, um Radikale zu bilden.

Wenn nun allerdings die BDE- und RSE-Werte für die protonierte Spezies betrachtet wurden, war zu sehen, dass sich im protonierten Fall wahrscheinlich keine Radikale durch einen homolytischen Bindungsbruch zwischen der α -CH-Bindung bilden werden könnten, da die BDE-Werte für alle *para*-substituierten Addukte zu hoch lagen, um die Bindung zu brechen. Die BDE-Werte lagen zwischen 66.2 kcal/mol für *p*-H **27-pro** (Eintrag 4) und *p*-Me **27d-pro** (Eintrag 5) und 59.2 kcal/mol für *p*-Cl **27b-pro** (Eintrag 2). Die berechneten RSE-Werte sprachen ebenfalls gegen einen homolytischen Bindungsbruch der α -CH-Bindung, wenn dieser aus der protonierten Spezies stattfinden sollte. Die RSE-Werte lagen hier zwischen -32.8 kcal/mol für *p*-Br **52a-pro** (Eintrag 1) und -28.6 kcal/mol für *p*-H **52-pro** (Eintrag 4) und *p*-Me **52d-pro** (Eintrag 5).

Das bedeutet, dass es möglich sein sollte, dass sich radikalische Intermediate aus dem homolytischen Bindungsbruch zwischen dem Carbonyl-C-Atom und dem H-Atom bilden sollten, wenn dieser Bindungsbruch aus der deprotonierten Spezies erfolgt.

Eine Frage, die nun aufkommen könnte, wäre diese: Wie würde die CH-Bindung in der Benzoinkondensation homolytisch brechen oder besser, wie würde dieser homolytische Bindungsbruch zwischen dem Carbonyl-C-Atom und dem H-Atom stattfinden? Eine Antwort hierauf lässt sich in der Cannizarro-Reaktion finden.

5.4: Zusammenhang zwischen der radikalischen Cannizarro-Reaktion und der radikalischen NHC-katalysierten Benzoinkondensation

Die Cannizarro-Reaktion wurde von Cannizarro *et al.*^[64] entdeckt und verläuft im klassischen Sinne über einen ionischen Mechanismus^[65]. Hierbei reagieren zwei Moleküle aromatischen Aldehyds im basischen Milieu (meist NaOH als Base) miteinander und bilden Benzoylalkohol und Benzoesäureester über einen Hydrid-Transfer. In den folgenden Jahren konnte Chung *et al.*^[65] die Möglichkeit über die Teilnahme von radikalischen Intermediaten in der Cannizarro-Reaktion nachweisen.^[65] Aufgrund dieser Arbeit wurden typische Cannizarro-Reaktionen von Ashby *et al.*^[66] mit Benzaldehyd **19** und weiteren substituierten Benzaldehyden **19a-e** durchgeführt und per ESR-Spektroskopie auf eine radikalische Spezies untersucht. Die Arbeitsgruppe konnte erfolgreich paramagnetische Substanzen in der

Cannizarro-Reaktion nachweisen, welche sie als das freie Radikalanion des korrespondierenden Aldehyd identifizierten.^[66] In Abbildung 28 wurde der von Ashby *et al.*^[66] postulierte radikalische Mechanismus der Cannizarro-Reaktion mit *p*-NO₂-PhCHO **19f** dargestellt. Die Bildung der Produkte erfolgte hier aus Verbindung **76**, welche über einen SET-Prozess die Radikale **77** und **78** bilden konnte.^[66]

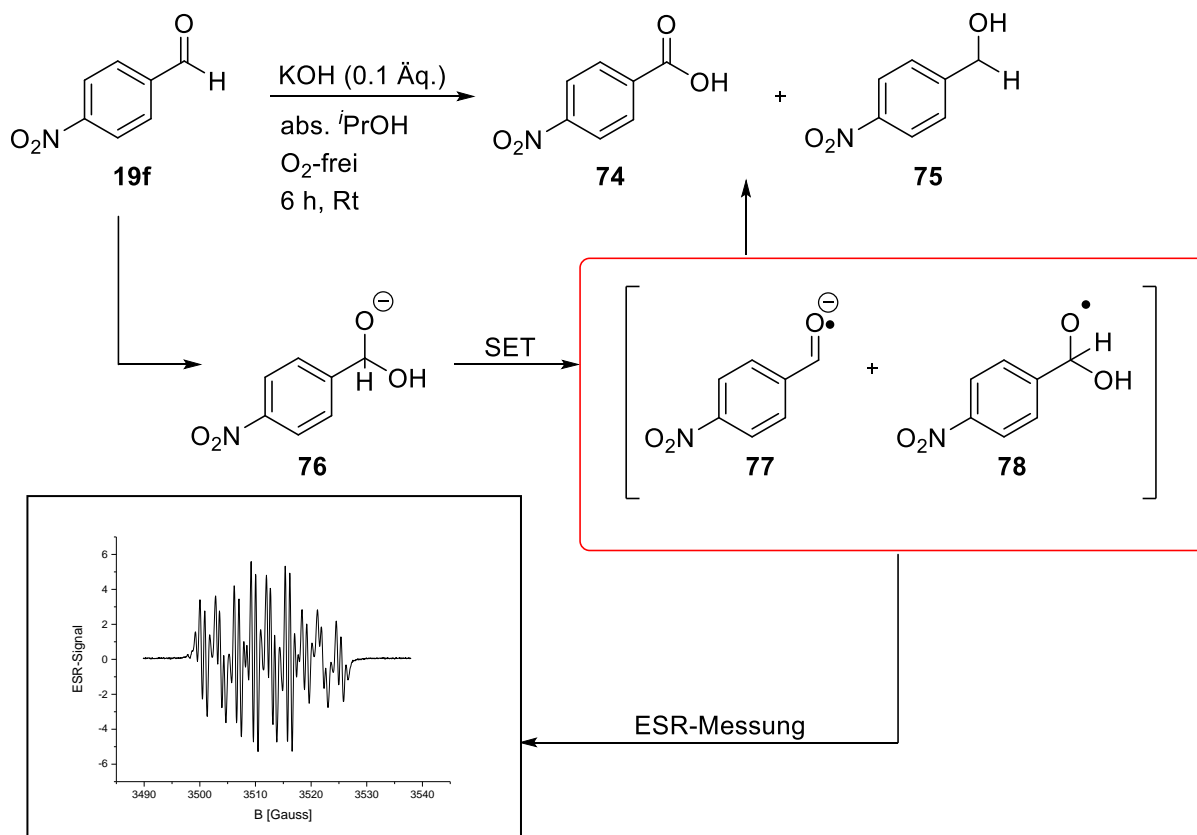


Abb. 28: Darstellung Cannizarro-Reaktion mit *p*-NO₂-PhCHO **19f** unter Standardbedingungen (0.4 M bezogen auf den Aldehyd **19f**, 0.1 Äq. KOH in abs. *i*-PrOH unter sauerstofffreien Bedingungen). Aus dieser Reaktionslösung wurde ebenfalls eine ESR-Messung durchgeführt.

Aufgrund dieser Ergebnisse von Ashby *et al.*^[66] wurde die Cannizarro-Reaktion mit *p*-NO₂-PhCHO **19f** (Abbildung 28) unter Standardbedingungen (0.4 M bezogen auf den Aldehyd **19f**, 0.1 Äq. KOH, in abs. *i*-PrOH, O₂-frei) durchgeführt und per ESR-Spektroskopie verfolgt. In Abbildung 28 wurde das aus dieser Reaktion erhaltende ESR-Spektrum aufgezeigt.

Anschließend wurde eine Benzoinkondensation mit *p*-NO₂-PhCHO **19f** unter Standardbedingungen (0.4 M bezogen auf Aldehyd **19f**, 0.1 Äq. KOH, 0.1 Äq. Katalysator **15**, abs. *i*-PrOH, O₂-frei) durchgeführt und ebenfalls ESR-spektroskopisch verfolgt, um die ESR-Spektren dieser und der Cannizarro-Reaktion zu vergleichen (Abbildung 29). Es wurde auch ein ESR-Spektrum erhalten, welches dem oberen aus der Cannizarro-Reaktion ähnelt.

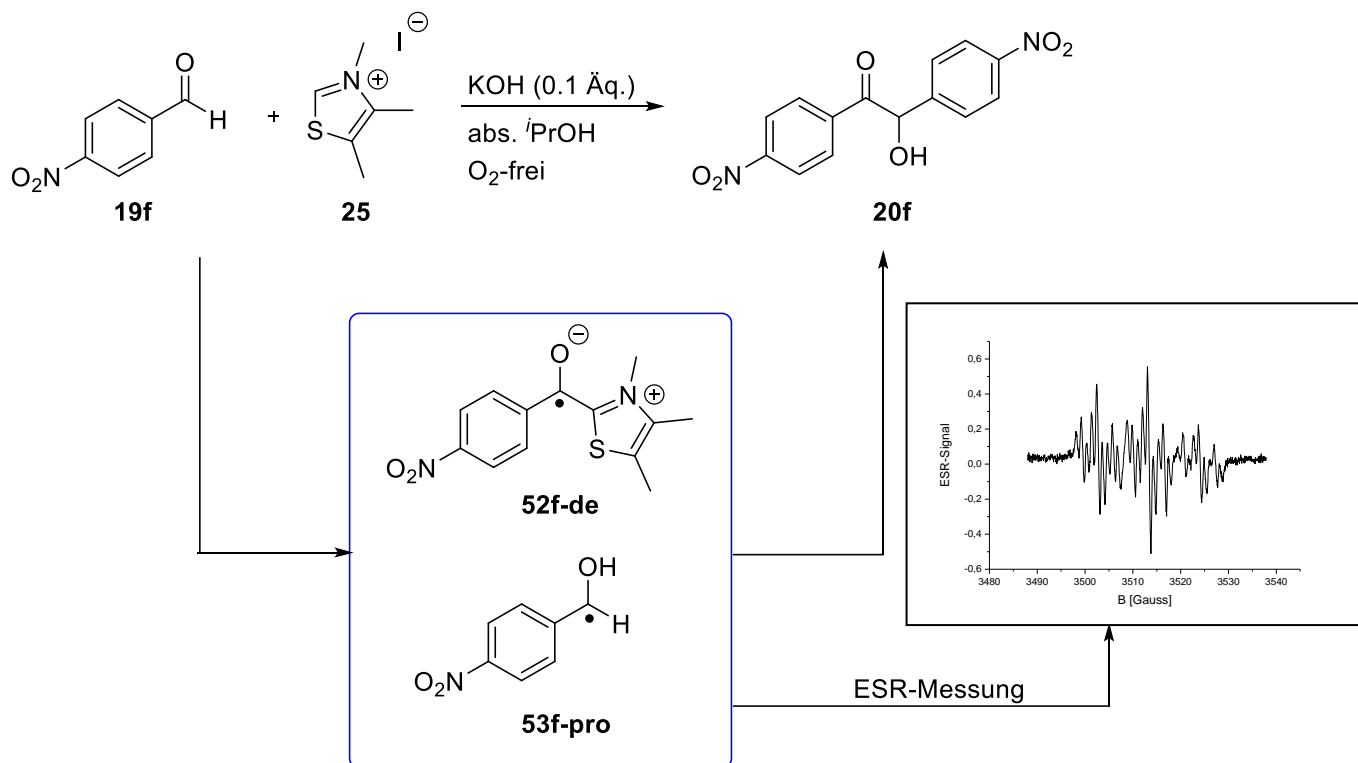


Abb. 29: Darstellung der NHC-katalysierten Benzoinkondensation mit *p*-NO₂-PhCHO **19f** unter Standardbedingungen (0.4 M bezogen auf den Aldehyd **19f**, 0.1 Äq. KOH, 0.1 Äq. 3,4,5-Trimethylthiazolium Iodid **25** in abs. ⁱPrOH unter sauerstofffreien Bedingungen). Aus dieser Reaktionslösung wurde ebenfalls eine ESR-Messung durchgeführt.

Betrachtet man nun die beiden Reaktionen im Hinblick auf die zwitterionischen Verbindungen **76** aus der Cannizzaro-Reaktion und **27** aus der Benzoinkondensation (Abbildung **26**), so ist zu erkennen, dass eine gewisse Ähnlichkeit zwischen beiden Verbindungen vorliegt. Was wiederum bedeutet, dass wenn Verbindung **76** durch einen SET Radikale bilden kann, dann müsste dies auch für Verbindung **27** aus der Benzoinkondensation gelten.

In der folgenden Abb. **30** wurden die beiden Reaktionen (Cannizzaro und Benzoinkondensation) und die erhaltenden ESR-Signale nochmal miteinander verglichen.

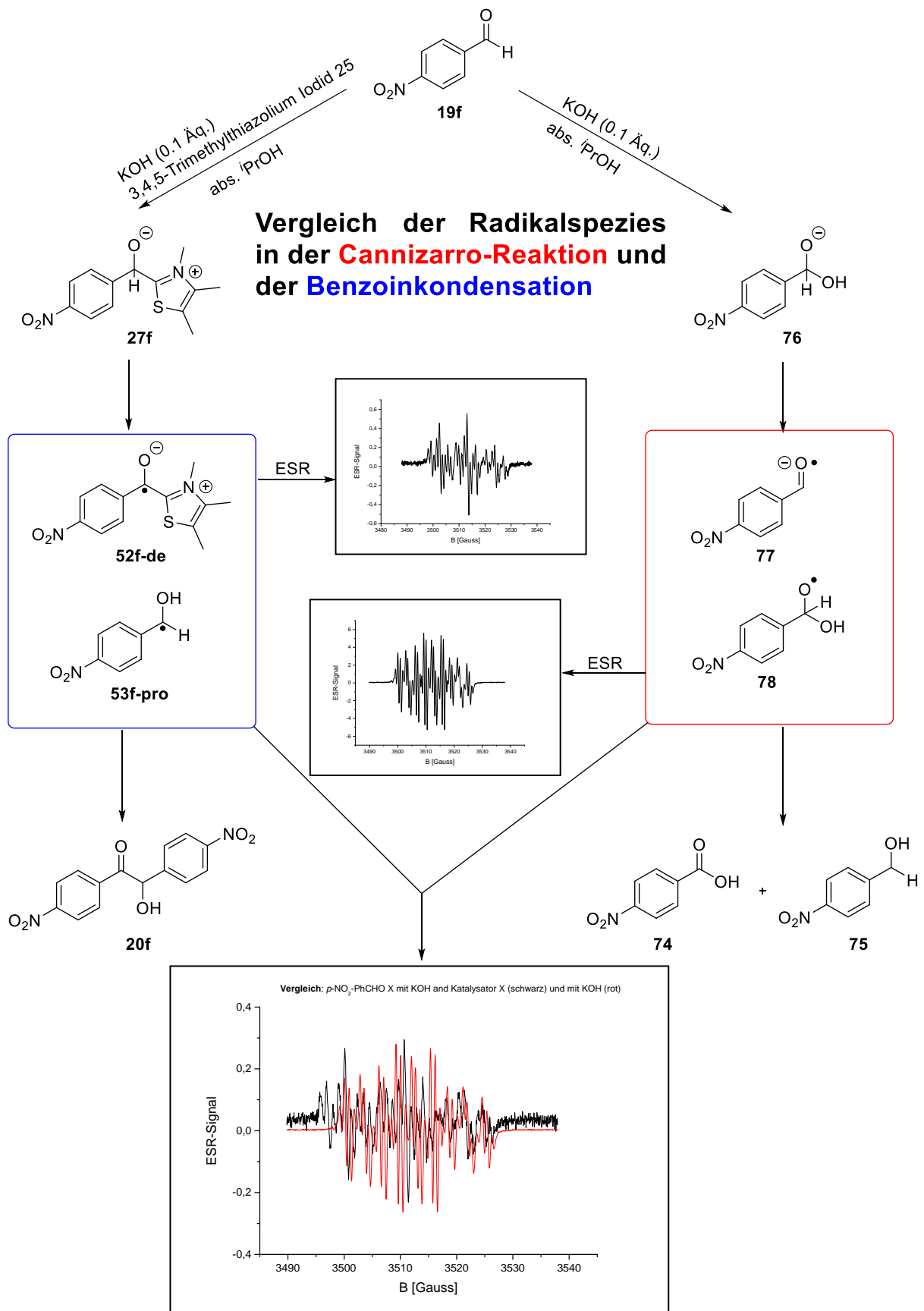


Abb. 30: Vergleich der Benzoinkondensation und der Cannizzaro-Reaktion im Hinblick auf die auftretende Radikalspezies (blauer Kasten: Radikalspezies der Benzoinkondensation; roter Kasten: Radikalspezies der Cannizzaro-Reaktion).

5.5: NHC-katalysierte Benzoinkondensation – Stabilität der Radikale: Planarität des heterozyklischen Ringes des Katalysators **25** und die dazugehörigen Diederwinkel der *para*-substituierten Verbindungen

In **Kapitel 5.4** konnte durch die computerchemischen Rechnungen gezeigt werden, dass sich Radikale in der NHC-katalysierten Benzoinkondensation durch einen homolytischen Bindungsbruch der α -CH-Bindung bilden können, und dass diese gebildeten Radikale durch die hohe RSE genug stabilisiert waren. Ein weiterer Grund für die gute Stabilisierung der Radikale ließ sich mit Hilfe von Mesomeren Effekten begründen und hier wurden vor allem die Mesomeren Effekte im heterozyklischen Ring des Katalysators **25** betrachtet, da diese durch die Planarität des Ringes, also die Planarität des π -Systems, besonders zum Tragen kommen (Planarität des π -Systems, korrekte Konformation, damit das formalige Carbonyl-C-Atom gut mit dem Heterozyklus überlappt). Zur Untersuchung der Planarität des Systems wurden die Diederwinkel der gebildeten Radikale bestimmt.

In **Abbildung 31** wurden die Diederwinkel des gebildeten Radikals aus dem Katalysator **25** und Benzaldehyd **19** dargestellt.

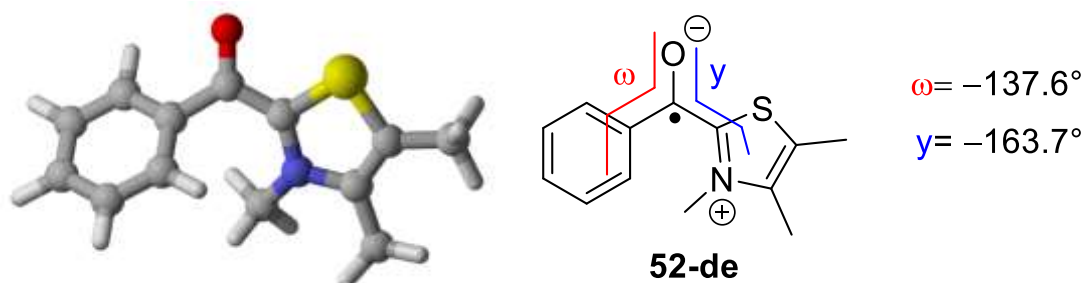
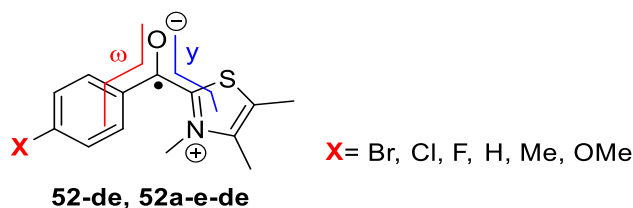


Abb. 31: Darstellung des Diederwinkels des radikalischen Intermediates **52-de** aus Benzaldehyd **19** und 3,4,5-Trimethylthiazolium Iodid **25**.

Die Diederwinkel aller gebildeten Radikale aus dem Katalysator 3,4,5-Trimethylthiazolium Iodid **25** und aller aromatischen *para*-substituierten Aldehyde **19**, **19a-e** wurden aus optimierten Strukturen der Radikale bestimmt. Die zu untersuchten Strukturen wurden dafür auf (u)B3LYP/6-31G*^{[62][63]} optimiert und wurden anschließend mit Gabedit^[67] visualisiert.

In **Tabelle 2** wurden die Diederwinkel der Radikale aus den *para*-substituierten aromatischen Aldehyden **19**, **19a-e** und dem Katalysator **25** aufgezeigt. Es wurden jeweils zwei Diederwinkel bestimmt. Der erste Diederwinkel ω wurde zwischen dem Sauerstoff der Carbonylgruppe und dem aromatischen Ring des Aldehydes **19**, **19a-e** abgelesen. Der zweite Diederwinkel γ wurde zwischen dem Carbonylsauerstoff und dem heterozyklischen Ring des Katalysators **25** bestimmt.

Tabelle 2: Diederwinkel der radikalischen Intermediate aus den verschiedenen Addukten der *para*-substituierten aromatischen Aldehyde **19**, **19a-e** und 3,4,5-Trimethylthiazolium Iodid **25**:



Eintrag	Verbindung	Diederwinkel* ω [°]	Diederwinkel* γ [°]
1	<i>p</i> -Br	-143.6	-162.8
2	<i>p</i> -Cl	-143.6	-162.7
3	<i>p</i> -F	-143.2	-162.4
4	<i>p</i> -H	-137.6	-163.7
5	<i>p</i> -Me	-143.1	-162.7
6	<i>p</i> -OMe	-144.4	-161.6

Die Diederwinkel wurden mit Hilfe von optimierten Strukturen in Gabedit^[67] bestimmt. Die verwendeten Strukturen wurden auf (u)B3LYP/6-31G optimiert.

Aus allen bestimmten Diederwinkeln war nun zu erkennen, dass zwischen dem heterozyklischen Ring des Katalysators **25** und dem Carbonylsauerstoff eine Planarität vorlag. Aufgrund dieser Planarität kam es zur bereits oben im Text erwähnten Stabilisierung der gebildeten Radikale. Außerdem konnte noch gezeigt werden, dass sich in allen untersuchten Verbindungen, der aromatische Ring der Radikale aus der Ebene herausgedreht hatte und somit außerhalb der planaren Ebene lag.

Aufgrund der aus der Computerchemie erzielten Ergebnisse, hinsichtlich der Möglichkeit der Bildung von radikalischen Intermediaten in der NHC-katalysierten Benzoinkondensation (BDE- und RSE-Werte, Diederwinkel: Stabilität der Radikale) wurden anschließend verschiedene Benzoinkondensationen mit 3,4,5-Trimethylthiazolium Iodid **25** als Katalysator, KOH als Base und unterschiedlichen *para*-substituierten Aldehyden **19**, **19a-e** in protisch polaren Lösungsmitteln wie z.B. *i*-PrOH unter sauerstofffreien Bedingungen durchgeführt. Diese Reaktionen wurden ESR-spektroskopisch untersucht.

5.6: NHC-katalysierte Benzoinkondensation: ESR-Messungen unterschiedlicher Benzoinkondensationen mit *para*-substituierten aromatischen Aldehyden und Spindichten der Radikalischen Intermediate

Für die Untersuchung der NHC-katalysierten Benzoinkondensationen auf radikalische Intermediate wurden folgende Bedingungen angewandt. Es wurden 1.0 Äq. eines *para*-substituierten aromatischen Aldehydes **19**, **19a-e**, 0.1 Äq. einer Base (KOH) und 0.1 Äq. eines Katalysators (3,4,5-

Trimethylthiazolium Iodid **25**) in abs. ⁱPrOH unter sauerstofffreien und unter Lichtausschluss bei Raumtemperatur gegeben. Diese Reaktionsbedingungen wurden von Jenny Phan in ihrer Bachelorarbeit^[36] herausgefunden und wurden im Arbeitskreis Rehbein als Standardbedingungen für die NHC-katalysierte Benzoinkondensation festgelegt. Es wurden Benzoinkondensationen für sechs verschiedene aromatische Aldehyde **19**, **19a-e** unter Standardbedingungen durchgeführt. Diese Benzoinkondensationen wurden per CW-ESR-Spektroskopie verfolgt. In Tabelle 3 wurden die unterschiedlichen Thiazolium Salz **25** katalysierten Benzoinkondensationen aufgezeigt.

Tabelle 3: Ergebnisse der ESR-spektroskopischen Verfolgung der Thiazolium Salz **25** katalysierten Benzoinkondensationen mit unterschiedlichen *para*-substituierten aromatischen Aldehyden **19**, **19a-e** unter Standardbedingungen (0.4 M bezogen auf den Aldehyd **19**, **19a-e**, 0.1 Äq. Katalysator **25**, 0.1 Äq. KOH, abs. ⁱPrOH, sauerstofffrei):

Eintrag	RCHO [0.4 M]	Katalysator [Äq.]	KOH [Äq.]	LM*	ESR-Signal	Umsetzung zu Benzoin
1	<i>p</i> -Br	0.1	0.1	abs. ⁱ PrOH	ja	ja
2	<i>p</i> -Cl	0.1	0.1	abs. ⁱ PrOH	ja	ja
3	<i>p</i> -F	0.1	0.1	abs. ⁱ PrOH	ja	ja
4	<i>p</i> -H	0.1	0.1	abs. ⁱ PrOH	ja	ja
5	<i>p</i> -Me	0.1	0.1	abs. ⁱ PrOH	ja	ja
6	<i>p</i> -OMe	0.1	0.1	abs. ⁱ PrOH	ja	ja

*LM und Aldehyde wurden vom Sauerstoff befreit (freeze-pump-thaw-Methode, 3x)

Es konnte von allen durchgeführten NHC-katalysierten Benzoinkondensationen mit *para*-substituierten aromatischen Aldehyden **19**, **19a-e** ein ESR-Signal detektiert werden, außerdem kam es in allen Reaktionen zu einer Umsetzung zu Benzoin **20**, **20a-e**. In Abbildung 32 wurden alle erhaltenden ESR-Signale aus den Benzoinkondensationen mit aromatischen Aldehyden **19**, **19a-e** und 3,4,5-Trimethylthiazolium Iodid **25** als Katalysator unter Standardbedingungen aufgezeigt. Alle Signale bestanden aus 14 Linien und besaßen ein nahezu identisches Aufspaltungsmuster. Das bedeutet, dass es in allen NHC-katalysierten Benzoinkondensationen unter Standardbedingungen möglich war, radikalische Intermediate zu detektieren.

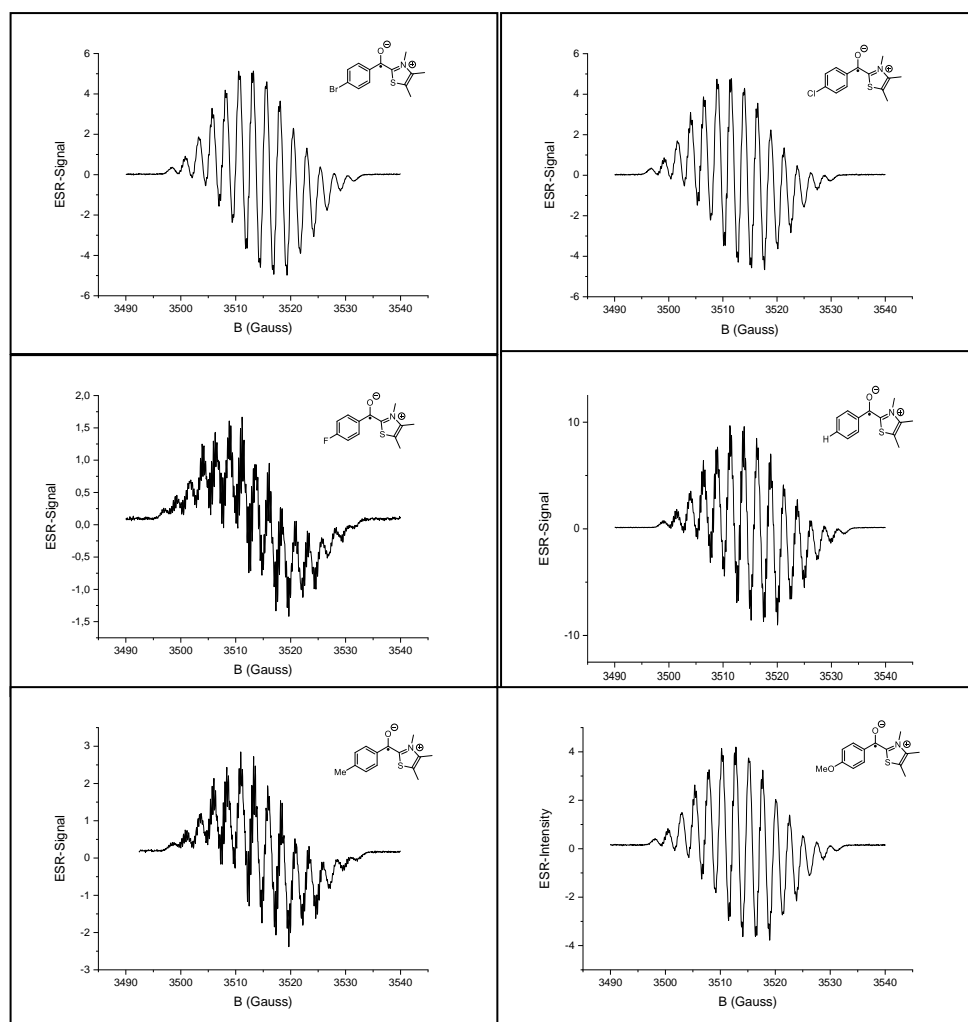


Abb. 32: Darstellung der verschiedenen, aus NHC-katalysierten Benzoinkondensationen, aufgenommenen ESR-Spektren der unterschiedlichen *para*-substituierten aromatischen Aldehyde **19**, **19a-e**. Die Benzoinkondensationen wurden unter Standardbedingungen durchgeführt (0.4 M bezogen auf Aldehyd **19**, **19a-e**, 0.1 Äq. KOH, 0.1 Äq. Katalysator **25**, abs. ¹PrOH, sauerstofffrei).

Aufgrund dessen, dass in allen unter Standardbedingungen durchgeführten Benzoinkondensationen, Radikale beobachtet worden sind, musste nun diese Frage gestellt werden: Wie sahen die radikalischen Intermediate oder das radikalische Intermediat aus, die diese ESR-Signale generierten. Um diese Frage beantworten zu können, wurden sowohl experimentelle als auch computerchemische Studien angewandt. Für die computerchemischen Studien wurden die radikalischen Addukte **52**, **52a-e**, welche aus dem Katalysator **25** und einem *para*-substituierten aromatischen Aldehyd **19**, **19a-e** (X= H, Br, Cl, F, Me, OMe) bestanden, optimiert (B3LYP/6-31G*; in der Gasphase). Anschließend wurden auf die optimierten Strukturen zunächst eine Frequenzanalyse und darauf eine Populationsanalyse durchgeführt. Die Populationsanalysen waren notwendig, da es mit ihnen möglich war, die Spindichte-Verteilung der radikalischen Addukte **52**, **52a-e** darzustellen. In Abbildung **33** wurden die berechneten Spindichten für die unterschiedlichen *para*-substituierten radikalischen Addukte **52**, **52a-e** dargestellt.

Es wurden sowohl die protonierten als auch die deprotonierten Addukte und deren Spindichte-Verteilung aufgezeigt.

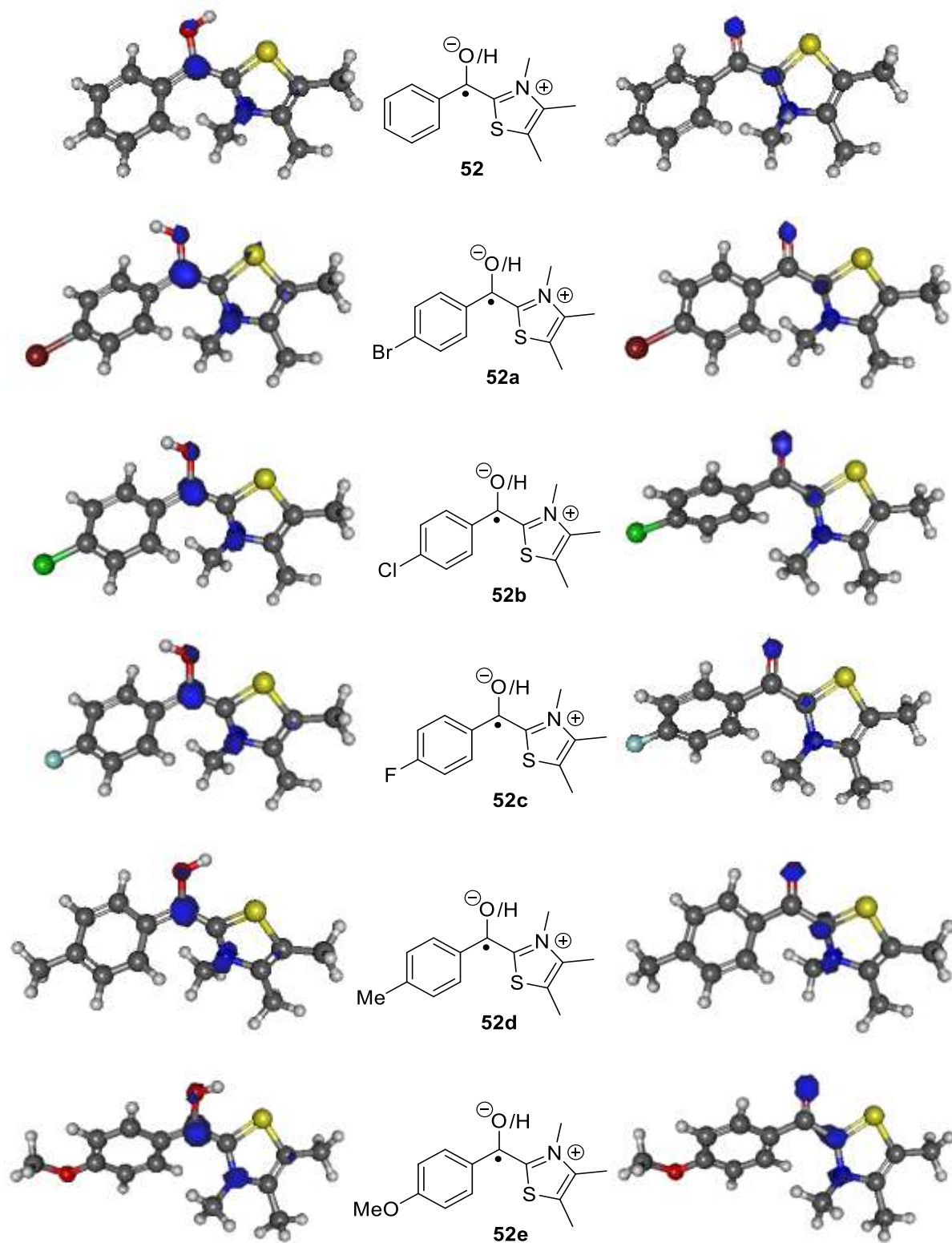


Abb. 33: Darstellung der Spindichten der unterschiedlichen *para*-substituierten aromatischen radikalischen Intermediate **52**, **52a-e** in der protonierten und deprotonierten Form aus der NHC-katalysierten Benzoinkondensation. Spindichten wurden mit Hilfe von Populationsanalysen auf B3LYP/6-31+G* in der Gasphase berechnet. Zur Visualisierung dieser Rechnungen wurde Gabedit^[67] verwendet. Blaue Markierung zeigt die Spindichten an.

Es ist zu erkennen, dass sich die Spindichten in beiden untersuchten Addukten (protoniert und deprotoniert) aus den *para*-substituierten Aldehyden **19**, **19a-e** und dem Katalysator **25**, im *N*-heterozyklischen Ring befanden, und dort vor allem auf dem Stickstoff-, dem Kohlenstoff- und dem Schwefelatom. In keinen der berechneten Spindichte-Verteilungen wurde die Spindichte im aromatischen Teil der Addukte **52**, **52a-e** gefunden. Diese Beobachtung, dass die Spindichte vor allem auf dem *N*-Heterozyklischen Ring zu finden war und nicht auf dem aromatischen Teil des Adduktes **52**, **52a-e**, sprach für die Vermutung, dass es sich bei den radikalischen Intermediaten, die per ESR-Spektroskopie nachgewiesen worden sind, um Addukte **52**, **52a-e** handelte. Denn mit dieser Erkenntnis, dass die Spindichte-Verteilung nur im NHC-Ring saß, ließen sich die experimentell aufgenommenen ESR-Spektren der verschiedenen Benzoinkondensationen unter Standardbedingungen mit den unterschiedlichen *para*-substituierten aromatischen Aldehyden **19**, **19a-e** (Abbildung **32**) erklären. Alle ESR-Signale bestanden aus einem fast identischem Aufspaltungsmuster und besaßen 14 Linien (Abbildung **32**), obwohl unterschiedliche aromatische Aldehyde **19**, **19a-e** eingesetzt worden waren. Ein weiteres Indiz für die Annahme, dass es sich bei den beobachteten ESR-Signalen um die Addukte **52**, **52a-e** handelte, lieferten die durchgeführten computerchemischen Studien, hinsichtlich der isotropischen Fermi-Kopplungskonstanten. Diese isotropischen Fermi-Kopplungskonstanten wurden für alle radikalischen Addukte **52**, **52a-e** berechnet (uB3LYP/EPR-III für C, H, N, O und uB3LYP/6-31G* für S; alles in der Gasphase). Auf Grundlage dieser berechneten isotropischen Fermi-Kopplungskonstanten wurden die experimentell aufgenommenen ESR-Spektren gefittet. Das bedeutet, die berechneten Kopplungskonstanten wurden als Startpunkte für die Fits der beobachteten ESR-Signale verwendet. Alle aufgenommenen ESR-Signale der *para*-substituierten aromatischen Aldehyde **19**, **19a-e** wurden mit dem Programm WinSim^[68] gefittet. In der folgenden Tabelle **4** und der folgenden Abbildung **34** wurden sowohl die experimentellen und die berechneten Daten der Fermi Kopplungskonstanten für Addukt **52** als auch das gefittete experimentelle ESR-Spektrum vom radikalischen Addukt **52** aus PhCHO **19** und Katalysator **25** aufgezeigt. Alle anderen computerchemischen Daten und gefittete ESR-Spektren für die anderen *para*-substituierten aromatischen Verbindungen **52a-e** wurden im Computerchemischen Teil dieser Arbeit dargestellt (**Kapitel 11**).

Tabelle 4: Experimentelle und gefittete ESR-Daten der Benzoinkondensation aus PhCHO **19** und Katalysator **25** in ⁱPrOH (0.4 M bezogen auf **19**, 0.1 Äq. KOH, 0.1 Äq. Katalysator **25**, O₂-frei).

Eintrag	Experimentelle Daten			Computerchemische Daten*		
	hfcs [gauss]	Spin	Anzahl der Kerne	hfcs [gauss]	Atom	Spin
1	4.89	0.5	3	3.28	N	1
2	2.64	1.5	1	2.66	S	1.5
3	2.35	0.5	3	4.16	N-CH ₃	0.5
4	2.05	1	1	3.49	3-CH ₃	0.5
5	0.29	0.5	3	(-)-0.25	4-CH ₃	0.5

*berechnet mit EPR-III in der Gasphase; die experimentellen Daten wurden anschließend auf Grundlage der berechneten Werte mit Hilfe des Programms WinSim^[68] gefittet.

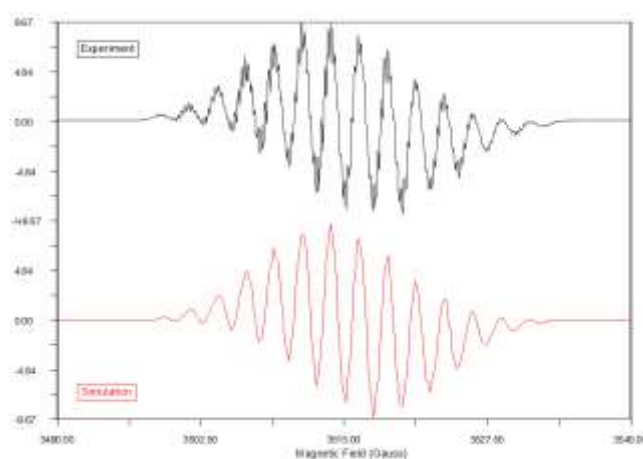


Abb. 34: Darstellung des experimentell aufgenommenen ESR-Signals (schwarzes Spektrum) (aus der Reaktion aus PhCHO **19** (0.4 M), KOH (0.1 Äq.) und Katalysator **25** (0.1 Äq.) in abs. ⁱPrOH (3 mL) unter sauerstofffreien Bedingungen) und das dazugehörige simulierte Spektrum (rotes Spektrum; R²= 0.97).

Aufgrund dessen, dass sich das aufgenommene ESR-Signal der Benzoinkondensation aus PhCHO **19** und Katalysator **25** mit einem gutem Fit (R²= 0.97) auf Grundlage der berechneten Fermi Kopplungskonstanten von Addukt **52**, bestehend aus PhCHO **19** und Katalysator **25**, fitten ließ, konnte daraus geschlossen werden, dass es sich bei dem beobachteten ESR-Signal, um das radikalische Addukt **52** handelte. Für alle anderen gefitteten ESR-Spektren wurden ebenfalls gute Fits größer als 0.93 erzielt.

Somit konnte nun gesagt werden, dass sich die beobachteten radikalischen Intermediate, die in der NHC-katalysierten Benzoinkondensation mit *para*-substituierten Aldehyden **19**, **19a-e** und Katalysator **25** auftauchten, auf das postulierte Radikal-Paar **52** und **53** (Abb. **26**) zurückführen ließen, da sowohl die berechnete Spindichte-Verteilung für **52**, **52a-e** (fast identisches Aussehen der Spektren) als auch die berechneten Fermi-Kopplungskonstanten für **52**, **52a-e** und somit die gefitteten ESR-Signale auf das Radikal-Paar **52-53** schließen lassen.

Da die Struktur der beobachteten Radikale nun bekannt war, kamen neue Fragen auf: Erstens: Woher kam das Radikal Paar **52-53**, oder besser gesagt wie wurde es gebildet? Zweitens: Wie sah die Reaktivität des Radikal-Paars **52-53** aus? Und drittens: Was für eine Rolle übernahm das Radikal-Paar **52-53** im katalytischen Kreislauf?

5.7: NHC-katalysierte Benzoinkondensation: Bildung, Reaktivität und potentielle Rolle des Radikal-Paars **52-53** im katalytischen Kreislauf

Zunächst wurde sich des Problems der Bildung des Radikal-Paars **52-53** angenommen. In einer ersten einfachen Annahme bestand die Möglichkeit, dass sich das Radikal-Paar **52-53**, durch die Oxidation vom Zwitterion **27** durch ein weiteres Mol Aldehyd **19**, bilden würde. Das bedeutet, dass der zuvor postulierte H-Atom Transfer (homolytische Spaltung der α -CH-Bindung) stattfinden konnte, und somit direkt das Radikal-Paar **52-53** gebildet werden würde. Anschließend konnten die Radikale **52-53** durch Rekombination Benzoin **20** und den freien Katalysator **26** bilden.

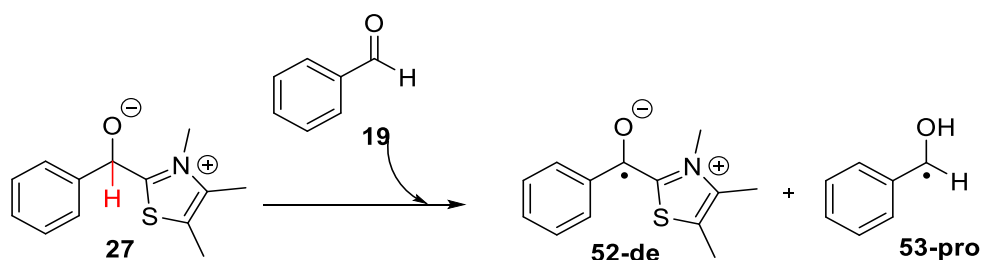


Abb. 35: Darstellung der Bildung des Radikal-Paars **52-53** durch Oxidation des Zwitterions **27** durch PhCHO **19**.

Sauerstoff wiederum konnte als Oxidant für die Radikale ausgeschlossen werden, da eine Benzoinkondensation unter Standardbedingungen mit PhCHO **19** und 3,4,5-Trimethylthiazolium Iodid **25** unter Stickstoffatmosphäre in einer Glove Box durchgeführt wurde. Bei dieser Benzoinkondensation, die in der Glove Box stattgefunden hatte, wurden identische ESR-Signale, wie in der Benzoinkondensation mit PhCHO **19** und Katalysator **25** unter Standardbedingungen (Sauerstoff wurde hier durch die freeze-pump-thaw-Methode entfernt), erzielt (für das ESR-Signal der Benzoinkondensation in der Glove Box siehe Experimentarteil **S. 263**). Außerdem sprach ebenfalls gegen Sauerstoff als Oxidant die Beobachtung, dass die ESR-Signale, die aus Benzoinkondensationen mit PhCHO **19** und **25** stammten, an Intensität zulegten, wenn die Katalysator-Zugabe anstieg.

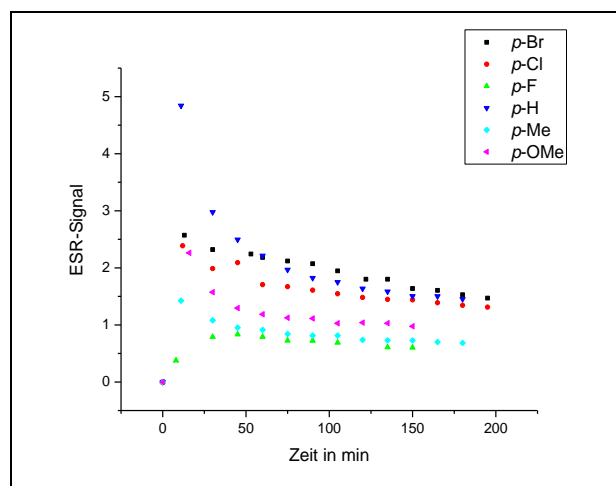


Abb. 36: Es wurden die Verläufe der ESR-Signale aus den Benzoinkondensationen mit *para*-substituierten aromatischen Aldehyden **19**, **19a-e** und Katalysator **25** unter Standardbedingungen über die Zeit aufgetragen.

In Abbildung **36** wurden die Verläufe der beobachteten ESR-Signale über die Zeit aufgetragen. Aus diesen Auftragsungen war zu erkennen, dass am Anfang der Benzoinkondensationen die Radikalintensitäten am stärksten waren und anschließend langsam abnahmen. Dieser Verlauf der Radikalintensitäten (zuerst hohe Radikalkonzentration; langsame Abnahme) sprach also für eine reaktive Spezies in der Benzoinkondensation unter den Standardbedingungen.

Aus den Auftragsungen der Radikalintensitäten war ebenfalls zu erkennen, dass sich die Radikale nicht akkumulierten, sondern eine Gleichgewichtskonzentration erreichten. Es wurden sogar noch nach 24 Stunden ESR-Signale aus der Benzoinkondensation mit PhCHO **19** und Katalysator **25** erhalten. Es war also nach 24 Stunden noch möglich Radikale per ESR zu detektieren, als Grund für das lange existieren der ESR-Signale kann der genannt werden, dass es sich bei der Benzoinkondensation um eine Gleichgewichtsreaktion handelte.

Das Aussehen der Verläufe der ESR-Signale über die Zeit sprach außerdem dafür, dass Benzoin **20** nicht als Oxidant auftreten konnte, da die höchsten Radikalintensitäten zu Beginn der Benzoinkondensationen aufgenommen worden sind. Was wiederum bedeutet, dass sich die Radikale **52-53** aus früher auftretenden Intermediaten in der Benzoinkondensation bilden mussten. Und dies sprach wiederum für die erste Annahme der Bildung des Radikal-Paars aus dem Zwitterion **27** durch Oxidation durch PhCHO **19**.

Zum Schluss dieses Kapitels musste noch die Frage nach der potentiellen Rolle der auftretenden Radikale **52-53** in der NHC-katalysierten Benzoinkondensation geklärt werden. Da es möglich war, sowohl Umsetzungen zu Benzoin **20**, **20a-e** als auch ESR-Signale zu detektieren bei allen untersuchten Benzoinkondensationen mit *para*-substituierten aromatischen Aldehyden **19**, **19a-e** unter Standardbedingungen, konnte ausgeschlossen werden, dass es sich bei den auftretenden radikalischen

Verbindungen **52-53** nur um Nebenprodukte handelte. In Abbildung **37** wurde ein $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum einer der untersuchten Benzoinkondensationen gezeigt. Das Spektrum wurde drei Stunden nach Start der Reaktion aufgenommen.

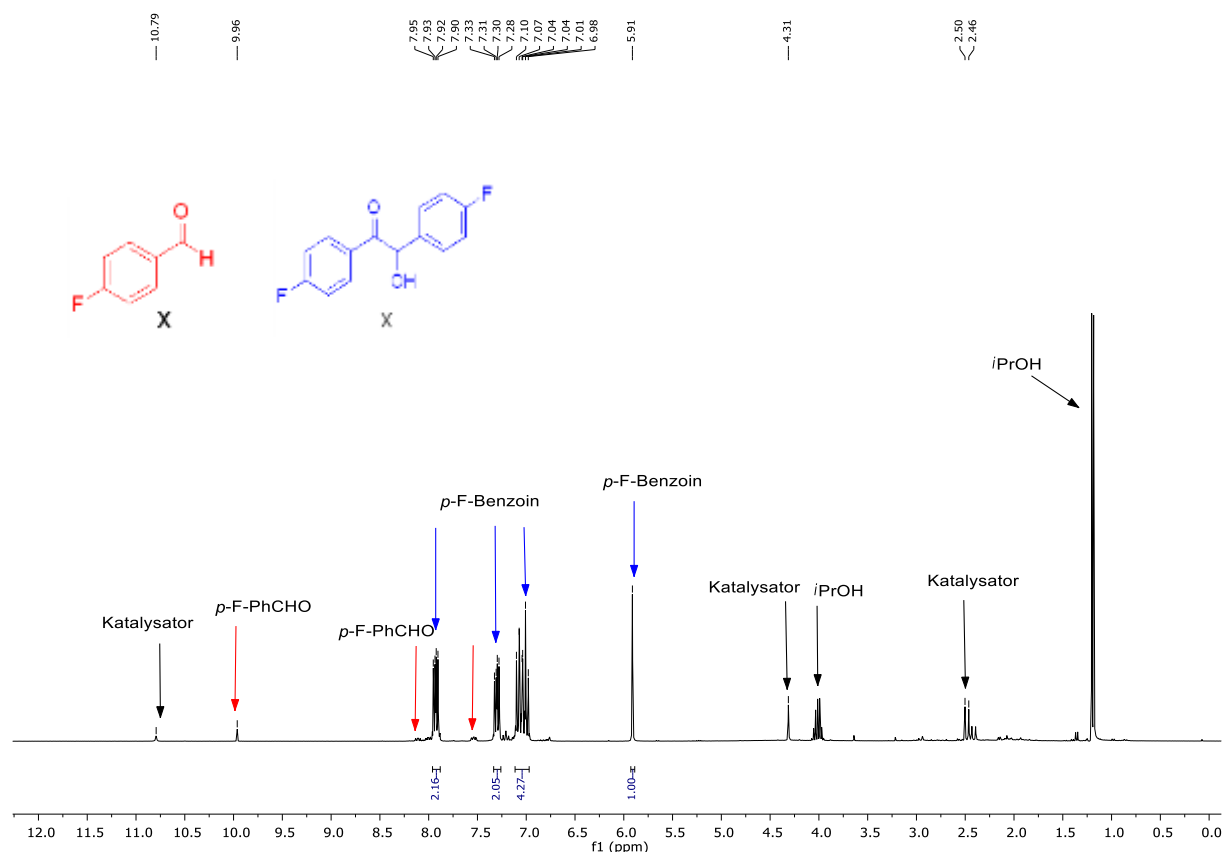


Abb. 37: Darstellung des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums der NHC-katalysierten Benzoinkondensation mit p -F-PhCHO **19c** unter Standardbedingungen. Es wurde eine Umsetzung zu Benzoin **20c** beobachtet und es wurden ebenfalls Radikale detektiert.

In diesem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum war zu erkennen, dass sich nur Benzoin **20c** gebildet hatte und keine anderen Nebenprodukte, die vielleicht aus der radikalischen Spezies gebildet werden konnten, falls diese nicht produktbildend sein sollten. Die einzigen anderen Signale, die nicht zum Benzoin **20c** gehörten, konnten dem Katalysator **25**, dem Aldehyd **19c** und dem Lösungsmittel zugeordnet werden.

Es konnte außerdem in einem weiteren Experiment gezeigt werden, dass die radikalischen Addukte **52-53** wahrscheinlich produktbildend sein mussten. Da es sich bei der Benzoinkondensation um eine Gleichgewichtsreaktion handelte, musste es möglich sein aus Benzoin **20** und dem Katalysator **25** unter Standardbedingungen Radikale zu erzeugen, wenn diese produktbildend sein sollten. Deswegen wurde eine Reverse-Benzoinkondensation unter den gleichen Bedingungen wie die „normale“ vorwärts gerichtete Benzoinkondensation durchgeführt. In Abbildung **38** wurden die Ergebnisse dieser beiden Reaktionen (rückwärts und vorwärts) aufgezeigt.

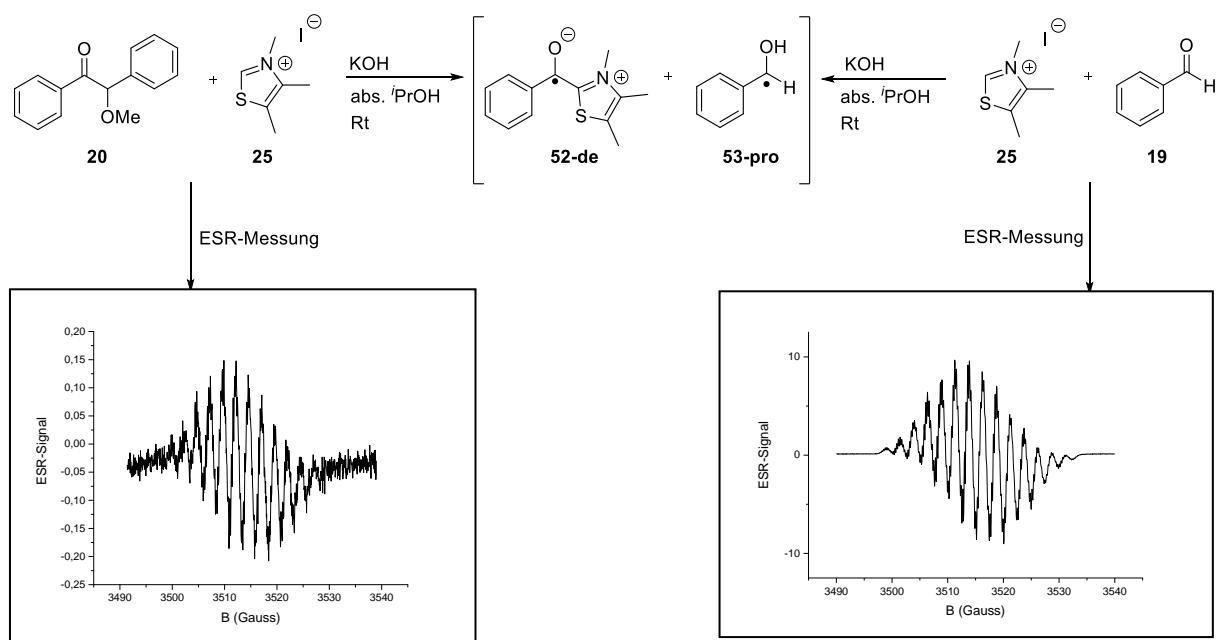


Abb. 38: Darstellung der ESR-Spektren der Rückwärts-Reaktion und der Vorwärts-Reaktion. Es wurden in beiden Fällen Standardbedingungen angewendet. **Links:** ESR-Signal der Rückwärts-Reaktion; **Rechts:** ESR-Signal der Vorwärts-Reaktion.

Es wurde ein ESR-Signal aus der Reaktion von Benzoin **20** mit Katalysator **25** in abs. *i*PrOH unter Standardbedingungen beobachtet. Dieses aufgenommene ESR-Signal ähnelt dem Signal, welches in der „normalen“ Benzoinkondensation (0.4 M PhCHO **19**, 0.1 Äq. KOH, 0.1 Äq. Katalysator **25**, abs. *i*PrOH (3 mL), sauerstofffrei) detektiert worden war. Außerdem konnte aus dem Auftreten eines ESR-Signals in der Reversen Benzoinkondensation nun darauf geschlossen werden, dass die radikalischen Addukte **52-53** produktbildend sein mussten.

Aufgrund dieser erzielten Ergebnisse, musste als nächstes die Frage beantwortet werden, ob es in der NHC-katalysierten Benzoinkondensation zwei Reaktionspfade gab, den „normalen“ ionischen, der über das Breslowintermediat **28** verlief oder den radikalischen Pfad, der über das neu postulierte Radikal-Paar **52-53** verlief oder verlaufen beide Reaktionspfade (ionisch und radikalisch) simultan.^[41] Diese Frage konnte von Mieke Möller in ihrer Bachelorarbeit beantwortet werden.^[40] Sie stellte in ihrer Arbeit ein von Berkessel *et al.*^[26] durchgeführtes Experiment zur Synthese des Breslowintermediates **28** nach und untersuchte diese Reaktionslösung auf das Vorhandensein von Radikalen.^[40] Es gelang ihr sowohl das Breslowintermediat **28** per NMR als auch radikalische Verbindungen per ESR gleichzeitig nachzuweisen.^[40] Die Ergebnisse von Mieke Möller^[40] führten nun zu einer neuen Fragestellung: Wäre es möglich, dass das Breslowintermediat **28** und das postulierte Radikal-Paar **52-53** zu einem Reaktionspfad gehören? Um diese Frage beantworten zu können, musste zunächst herausgefunden werden, ob es einen Zusammenhang zwischen dem Breslowintermediat **28** und dem Radikal-Paar **52-53** gab.

5.8: NHC-katalysierte Benzoinkondensation: Zusammenhang zwischen Breslowintermediat **28** und dem Radikalpaar **52-53**

Um einen Zusammenhang zwischen Breslowintermediat **28** und dem postulierten Radikalpaar **52-53** herzustellen, wurden folgende Experimente durchgeführt. In Abbildung **39** wurde das Experiment aufgezeigt.

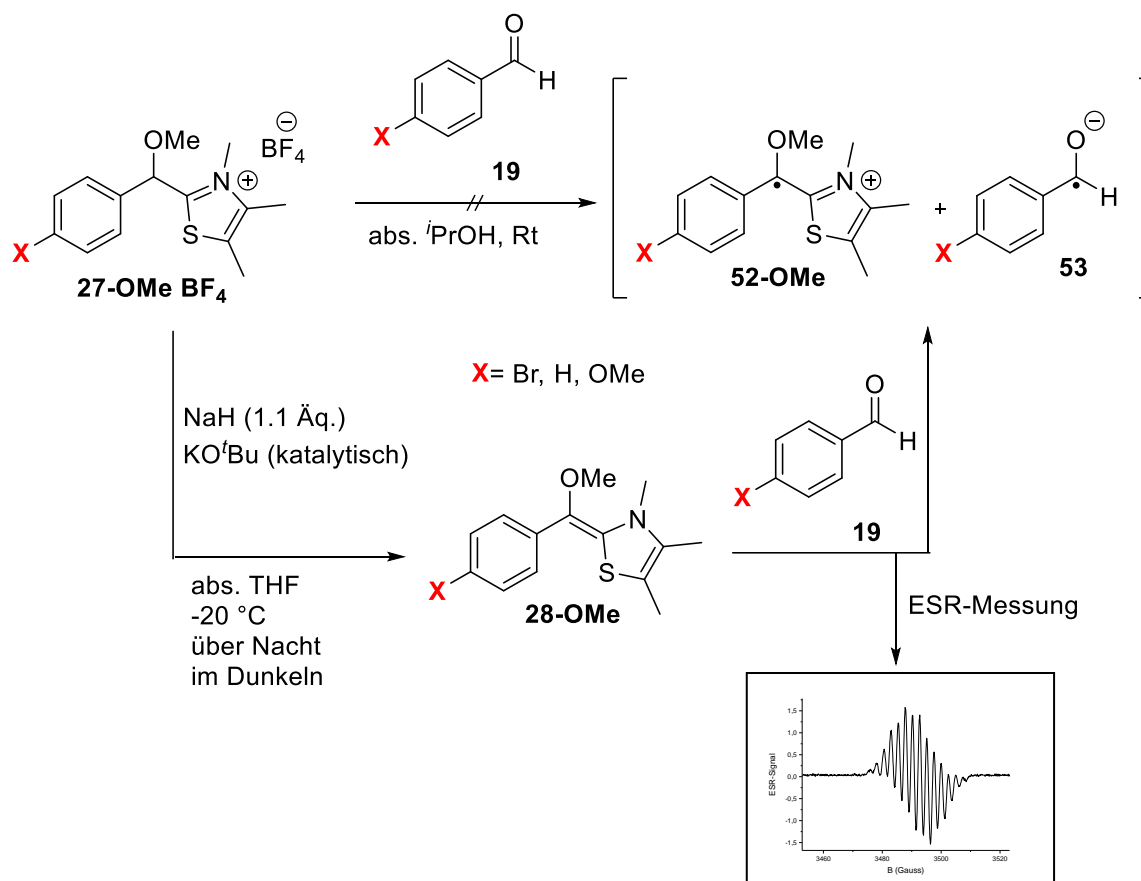


Abb. 39: Erzeugung von Radikalen **52-OMe** und **53** aus mit OMe geschützten Breslowintermediaten **27-OMe BF₄**. Die Darstellung des geschützten Breslowintermediates **27-OMe BF₄** erfolgte nach einer Vorschrift von Mayr *et al.*^[69].

Zunächst wurde versucht aus den nach einer Vorschrift von Mayr *et al.*^[69] synthetisierten OMe-geschützten Verbindungen **27-OMe** Radikale zu erzeugen (Synthese der OMe-geschützten Verbindungen siehe Kapitel **5.26**). Hierfür wurde die OMe-geschützte Verbindung **27-OMe** mit PhCHO **19** in abs. ⁱPrOH unter sauerstofffreien Bedingungen versetzt. Diese Reaktion wurde anschließend ESR-spektroskopisch verfolgt. Es konnte aus dieser Reaktion kein ESR-Signal beobachtet werden. Aufgrund dieses negativen Ergebnisses wurde die OMe-geschützte Verbindung **27-OMe** zunächst nach einer Vorschrift von Mayr *et al.*^[69] in das OMe-geschützte Breslowintermediat **28-OMe** überführt und erst nach dieser Umsetzung (die Umsetzung zum Breslowintermediat **28-OMe** wurde per ¹H-NMR nachgewiesen) mit PhCHO **19** versetzt, um die Radikale **52-OMe-53** zu erzeugen. Diese Reaktion

wurde ebenfalls per ESR-Spektroskopie verfolgt und es wurden ESR-Signale beobachtet, die deren ESR-Signalen ähnlich sahen, die direkt aus der Benzoinkondensation mit PhCHO **19** und 3,4,5-Trimethylthiazolium Iodid **25** unter Standardbedingungen nachgewiesen worden waren. Das bedeutet, dass es möglich war direkt aus dem synthetisierten OMe-geschützten Breslowintermediat **28-OMe** das postulierte Radikalpaar **52-OMe-53** zu erzeugen. Aufgrund dieser Ergebnisse wurden anschließend verschiedene *para*-substituierte OMe-geschützte Breslowintermediate **28-OMe**, **28a-e-OMe** (*p*-H-, *p*-Br-, *p*-OMe-Breslowintermediat **28e-OMe**) nach Mayr *et al.*^[69] hergestellt und mit unterschiedlichen *para*-substituierten aromatischen Aldehyden wie PhCHO **19**, *p*-Br-PhCHO **19a** und *p*-OMe-PhCHO **19e** versetzt, um Radikale **52-OMe-53** zu erzeugen. Es wurden in allen Versuchen Radikale beobachtet, allerdings erst nach Zugabe der Aldehyde **19**, **19a**, **e** die OMe-Breslowintermediate **28-OMe**, **28-OMe-a**, **e** allein erzeugten keine ESR-Signale. Die Ergebnisse dieser Experimente wurden in Tabelle 5 zusammengefasst (für die ESR-Signale siehe Experimentalteil).

Tabelle 5: Ergebnisse der Erzeugung von Radikalen aus den nach Mayr *et al.*^[69] synthetisierten OMe-geschützten Breslowintermediaten **28-OMe**. Die Reaktionen wurden unter sauerstofffreien Bedingungen in abs. THF durchgeführt:

Eintrag	OMe-Breslowintermediat	OMe-Breslowintermediat entstanden?	Zugabe von RCHO	ESR-Signal?
1	<i>p</i> -Br	ja	<i>p</i> -H	ja
2	<i>p</i> -Br	ja	<i>p</i> -Br	ja
3	<i>p</i> -H	ja	<i>p</i> -H	ja
4	<i>p</i> -H	ja	<i>p</i> -Br	ja
5	<i>p</i> -H	ja	<i>p</i> -OMe	ja
6	<i>p</i> -OMe	ja	<i>p</i> -H	ja
7	<i>p</i> -OMe	ja	<i>p</i> -Br	ja
8	<i>p</i> -OMe	ja	<i>p</i> -OMe	ja

Da es nun möglich war direkt aus den OMe-Breslowintermediaten **28-OMe**, **28a-e-OMe** Radikale zu erzeugen und per ESR-Spektroskopie zu detektieren, musste die zuvor aufgestellte Hypothese, dass das Radikalpaar **52-53** aus dem Zwitterion **27** durch Oxidation durch PhCHO **19** dargestellt werden konnte, revidiert werden. Nach diesen zuletzt durchgeführten Experimenten sprach also alles für die Hypothese, dass das Radikal-Paar **52-53** aus dem Breslowintermediat **28** entstehen könnte (siehe Abb. **40**).

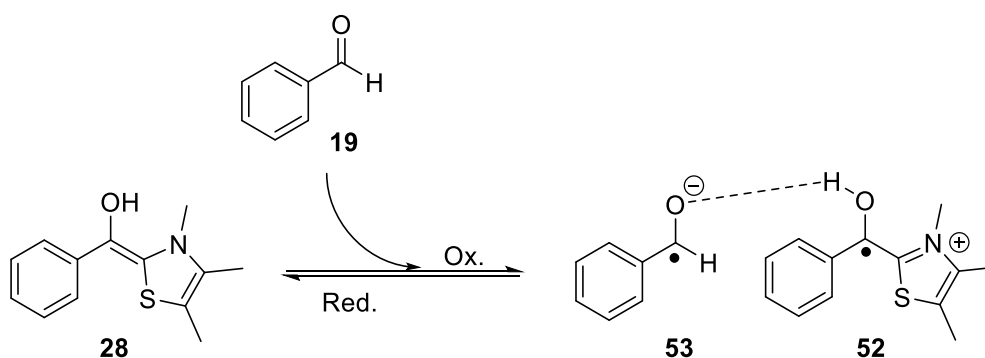


Abb. 40: Darstellung der Bildung des Radikal-Paars **53-52** aus dem Breslowintermediat **28** durch PhCHO **19**.

In Tabelle 6 wurde ein weiterer Grund aufgezeigt, warum es sein könnte, dass es zwischen dem Breslowintermediat **28** und dem Radikal-Paar **52-53** einen Zusammenhang geben könnte. In der Literatur haben Barletta *et al.*^[70] Peak Potentiale von verschiedenen OMe-geschützten Breslowintermediaten **28-OMe** (*p*-OMe, *p*-Me, *p*-H, *p*-Br) per Cyclovoltammetrie bestimmt.^[70] Diese Cyclovoltammogramme wurden gegen SCF und in DMSO gemessen.^[70] Die von Barletta *et al.*^[70] produzierten Ergebnisse wurden anschließend mit denen aus der NHC-katalysierten Benzoinkondensation unter Standardbedingungen erhaltenden Ergebnissen, wie der maximalen Radikalkonzentration und der Umsetzung zu Benzoin **20** nach drei Stunden, gegenübergestellt.

Tabelle 6: Darstellung der Peak Potentiale von *O*-Methylierten-Breslowaddukten **28-OMe-e**, **28-OMe-d**, **28-OMe**, **28-OMe-a** (Peak Potentiale stammen von Barletta *et al.*^[70]; Peak Potentiale wurden gegen SCF in DMSO gemessen). Außerdem wurden die Radikalkonzentrationen und die Umsetzungen zu Benzoin aus Benzoinkondensationen mit den Aldehyden **19e**, **19d**, **19**, **19a** und Katalysator **25** (0.1 Äq.) und KOH (0.1 Äq.) in abs. ^tPrOH aufgezeigt.^[41]

Eintrag	Verbindung	Peak Potential [mV] [*]	[Radikalkonz.] _{max} ^[41]	Umsetzung zu Benzoin [%] ^[41]
1	<i>p</i> -OCH ₃	-47	0.6	9
2	<i>p</i> -CH ₃	-33	0.8	44
3	<i>p</i> -H	-12	0.8	65
4	<i>p</i> -Br	22	1.6	80

^{*}Peak Potentiale wurden von Barletta *et al.*^[70] gemessen (Gegenelektrode: Pt; Referenzelektrode: Ag/AgNO₃; Arbeitselektrode: Pt; scan rate: 100 mV/s, LM: DMSO; vs. SCF).

Aus dieser Gegenüberstellung war zu erkennen, dass die erhaltenden Ergebnisse der Radikalkonzentrationen und die Umsetzungen zu Benzoin **20** gut mit den von Barletta *et al.*^[70] gemessenen Peak Potentials korrelieren. Zum Beispiel wurde für das OMe-geschützte Breslowintermediat **28-OMe-e**, welches sich aus *p*-OMe-PhCHO **19e** und Katalysator **25** zusammensetzte, ein negatives Peak Potential von -47 mV^[70] gemessen (Tabelle 6, **Eintrag 1**). Aus der

Benzoinkondensation mit *p*-OMe-PhCHO **19e** und 3,4,5-Trimethylthiazolium Iodid **25** wurde eine niedrige Radikalkonzentration von 0.6 und eine geringe Umsetzung zu Benzoin **20e** von 9%^[41] erhalten (Tabelle **6**, **Eintrag 1**). Das bedeutet, dass ein niedriger Wert des Peak Potentials, für niedrige Radikalkonzentrationen und geringe Umsetzung zu Benzoin **20** standen. Im Gegensatz hierzu standen hohe Peak Potentiale (*p*-Br, 22 mV^[70]) für eine höhere Radikalkonzentration (*p*-Br, 1.6) und eine hohe Umsetzung zu Benzoin **20a** (*p*-Br, 80%^[41]) (Tabelle **6**, **Eintrag 4**). Es war natürlich möglich, dass die in Tabelle **6** beobachtete Korrelation der Werte (Peak Potential^[70], Radikalkonzentration, Benzoinumsetzung^[41]) nur zufällig aufgetreten war, und um diesen Zusammenhang weiter zu beleuchten, mussten weitere Experimente durchgeführt werden.

5.9: Elektrochemische Eigenschaften der NHC-Addukte

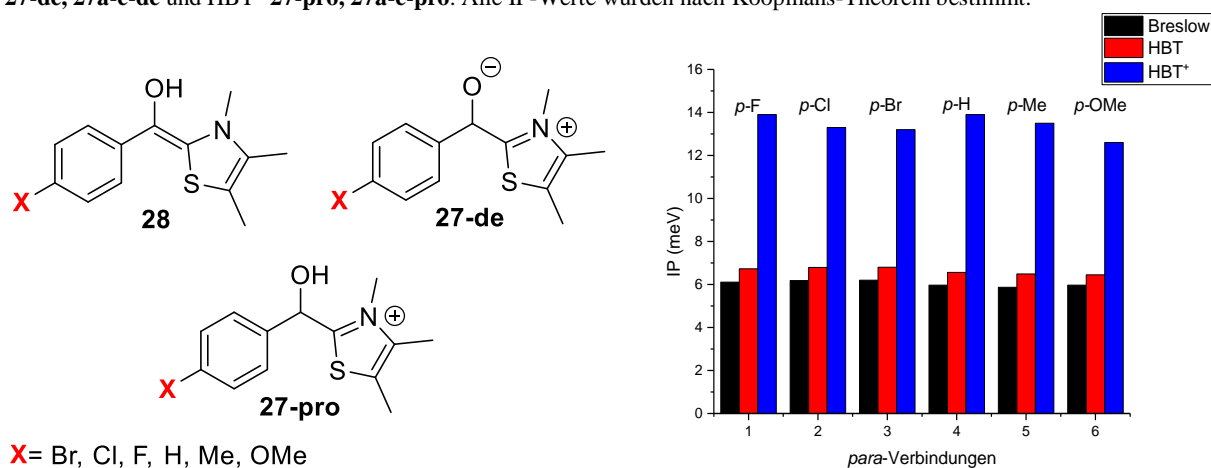
Damit das Breslowintermediat **28** ein Precursor für das postulierte Radikalpaar **52-53** sein könnte, müsste das Breslowintermediat **28** unter sauerstofffreien Bedingungen leicht oxidierbar sein. Deswegen wurde die Oxidierbarkeit von verschiedenen NHC-Addukten (Breslowintermediat **28**, HBT=Zwitterion **27-de**, HBT⁺=Zwitterion **27-pro**) untersucht. Für die Untersuchung wurden computerchemische und experimentelle Methoden angewendet. Zunächst wurden die Ionisierungspotentiale und die Elektronenaffinitäten der eben genannten Verbindungen computerchemisch berechnet. Anschließend wurden die Peak-Potentiale (E_{ox}) von HBT **27-de**, HBT⁺ **27-pro** und Breslowintermediat **28** mit Hilfe von Cyclovoltammetrie-Messungen experimentell bestimmt.

5.10: Berechnung des Ionisierungspotentials (IP)

Die Ionisierungspotentiale wurden mit Hilfe von zwei verschiedenen Methoden berechnet. Für die erste Methode wurde Koopmans-Theorem^[71] angewandt und für die zweite Methode wurde die elektronische Energie (hier die SCF-Energie^[72], Enthalpie) verwendet, die für die verschiedenen optimierten Strukturen des Ausgangsmaterials und der korrespondierenden oxidierten Spezies erhalten wurde. Bei Koopmans-Theorem^[71] wurden die Energie-Lücke zwischen HOMO und LUMO berechnet.

In Tabelle **7** wurden die IP der verschiedenen *para*-substituierten Verbindungen der Breslowintermediate **28**, **28a-e**, HBTs **27-de**, **27a-e-de** und HBT⁺ **27-pro**, **27a-e-pro** dargestellt, welche nach Koopmans-Theorem berechnet worden sind.

Tabelle 7: Darstellung Ionisierungspotentiale der *para*-substituierten Verbindungen der Breslowintermediate **28**, **28a-e**, HBTs **27-de**, **27a-e-de** und HBT⁺ **27-pro**, **27a-e-pro**. Alle IP-Werte wurden nach Koopmans-Theorem bestimmt.



Eintrag	Verbindung	IP (28 , 28a-e) [*] [eV]	IP (HBT) (27-pro , 27a-e-pro) [*] [eV]	IP (HBT ⁺) (27-de , 27a-e-de) ⁺ [*] [eV]
1	<i>p</i> -F	6.11	6.73	13.9
2	<i>p</i> -Cl	6.18	6.79	13.3
3	<i>p</i> -Br	6.20	6.80	13.2
4	<i>p</i> -H	5.97	6.56	13.9
5	<i>p</i> -Me	5.87	6.49	13.5
6	<i>p</i> -OMe	5.79	6.45	12.6

In der Tabelle 7 war zu erkennen, dass die *para*-substituierten Breslowintermediate **28**, **28a-e** und die HBTs **27-de**, **27a-e-de** ein niedriges IP von im Durchschnitt 6.0 mV und 6.6 mV haben, im Gegensatz zum HBT⁺ **27-pro**, **27a-e-pro** der unterschiedlichen *para*-Verbindungen. Es wurden IP im Durchschnitt von 13.4 mV für HBT⁺ **27-pro**, **27a-e-pro** berechnet. Aus diesen computerchemisch berechneten IP konnte nun geschlossen werden, dass sich das Radikalpaar **52-53** eher aus dem Breslowintermediaten **28**, **28a-e** und /oder aus dem HBT **27-de**, **27a-e-de** bilden würde, als aus dem HBT⁺ **27-pro**, **27a-e-pro** und somit würden die Breslowintermediate **28**, **28a-e** und /oder die HBTs **27-de**, **27a-e-de** der Precursor für eben dieses Radikalpaar **52-53** sein und nicht die HBT⁺ **27-pro**, **27a-e-pro** der *para*-Verbindungen. Die berechneten IP, welche mit Hilfe der zweiten Methode berechnet worden sind, also mit der elektronischen Energie (Enthalpie) wiesen dieselbe Tendenz auf, wie eben oben aufgezeigt für die IP, die mit Hilfe von Koopmans-Theorem berechnet worden sind. Deswegen wurden hier nur die IP für Koopmans-Theorem dargestellt. Die IP, die mit Hilfe der elektronischen Energie (Enthalpie) berechnet worden sind, sind im Experimentaltel zu finden.

Die hier berechneten elektronischen Trends der *para*-Verbindungen (IP von Breslowintermediat **28**, **28a-e**, HBT **27-de**, **27a-e-de**, HBT⁺ **27-pro**, **27a-e-pro**) ließen sich ebenfalls in den computerchemisch

berechneten BDE und den RSE der *para*-Verbindungen erkennen. Dieser Zusammenhang wurde in Kapitel 5.12 beleuchtet.

5.11: Exkurs: Ionisierungspotential und Cyclovoltammetrie – Einfluss des Substituenten am Carbonylkohlenstoffatom

In den experimentellen Untersuchungen des Mechanismus der Benzoinkondensation hinsichtlich einer radikalischen Alternative zum ionischen Mechanismus wurden in den ESR-Versuchen die verschiedenen *para*-substituierten aromatischen Aldehyde **19**, **19a-e** eingesetzt. Das wiederum bedeutet, dass die Intermediate wie das Breslowintermediat **28**, **28a-e** oder das HBT **27-de**, **27a-e-de** keine Me-Schutzung am Carbonylsauerstoffatom vorliegen haben, wie in den CV-Experimenten.

Um nun herauszufinden, ob die Me-Schutzgruppe am Carbonylsauerstoffatom oder andere Schutzgruppen einen Einfluss auf die Ergebnisse haben, wurden das Breslowintermediat **28**, das HBT-Radikal **27-rad** und HBT⁺ **27-pro** des Benzaldehydes **19** am Carbonylsauerstoffatom (OR) mit verschiedenen „Schutzgruppen“ wie TMS, Me und H versehen. Um den Einfluss dieser Verbindungen mit R= H, TMS oder Me nun vergleichen zu können, wurden die Ionisierungspotentiale dieser Verbindungen nach Koopmans-Theorem computerchemisch berechnet. Die Berechnung wurde in der Gasphase mit B3LYP/6-31G* durchgeführt.

In Abbildung **41** wurden die berechneten Ionisierungspotentiale nach Koopmans-Theorem für das Breslowintermediat **28**, HBT-Radikal **27-rad** und HBT⁺ **27-pro** mit unterschiedlichen Substituenten am Carbonylsauerstoffatom (R= **TMS**, **Me**, **H**) dargestellt. Die schwarzen Balken repräsentieren die drei Verbindungen mit der TMS-Schutzung am Sauerstoffatom. Die roten stehen für die methylierten Verbindungen und die blauen Balken für die Verbindungen, die eine Alkoholfunktion besitzen.

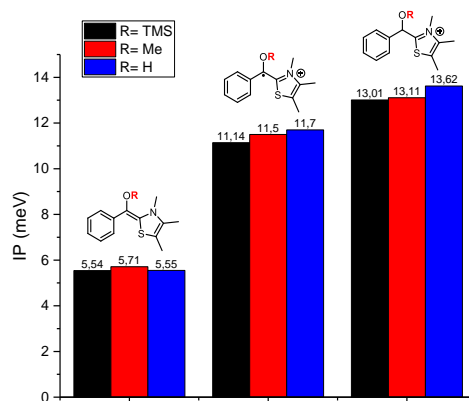


Abb. 41: Darstellung und Vergleich der nach Koopmans-Theorem berechneten Ionisierungspotentiale der Breslowintermediate **28**, der HBTs **27-rad** und HBT⁺ **27-pro** mit unterschiedlichen Substituenten am Carbonylkohlenstoff (R= TMS, Me, H).

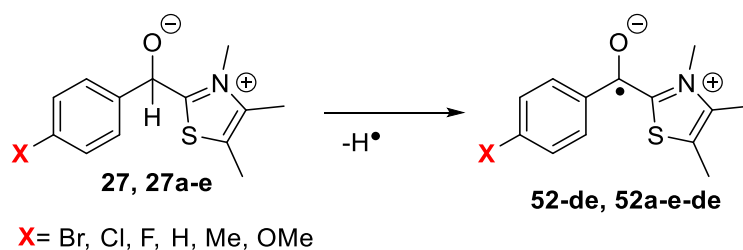
Beim Betrachten der drei Ionisierungspotentiale des Breslowintermediates **28** im Hinblick auf die verschiedenen Reste am Sauerstoffatom, ist zu sehen, dass sich die Werte nicht signifikant unterscheiden (Breslow-OTMS: 5.54 meV; Breslow-OMe: 5.71 meV; Breslow-OH: 5.55 meV). Diese Beobachtung ist ebenfalls beim HBT-Radikal **27-rad** und HBT⁺ **27-pro** zu erkennen. Für das HBT-Radikal **27-rad** wurden Ionisierungspotentiale von 11.14 meV für R= TMS, von 11.50 meV für R= Me und 11.70 meV für R= H erhalten. Die Ionisierungspotentiale des HBT⁺ **27-pro** betragen 12.01 meV (R= TMS), 12.11 meV (R= Me) und 12.62 meV (R= H). Es kann also gesagt werden, dass für alle drei berechneten Strukturen (Breslowintermediat **28**, HBT-Radikal **27-rad**, HBT⁺ **27-pro**) kein wirklicher Unterschied in den Ionisierungspotentialen bei den untersuchten Carbonylsauerstoff-Schützungen vorlag.

5.12: Ionisierungspotential (IP) – Zusammenhang mit berechneten BDE und RSE

Die unter Kapitel **5.10** berechneten elektrochemischen Trends (Ionisierungspotential) ließen sich ebenfalls in den berechneten Bindungsdissoziationsenergien (BDE) von **27**, **27a-e** und in den Radikalstabilisierungsenergien (RSE) von **52-de**, **52a-e-de** finden. Dies ließ vermuten, dass die Werte der BDE und der RSE eine vorhersagende Eigenschaft hinsichtlich der Oxidierbarkeit dieser Verbindungen besaßen.

In Tabelle **8** wurden die computerchemisch berechneten BDE, RSE und IP des deprotonierten HBT **27-de**, **27a-e-de** und des protonierten HBT⁺ **27-pro**, **27a-e-pro** aufgezeigt.

Tabelle 8: BDE- und RSE-Werte der *para*-Verbindungen (protoniert und deprotoniert) im Vergleich mit dem Ionisierungspotential:



Eintrag	Verbindung	HBT (deprotoniert)			HBT ⁺ (protoniert)		
		BDE* [kcal/mol]	RSE** [kcal/mol]	IP [mV]	BDE* [kcal/mol]	RSE** [kcal/mol]	IP [mV]
1	<i>p</i> -F	31.4	-63.3	6.73	62.0	-32.7	13.9
2	<i>p</i> -Cl	31.3	-63.4	6.79	59.2	-35.5	13.3
3	<i>p</i> -Br	28.3	-66.4	6.80	61.9	-32.8	13.2
4	<i>p</i> -H	31.3	-63.5	6.56	66.2	-28.6	13.9
5	<i>p</i> -Me	32.3	-62.5	6.49	66.2	-28.6	13.5
6	<i>p</i> -OMe	31.2	-63.6	6.45	64.0	-30.7	12.6

In dieser Tabelle 8 ist zu erkennen, dass sich aus den BDE, RSE und den IP ein Trend hinsichtlich der Oxidierbarkeit erkennen lässt. Zum Beispiel beim HBT **27-de, 27a-e-de** der *para*-Verbindungen. Die BDE aller *para*-Verbindungen haben einen Wert von ca. 30 kcal/mol im Durchschnitt. Die RSE haben einen Durchschnittswert von -63 kcal/mol und die IP liegt bei ca. 6.6 mV im Durchschnitt. Das bedeutet, dass die CH-Bindung für die HBTs **27-de, 27a-e-de** der *para*-Verbindungen leicht zu spalten wäre, dass das Radikalpaar **52-53** stabilisiert wäre und dass das HBT **27-de, 27a-e-de** ebenfalls leicht zu oxidieren wäre. Im Gegensatz hierzu steht das HBT⁺ **27-pro, 27a-e-pro**. Aus den berechneten BDE und RSE und IP ist zu erkennen, dass alle Werte deutlich höher liegen als beim HBT **27-de, 27a-e-de**, und dass das HBT⁺ **27-pro, 27a-e-pro** somit kein Vorläufer für das Radikalpaar **52-53** sein könnte.

5.13: CV-Messungen der *para*-Verbindungen

Aufgrund dessen, dass die theoretischen Berechnungen des Ionisierungspotentials der verschiedenen Verbindungen (Breslowintermediat **28, 28a-e**, HBT **27-de, 27a-e-de**, HBT⁺ **27-pro, 27a-e-pro**) positive Ergebnisse hinsichtlich der Oxidierbarkeit lieferten, wurden Cyclovoltammogramme ebendieser Verbindungen aufgenommen.

Außerdem wurden die Reduktionspotentiale der unterschiedlichen *para*-substituierten aromatischen Aldehyde **19, 19a-e** mit Hilfe der Cyclovoltammetrie bestimmt.

Die CV-Messungen wurden in einer Glovebox unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Hierfür wurden die jeweiligen zu untersuchenden Verbindungen in absolutem THF gelöst und mit dem Leitsalz TBAF versetzt. Die erhaltenden Peak-Potentiale wurden gegen das Ferrocen/Ferrocenium-Paar referenziert.

In Tabelle 9 wurden die aus der CV-Messung erhaltenden Reduktionspotentiale (E_{red}) der *para*-substituierten Benzaldehyde **19**, **19a-e** und die Oxidationspotentiale (E_{ox}) der unterschiedlichen OMe-geschützten HBTs **27-de**, **27a-e-de** und der OMe-geschützten Breslowintermediate **28-OMe**, **28a-e-OMe** dargestellt.

In Abbildung 42 wurden die Cyclovoltammogramme des OMe-geschützten Breslowprecursors **27-OMe-pro**, **27a-e-OMe-pro** (HBT⁺-OMe) und des OMe-geschützten Breslowintermediates **28-OMe**, **28a-e-OMe** aufgezeigt (Cyclovoltammogramme aller gemessenen Verbindungen: siehe Experimentaltel S.327).

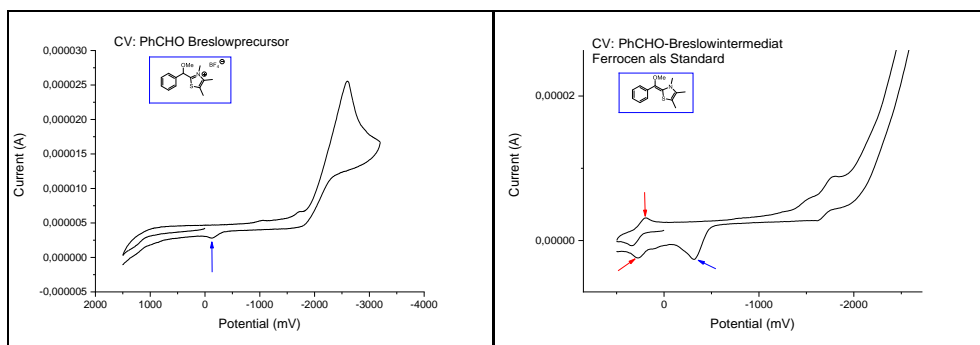


Abb. 42: Links: Reduktionspotential von *p*-H-Primäraddukt HBT⁺-OMe (**27-OMe-pro**, **27a-e-OMe-pro**), scan rate: 100 mV/sec; Rechts: CV von *p*-F-Breslowintermediat **28-OMe**, **28a-e-OMe** gegen Ferrocen als internen Standard gemessen, scan rate: 100 mV/sec.

Die Peak-Potentiale des HBT⁺-OMe **27-OMe-pro** (Abb. 42, links) und des Breslowintermediat-OMe **28-OMe** (Abb. 42, rechts) wurden in Abbildung 42 mit einem blauen Pfeil markiert. Die roten Pfeile stehen für die Peak-Potentiale des Ferrocen/Ferrocenium-Paars. In Abbildung 42 war zu erkennen, dass bei beiden hier dargestellten Cyclovoltammogrammen ein irreversibler Elektrontransferprozess vonstatten läuft. In der folgenden Tabelle 9 wurden die aus den Cyclovoltammogrammen erhaltenen Peak-Potentiale für die unterschiedlich *para*-substituierten Breslowintermediat-OMe (**28-OMe**, **28a-e-OMe**) und die unterschiedlichen *para*-substituierten HBT⁺-Verbindungen **27-OMe-pro**, **27a-e-OMe-pro** (HBT⁺-OMe) dargestellt.

Tabelle 9: CV-Messungen der *para*-Verbindungen: Messung der Peak-Potentiale der *para*-substituierten Breslowintermediate und der *para*-substituierten und mit OMe-geschützten HBT⁺.

Eintrag	Verbindung	E _{ox} 27-OMe-pro, 27a-e-OMe-pro [mV] (HBT ⁺ -OMe)	E _{ox} 28-OMe, 28a-e-OMe [mV] (Breslowintermediat-OMe)
1	<i>p</i> -F	-392	-447
2	<i>p</i> -Cl	-404	-454
3	<i>p</i> -Br	-514	-406
4	<i>p</i> -H	-482	-578
5	<i>p</i> -Me	-	-480
6	<i>p</i> -OMe	-414	-549

Es war hier zu sehen, dass sich aus dem Experiment (E_{ox}, CV) ein ähnlicher Trend hinsichtlich der Oxidierbarkeit, wie bei den berechneten Ionisierungspotentialen, aufzeigen ließ. Verbindung **28-OMe**, **28a-e-OMe** (Breslowintermediat-OMe) sollte also nach der Theorie (IP, Computerchemie) und dem Experiment (E_{ox}, CV) leichter zu oxidieren sein als das HBT⁺ **27-OMe-pro**, **27a-e-OMe-pro** (HBT⁺-OMe). Bei der CV-Messung wurde allerdings im Gegensatz zum berechneten Ionisierungspotential für *p*-Br eine Abweichung ausgemacht (**Eintrag 3**) In diesem Fall war die Oxidierbarkeit vom *p*-Br-HBT⁺-OMe **27a-OMe-pro** höher als die des *p*-Br-Breslowintermediates **28a-OMe** und somit wäre das *p*-Br-HBT⁺-OMe **27a-OMe-pro** leichter zu oxidieren. Diese Abweichung konnte mit bereits durchgeführten Experimenten erklärt werden.^[41]

Diese erzielten Ergebnisse ließen nun auf eine Bildung des Radikalpaares aus dem Breslowintermediat **28**, **28a-e** schließen und nicht aus HBT⁺ **27-pro**, **27a-e-pro**, da sowohl die theoretischen (IP, Computerchemie) als auch die experimentellen (E_{ox}, CV) Ergebnisse darauf hinwiesen. Aus dieser Aussage ließ sich allerdings nicht schließen, dass sich das Radikalpaar nicht aus dem HBT **27-de**, **27a-e-de** bilden könnte. Denn bei Betrachtung der Ionisierungspotentiale von HBT **27-de**, **27a-e-de** war zu erkennen, dass die berechneten Potentiale von HBT **27-de**, **27a-e-de** und dem Breslowintermediat **28**, **28a-e** nicht weit auseinanderlagen. Für die IP vom HBT **27-de**, **27a-e-de** wurden Werte zwischen 6.45-6.80 mV und für die IP vom Breslowintermediat **28**, **28a-e** wurden Werte zwischen 5.79-6.20 mV erhalten. Zwischen diesen Verbindungen konnte also kein wirklicher Unterschied im Hinblick auf die Oxidierbarkeit festgestellt werden, wodurch darauf geschlossen werden konnte, dass sich das Radikalpaar aus beiden Precursor-Verbindungen bilden könnte. Da das HBT **27-de**, **27a-e-de** experimentell nicht stabil genug ist, um es isolieren zu können und es keine stabile experimentelle Form des Breslowintermediates **28**, **28a-e** gibt, außer das in der CV-Messung verwendete OMe-geschützte Breslowintermediat **28-OMe**, **28a-e-OMe** konnte zumindest experimentell keine Differenzierung zwischen diesen beiden vermutlichen Precursoren für das Radikalpaar **52-53** gemacht werden. Deswegen wurde erneut die Computerchemie zu Hilfe genommen, um Unterschiede zwischen HBT **27-de**, **27a-e-**

de und dem Breslowintermediat **28**, **28a-e** festzustellen. Hier wurden zunächst die Reaktionskoordinatendiagramme der Benzoinkondensation sowohl ionisch als auch radikalisch berechnet, um die erhaltenen Barrieren zur Bildung des HBT **27-de**, **27a-e-de** und des Breslowintermediates **28**, **28a-e** zu vergleichen.

5.14: Reaktionsdiagramme der *para*-Verbindungen

Die computerchemischen Berechnungen für die Reaktionskoordinatendiagramme der ionischen als auch der radikalischen Benzoinkondensation wurden zunächst mit Hilfe verschiedener Methoden und Basissätze durchgeführt, um die beste Methode für diesen Mechanismus zu ermitteln. Es wurden die Methoden B3LYP von Becke, Lee, Yang und Parr^[62] und das Meta-Hybrid-Funktional M062X^[73] von Truhler verwendet. Für beide Methoden wurden jeweils die Basisätze 6-31G* und 6-311+G** angewendet. Außerdem wurden die Rechnungen sowohl in der Gasphase als auch mit dem Lösungsmittelmodell PCM^[74] durchgeführt. Auf den folgenden Seiten wurden die vier Reaktionsdiagramme (B3LYP/Gasphase, B3LYP/PCM, M062X/Gasphase, M062X/PCM) für die *para*-Verbindungen aufgeführt (*p*-H, *p*-Me, *p*-Cl, *p*-F, *p*-Br). Es wurden in diesen vier mit unterschiedlichen Methoden berechneten Reaktionsdiagrammen erst der ionische Weg computerchemisch bestimmt.

Das folgende erste Reaktionskoordinatendiagramm der Benzoinkondensation wurde mit B3LYP/6-31G* in der Gasphase berechnet (siehe Abb. **43**). Es wurden die berechneten ΔG Werte gegen die Reaktionskoordinate aufgetragen. Die zu sehenden optimierten Strukturen zeigen die NHC-katalysierte Benzoinkondensation mit Benzaldehyd **19** und dem Katalysator **15**. Die berechneten Werte für die verschiedenen *para*-substituierten Benzoinkondensationen wurden jeweils in Klammern angegeben. Es wurden neben den berechneten Edukten, Intermediaten und Produkten, auch die Übergangszustände gefunden und berechnet.

Zunächst wurde die Anlagerung des Katalysators **25** an Benzaldehyd **19** berechnet. Die Bildung des ersten Zwitterions **1** (HBT) **27** erfolgte über den ersten Übergangszustand TS1 mit einer Aktivierungsbarriere von 19.1 kcal/mol für *p*-H (alle anderen *para*-substituierten Verbindungen nehmen ähnliche Werte von 19.2-17.7 kcal/mol ein, siehe Abb. **43** in Klammern). Im nächsten Schritt kommt es zur Ausbildung des Breslowintermediat **28**. Die Ausbildung des Breslowintermediats **28** wurde mit Hilfe von zwei unterschiedlichen Wegen computerchemisch berechnet. Zunächst wurde die Bildung des Breslowintermediats **28** intramolekular berechnet. Das bedeutet, dass es zu einem Protonentransfer zwischen dem Proton und dem negativ geladenen Sauerstoffatom des Zwitterions **1** (HBT) **27** kommt. Hierbei wurden hohe Werte von 51.3- 53.4 kcal/mol für TS2 ohne Isopropanol für die unterschiedlichen *para*-substituierten Verbindungen berechnet z.B. für *p*-H 52.2 kcal/mol. Die berechneten Werte für den Übergangszustand TS2 ohne Isopropanol sind allerdings viel zu hoch, da Reaktionen bei

Raumtemperatur nur bis etwa 20 kcal/mol durchführbar sind. Die hier berechnete Aktivierungsbarriere zwischen dem Zwitterion 1 (HBT) **27** und dem Breslowintermediat **28** lag allerdings bei etwas über 30 kcal/mol für alle *para*-Verbindungen. Bei diesem hohen Wert könnte die Benzoinkondensation erst bei Energiezufuhr stattfinden und nicht, wie im Experiment, schon bei Raumtemperatur ablaufen. Deswegen wurde eine zweite Variante zur Bildung des Breslowintermediats **28** aus dem ersten Zwitterion (HBT) **27** verwendet. Bei He *et al.*^[42] fand die Übertragung des Protons auf das Sauerstoffatoms des Zwitterions 1 (HBT) **27** durch das Lösungsmittel statt. Das bedeutet, dass das Lösungsmittel an der Reaktion teilnimmt. Deswegen wurde für die Bildung des Breslowintermediats **28** ein Übergangszustand TS2 mit Isopropanol gesucht, bei dem das Proton vom Isopropanol kam und auf das Zwitterion übertragen werden konnte. Dieser Übergangszustand TS2 mit Isopropanol konnte gefunden und berechnet werden. Es wurde Isopropanol als Lösemittel für die Berechnung verwendet, da die experimentellen Studien in Isopropanol durchgeführt wurden sind. Dieser zweite gefundene Übergangszustand TS2 mit Isopropanol zur Bildung des Breslowintermediats **28** besaß für alle *para*-Verbindungen deutlich niedrigere ΔG Werte als der TS2 ohne Isopropanol. Es wurden Werte von 26.2-28.1 kcal/mol berechnet. Das bedeutet, dass es wahrscheinlicher ist, dass das Breslowintermediat **28** sich aus dem Zwitterionen 1 (HBT) **27** und dem Lösemittel bildet, da hier geringere Aktivierungsbarrieren (ungefähr 9-10 kcal/mol) berechnet worden sind, als bei der ersten Variante ohne Lösemittel. Im nächsten Schritt des Mechanismus der Benzoinkondensation kommt es zum nukleophilen Angriff des Breslowintermediats **28** auf ein weiteres Molekül Benzaldehyd **19**. Dieser Angriff erfolgt über den Übergangszustand TS3 und unter Bildung des Zwitterions 2 (siehe Abb. **43**). Es wurden ΔG Werte von 35.2-39.4 kcal/mol für die *para*-Verbindungen für TS3 (*p*-H= 37.6 kcal/mol) berechnet. Das bedeutet, dass eine Aktivierungsbarriere von 35.2 kcal/mol für *p*-H überwunden werden muss, um Zwitterion 2 aus dem Breslowintermediat **28** und dem Benzaldehyd **19** bilden zu können. Diese hohen berechneten Aktivierungsbarrieren für die Ausbildung von Zwitterion 2 aus dem Breslowintermediat **28** bedeuten auch gleichzeitig, dass es sich bei diesem Schritt um den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der berechneten Benzoinkondensation hält (dieser Schritt ist für alle *para*-Verbindungen der geschwindigkeitsbestimmende Schritt, siehe Abb. **43**). Im letzten Schritt erfolgt die Abspaltung des Katalysators und Bildung des Produktes Benzoin **20**. Die Abspaltung erfolgt ohne eine Barriere, die überwunden werden muss. Denn es wurden ΔG Werte für TS4 von 27.4-29.9 kcal/mol für alle *para*-Verbindungen berechnet (*p*-H= 29.5 kcal/mol). Somit kommt es bei der Abspaltung des Katalysators zu einem Energiegewinn, da z.B. die Bildung des TS4 aus dem Zwitterion 2 für *p*-H bei -5.5 kcal/mol liegt.

Wie zu Anfang dieses Kapitels erwähnt wurde, wurden verschiedene Methoden verwendet, um für den Mechanismus die beste Methode zur Berechnung zu finden. Hier wurde die Berechnung des Mechanismus der Benzoinkondensation der verschiedenen *para*-substituierten Verbindungen mit Hilfe der Methode B3LYP/631G* in der Gasphase gezeigt. Die berechneten ΔG Werte, die mit dieser

Methode in der Gasphase berechnet worden sind, sind noch deutlich zu hoch. Deswegen wurde die Methode B3LYP mit dem Basissatz 6-31G* und im PC-Modell (Lösemittelmodell) berechnet, da die experimentellen Benzoinkondensationen ebenfalls im Lösemittel durchgeführt werden. Als Lösemittel wurde Isopropanol verwendet (B3LYP/6-311G**//PCM=2-Propanol).

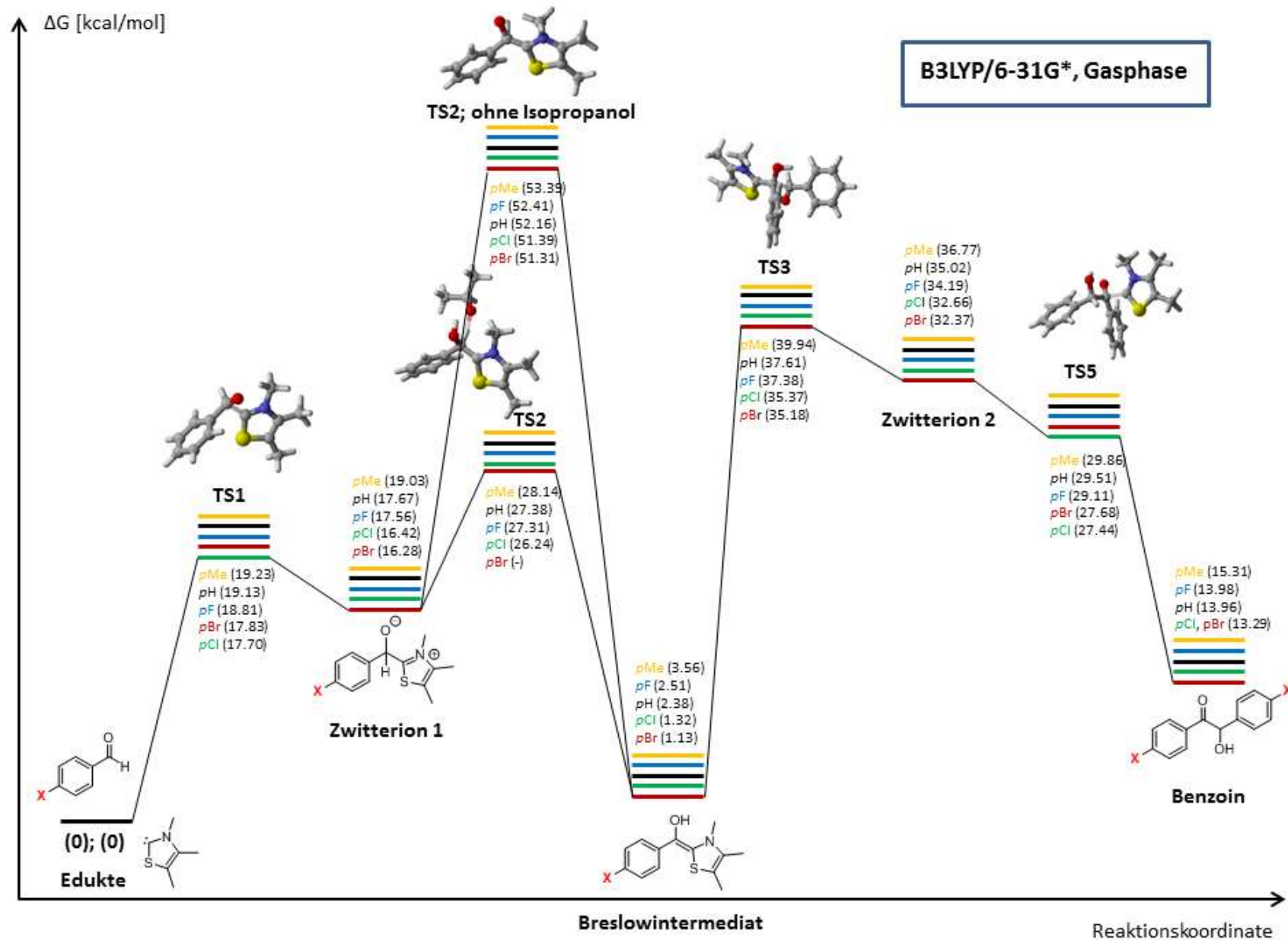
Es konnten mit dieser Berechnung im Lösemittelmodell (B3LYP/6-31G**//PCM=2-Propanol) nicht wirklich viel bessere Ergebnisse erzielt werden als mit der Methode B3LYP/6-31G* in der Gasphase (siehe Abb. 44). Es wurden z.B. bei der ersten Aktivierungsbarriere nur etwas geringere ΔG Werte für den ersten Übergangszustand TS1 erhalten (*p*-H: 17.9 kcal/mol) im Gegensatz zum TS1 bei der Berechnung in der Gasphase (*p*-H: 19.1 kcal/mol). Für den zweiten Übergangszustand TS2 (*p*-H: 30.3 kcal/mol) wurden sogar höhere ΔG Werte erhalten als für den TS2 in der Gasphase (*p*-H: 27.4 kcal/mol).

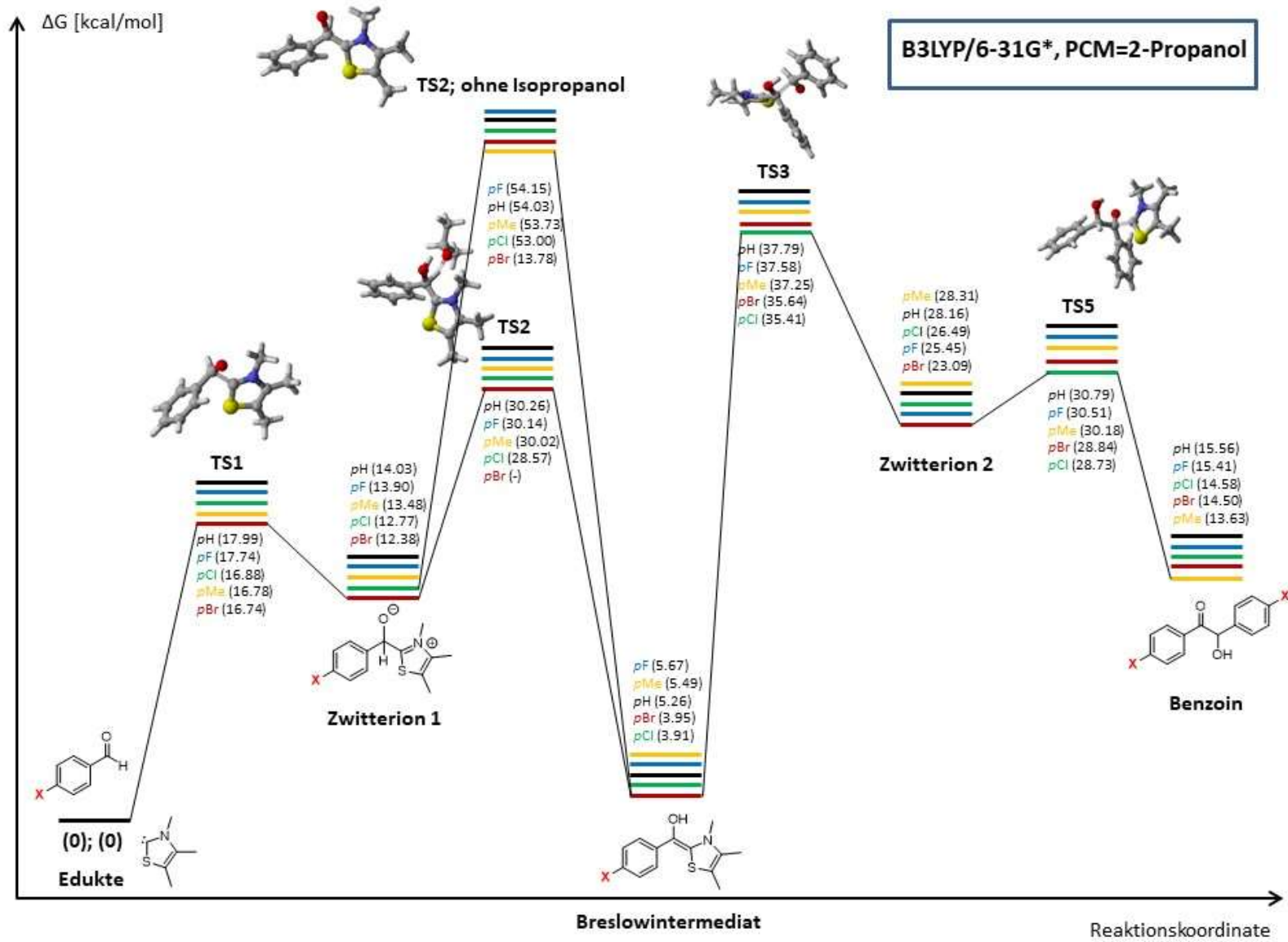
Auf Grund dessen, dass die erzielten Ergebnisse sich mit B3LYP/6-31G**//PCM=2-Propanol nicht wirklich verbessert haben, wurde eine andere Methode von Truhler^[73] und ein größerer Basissatz verwendet: M062X/6-311G**^[63]. Die Berechnung wurde zunächst in der Gasphase (siehe Abb. 45) und im Lösemittelmodell (M062X/6-311+G**//PCM=2-Propanol, siehe Abb. 46) durchgeführt. Es wurde die Methode von Truhler gewählt, da diese Methode Dispersionseffekte^[75], im Gegensatz zu B3LYP, mitberücksichtigt. Mit dieser Methode wurden sowohl in der Gasphase als auch im PC-Modell deutlich bessere Ergebnisse erzielt als mit B3LYP in der Gasphase und im PC-Modell (siehe Abb 45: M062X/6-311+G**//Gasphase; siehe Abb. 46: M062X/6-311+G**//PCM=2-Propanol). So konnten z.B. für den zweiten Übergangszustand ΔG Werte von 23.4 kcal/mol (M062X/Gasphase) und 23.1 kcal/mol (M062X/PCM) erzielt werden im Gegensatz zu 27.4 kcal/mol (B3LYP/Gasphase) und 30.3 kcal/mol (B3LYP/PCM). Es wurden ebenfalls bessere Ergebnisse für den dritten und vierten Übergangszustand erzielt, statt ca. 40 kcal/mol für TS3 und ca. 30 kcal/mol für TS4 mit B3LYP wurden mit M062X ungefähr 20 kcal/mol für TS3 und ungefähr 10 kcal/mol für TS4 erzielt (siehe Abb. 44 und 46 für die genauen ΔG Werte). Die besseren Ergebnisse machen sich vor allem bei den ΔG Werten der Breslowintermediate **28** und der Produkte **20** (Benzoin) bemerkbar. Für die Breslowintermediate **28** mit B3LYP wurden sowohl in der Gasphase als auch im PC-Modell positive ΔG Werte erzielt, mit M062X wurden in beiden Fällen negative ΔG Werte erzielt, was eher der Realität entspricht (siehe Abb. 45 bis Abb. 46). Ebenfalls wurden für die Benzoin **20**, **20a-e** deutlich niedrigere ΔG Werte berechnet als mit der Methode B3LYP (z.B. *p*-H: B3LYP/Gasphase: 13.9 kcal/mol, *p*-H: B3LYP/PCM: 15.6 kcal/mol, *p*-H: M062X/Gasphase: 1.1 kcal/mol, *p*-H: M062X/PCM: 2.9 kcal/mol).

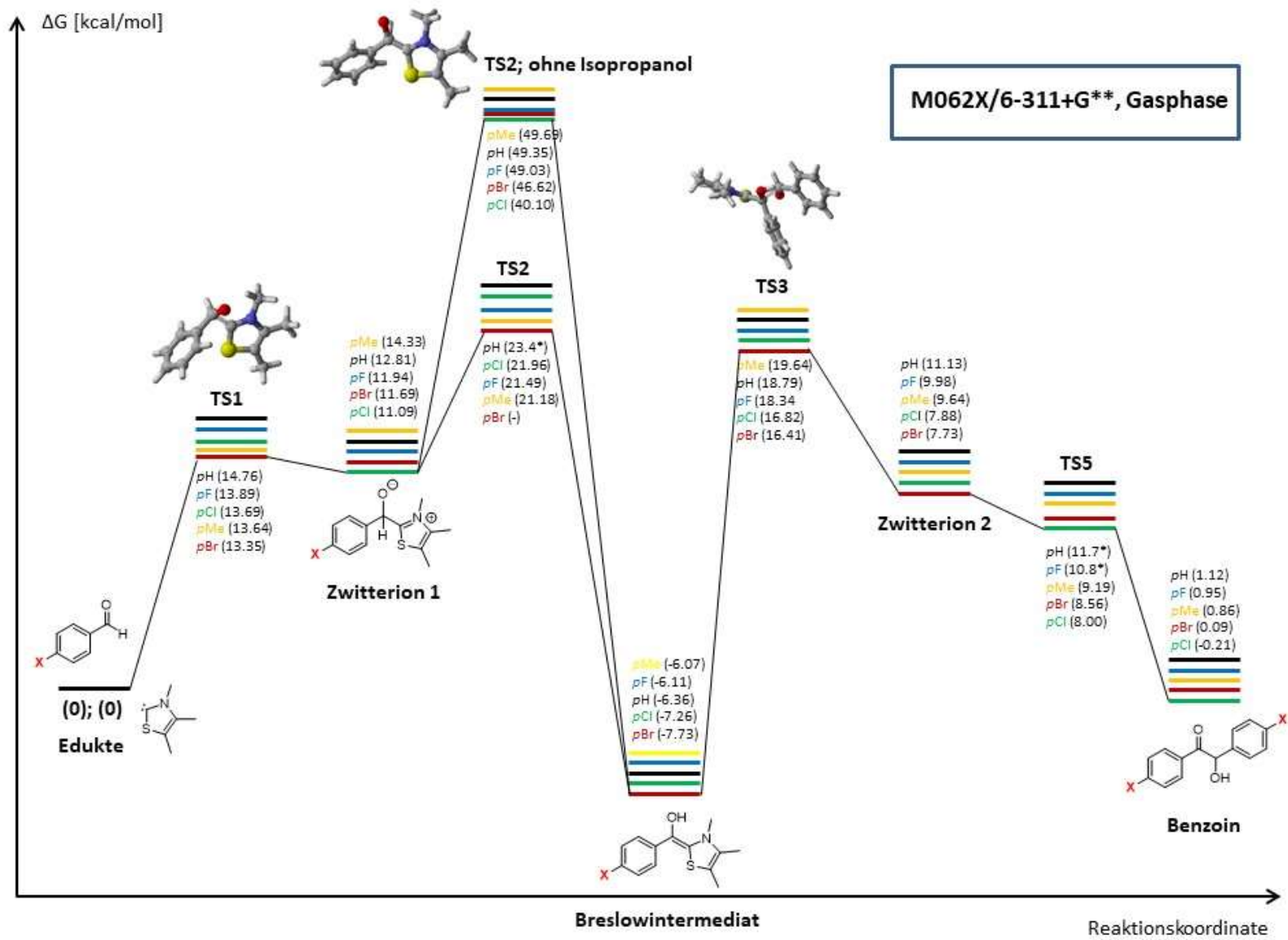
Zusammenfassend kann gesagt werden, dass aus allen vier mit unterschiedlichen Methoden und Basissätzen (B3LYP/631G**//Gasphase; B3LYP/631G**//PCM=2-Propanol; M062X/6-311+G**//Gasphase; M062X/6-311+G**//PCM=2-Propanol) berechneten Mechanismen der Benzoinkondensationen der unterschiedlichen *para*-Verbindungen (*p*-H, *p*-Me, *p*-Cl, *p*-F, *p*-Br) die Methode M062X mit dem Basissatz 6-311+G** im PC-Modell die besten Ergebnisse erzielte.

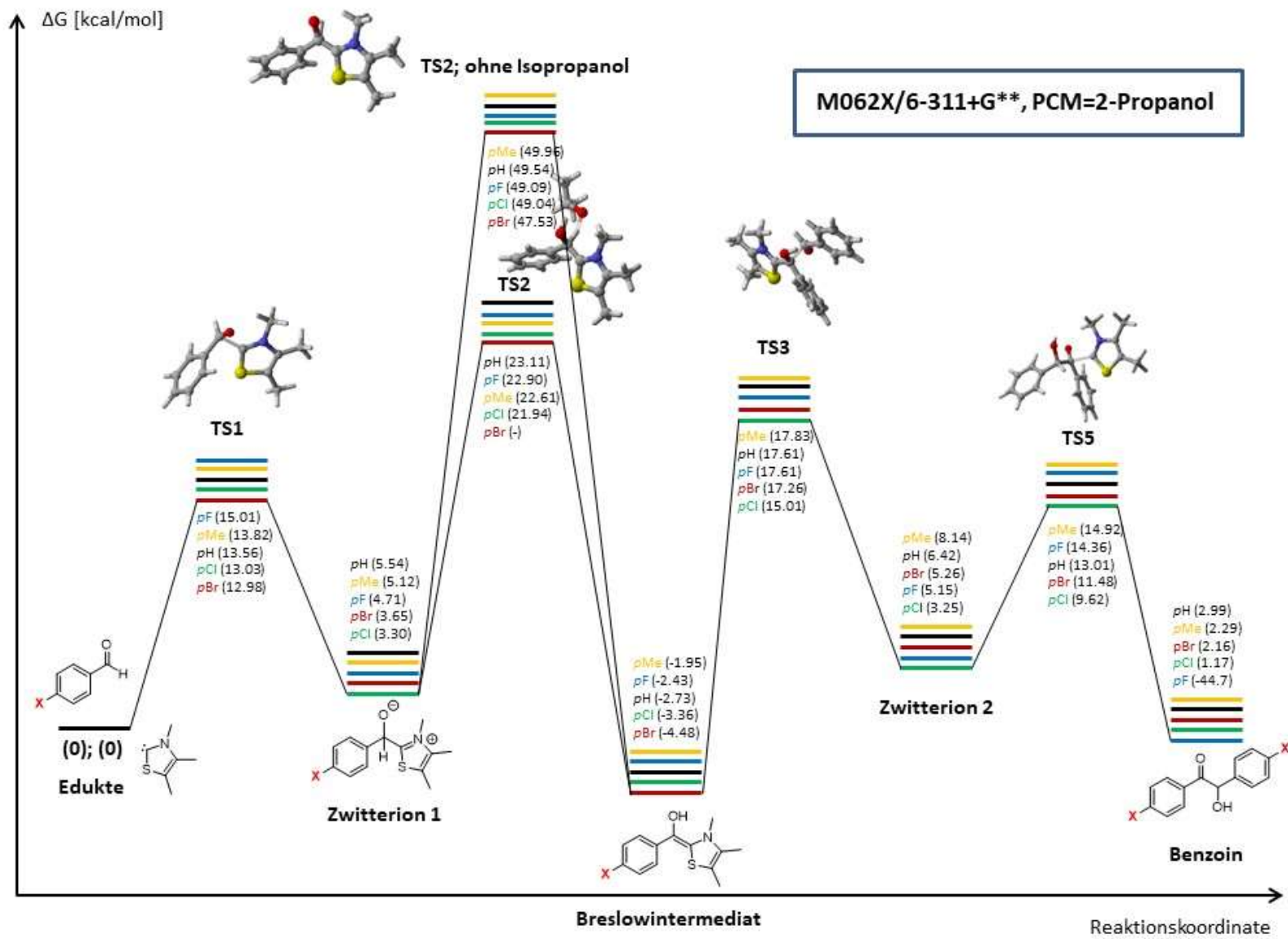
Zusammenfassend kann ebenfalls noch gesagt werden, dass egal mit welcher Methode oder welchen Basissatz das Reaktionsdiagramm der Benzoinkondensation berechnet worden ist: der geschwindigkeitsbestimmende Schritt in diesem berechneten Mechanismus ist in allen vier gezeigten Fällen der nukleophile Angriff des Breslowintermediates **28** auf ein weiteres Mol Aldehyd **19** (Siehe Abb. **43-46**). Als zweithöchste Aktivierungsbarriere wurde in allen vier Diagrammen die Bildung des Breslowintermediats **28** ausgemacht (siehe Abb. **43-46** Abbildungen in Querformat).

Aufgrund dieser erzielten Ergebnisse wurde die Methode M062X mit dem Basissatz 6-311+G** im Lösemittelmodell PCM=2-Propanol auch für die weiteren Berechnungen des Mechanismus hinsichtlich eines radikalischen Zweiges verwendet.









In der folgenden Abbildung **47** wurden die vier gefundenen und berechneten Übergangszustände (TS1, TS2 mit Isopropanol, TS3 und TS4) der Benzoinkondensation aus Benzaldehyd **19** und Katalysator **25** vergrößert zur Veranschaulichung dargestellt. Die aufgezeigten Übergangszustände wurden mit M062X/6-311+G** im PC-Modell (PCM=2-Propanol) berechnet. Es wurden jeweils die Abstände zwischen den einzelnen Atomen dargestellt, die an der Bildung (TS1, TS2 mit Isopropanol, TS3) bzw. an der Spaltung (TS4) von Bindungen beteiligt sind.

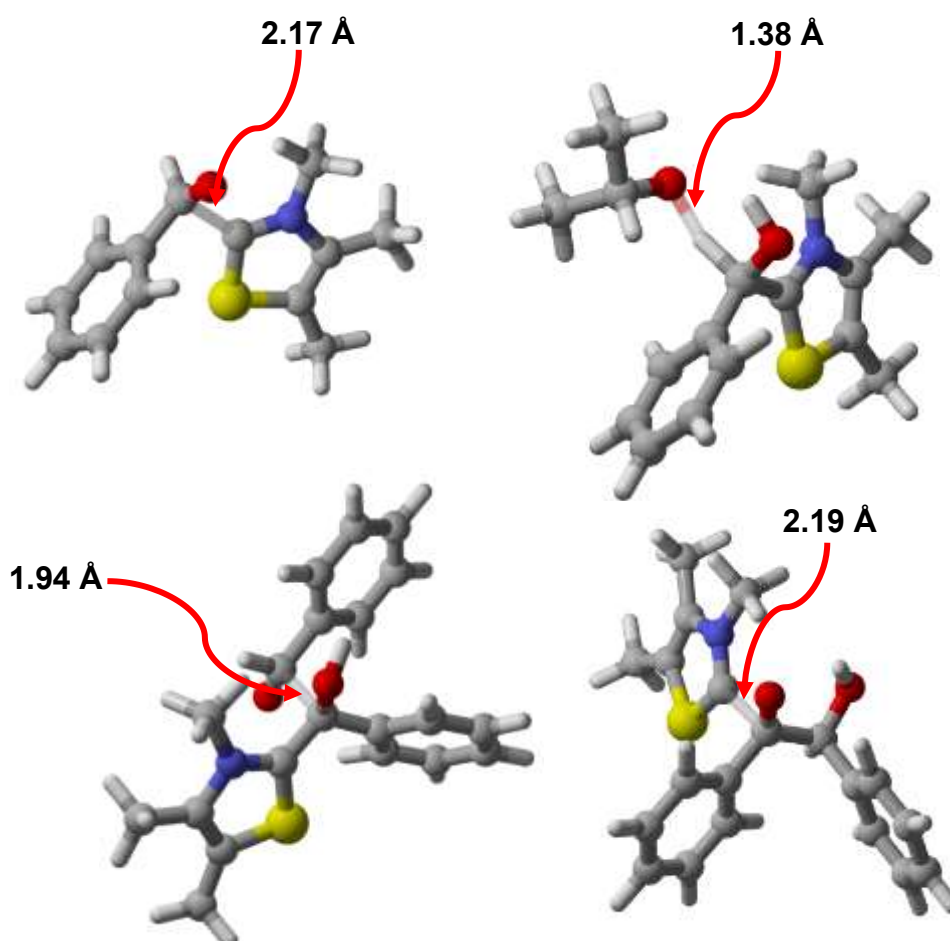


Abb. 47: Darstellung der Übergangszustände TS1 bis TS4 des berechneten Mechanismus der Benzoinkondensation mit *p*-H-Verbindungen (Benzaldehyd **19** und Katalysator **25**). Es wurden die Abstände zwischen den Atomen angegeben, die an der Ausbildung bzw. an der Aufspaltung einer Bindung beteiligt sind.

Mit Hilfe der oben ermittelten Methode zur Berechnung des Mechanismus der Benzoinkondensation (*para*-substituierter aromatischer Aldehyd **19**, **19a-e**, Katalysator **25**) wurde der zu untersuchende radikalische Weg computerchemisch berechnet (uM062X/6-311+G**//PCM=2-Propanol). Die einzelnen radikalischen Schritte wurden für alle *para*-Verbindungen (*p*-H, *p*-Me, *p*-Cl, *p*-F, *p*-Br) berechnet.

In der folgenden Abbildung **48** wurden die computerchemisch berechneten Ergebnisse dargestellt. Es wurden sowohl der ionische Weg als auch die radikalischen Schritte der Benzoinkondensation von Benzaldehyd **19** mit Katalysator **25** aufgezeigt. In der Abbildung **48** wurde links, der bereits oben beschriebene ionische Weg des Mechanismus der Benzoinkondensation dargestellt. Auf der rechten Seite wurden die neu berechneten möglichen radikalischen Schritte aufgezeigt. Es wurden jeweils die ΔG Werte (kcal/mol) angegeben. Es wurde allerdings in dieser Abbildung nur das Reaktionsdiagramm für die Benzoinkondensation von Benzaldehyd **19** mit Katalysator **25** angegeben. Die anderen Reaktionsdiagramme für die *para*-substituierten aromatischen Aldehyde (*p*-Me, *p*-OMe, *p*-Cl, *p*-Br, *p*-F) mit Katalysator **25** wurden hier nicht dargestellt, sondern befinden sich im Computerchemischen Teil auf **Seite 345**. In dem Reaktionsdiagramm wurden die einzelnen Phasen des Mechanismus in Elementarschritte (ES) eingeteilt. Der ionische Weg des Mechanismus wurde in vier ES unterteilt. Der erste Elementarschritt (ES1) ist die Bildung des HBT **27**, der zweite (ES2) die Bildung des Breslowintermediats **28**, der dritte (ES3) die Bildung des Zwitterion 2 und der vierte (ES4) ist die Bildung von Benzoin **20**. Die neu berechneten möglichen radikalischen Schritte wurden ebenfalls in vier Elementarschritte unterteilt (ES5-ES8; siehe Abbildung **48**, rechts). Die ermittelten ΔG und $\Delta_R G$ Werte für die Reaktionsdiagramme der Benzoinkondensation für alle sechs computerchemisch berechneten *para*-Verbindungen wurden in der Tabelle **10** zusammengefasst.

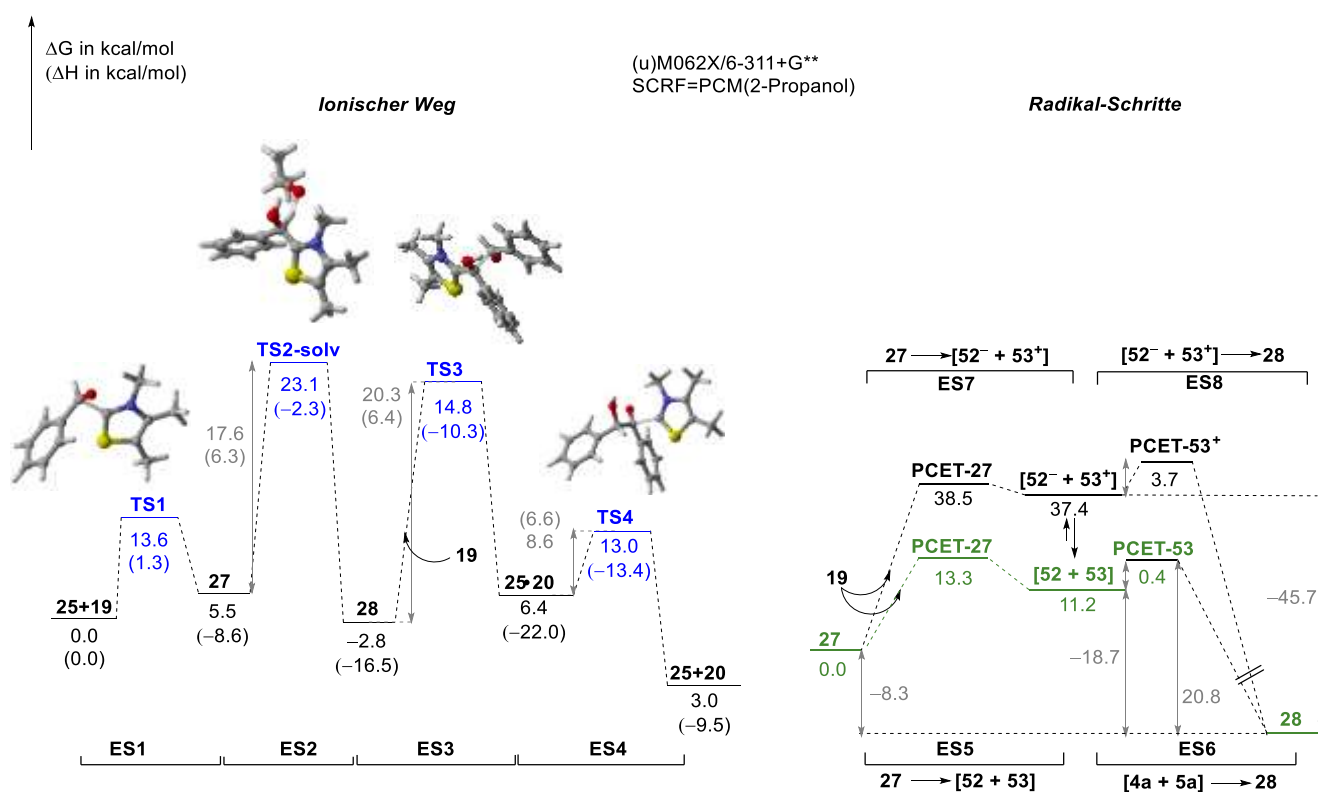


Abb. 48: Darstellung der einzelnen Elementarschritte in einem Reaktionsdiagramm (ES1-ES4: Ionisch; ES5-ES8: Radikalisch) der Benzoinkondensation mit PhCHO **19** und Katalysator **25**.^[41a]

Tabelle 10: Zusammenfassung der Ergebnisse der berechneten Reaktionskoordinatendiagramme der unterschiedlichen Benzoinkondensationen mit verschiedenen *para*-substituierten aromatischen Aldehyden und Katalysator **25**.^[41a]

#	ES ^b	<i>p</i> -H ^a		<i>p</i> -Me ^a		<i>p</i> -OMe ^a		<i>p</i> -Br ^a		<i>p</i> -Cl ^a		<i>p</i> -F ^a	
		ΔG^*	$\Delta_R G$	ΔG^*	$\Delta_R G$	ΔG^*	$\Delta_R G$	ΔG^*	$\Delta_R G$	ΔG^*	$\Delta_R G$	ΔG^*	$\Delta_R G$
1	1	13.6	5.5	13.8	5.1	-	-7.5	12.9	3.6	13.0	3.3	15.0	4.7
2	2	17.6	-8.3	17.5	-7.1	-	-8.5	-	-8.1	18.6	-7.3	18.2	-7.1
3	3	20.3	6.4	19.8	10.1	-	10.3	21.7	9.7	18.4	7.2	20.0	7.6
4	4	6.6	-3.4	6.8	-5.9	-	-4.9	6.2	-3.1	6.4	-1.5	9.2	-
													49.8
5	5- PCET	13.3	11.0	14.4	13.0	15.7	14.6	6.9	1.1	14.2	12.7	14.6	13.0
6	5- SET	79.2	65.2	83.1	66.2	92.8	71.3	65.4	81.5	65.7	82.5	67.4	83.9
7	6- PCET	0.4	-	0.1	-	0.1	-	0.2	-	0.4	-	0.3	-
			20.5		20.9		28.6		20.4		19.2		21.2
8	6 _{rev} - PCET	19.3	18.7	20.9	20.6	20.5	20.3	18.5	18.1	18.5	18.0	19.4	18.9
9	7- PCET	38.5	37.4	40.1	38.3	41.7	39.6	37.9	36.6	38.7	37.2	40.8	39.1
10	8- PCET	3.7	-	4.0	-	-	-	3.9	-	3.6	-	3.9	-
			45.7		45.3		48.5		44.7		44.5		46.2
11	8 _{rev} - PCET	53.4	45.7	49.4	45.4	49.1	48.1	48.6	44.7	48.2	44.5	50.1	46.2

^a[kcal/mol], ^b ES= Elementarschritte; M062X/6-311+G**

Nachdem der ionische Weg berechnet worden war, wurden hier die möglichen radikalischen Schritte berechnet. Die radikalischen Intermediate könnten theoretisch sowohl aus dem HBT **27** als auch aus dem Breslowintermediat **28** gebildet werden. Wenn die Benzoinkondensation in protisch polaren Lösemitteln durchgeführt wird, würde das HBT **27** als protoniertes HBT⁺ **27-pro** vorliegen. Diese HBT⁺ **27-pro** könnte dann, wie in vorherigen Kapiteln bereits erwähnt, nicht als Vorläufer für das Radikalpaar **52-53** fungieren (siehe Kapitel **5.10**; IP). Deswegen muss in protisch polaren Lösemitteln die Bildung des Radikalpaars **52-53** aus dem Breslowintermediat **28** erfolgen. Die computerchemisch berechneten Proton-gekoppelten Elektron-Transfers (PCET) für die Bildung der radikalischen Intermediate **52-53** aus dem Breslowintermediat **28** waren niedrig genug, um bei Raumtemperatur gebildet werden zu können (siehe Tabelle **10**, Eintrag **8**). Für alle *para*-substituierten Verbindungen wurden Werte von unter 20 kcal/mol berechnet (siehe Tabelle **10**, Eintrag **8**). Diese hier erzielte Ergebnisse, konnten auch durch die bereits in vorherigen Kapiteln besprochenen experimentellen Daten unterstützt werden (IP, CV-Messung, ESR-Spektroskopie). Wenn die Benzoinkondensation nun theoretisch in aprotischen Lösemitteln durchgeführt werden würde, dann würde HBT⁺ **27-pro** nicht vorliegen, sondern HBT **27**.

In Kapitel **5.10** wurden die IP (Ionisierungspotentiale) von HBT **27**, HBT⁺ **27-pro** und dem Breslowintermediat **28** berechnet. Dort wurden für das HBT **27** Ionisierungspotentiale berechnet, die es möglich machten, dass das HBT **27** oxidiert werden kann und sich somit aus dem HBT **27** das Radikalpaar **52-53** bilden könnte. Also wurden als nächstes Elektronen-Transfer-Schritte berechnet, um aus HBT **27** das Radikalpaar **52-53** oder **52⁻-53⁺** zu bilden, mit Hilfe von SET (Single-Elektron-Transfer) und PCET. Für die berechneten einfachen SET-Prozesse wurden viel zu hohe Werte erhalten (siehe **Eintrag 6** (ES: 5-SET), Tabelle **10**, Werte wurden mit Hilfe der Marcus-Theorie berechnet). Es wurden hier Werte von ca. 65 kcal/mol bis ca. 93 kcal/mol für die unterschiedlichen *para*-Verbindungen erhalten. Es konnte allerdings ausgehend vom HBT **27** ein niedriger PECT berechnet werden, der zum Radikalpaar **52-53** führt (Tabelle **10**, **Eintrag 5**, ES: 5-PCET). Hier wurden Werte von ca. 7 kcal/mol bis ca. 16 kcal/mol erhalten für alle *para*-Verbindungen (**Eintrag 5**, Tabelle **10**). Das somit entstandene Radikalpaar **52-53** müsste allerdings protoniert werden, um die richtige Spindichteverteilung zu erhalten, die benötigt wird, um die C-C-Bindung zu knüpfen und das Produkt Benzoin **20** zu erhalten (für die Spindichteverteilung siehe Kapitel **5.6**). Das gebildete Radikalpaar **52-53** könnte allerdings auch einen fast Barriere freien PCET-Schritt durchlaufen (z.B. *p*-H: 0.4 kcal/mol, siehe Tabelle **10**, **Eintrag 7** (ES: 6-PCET) und Abbildung **48**, radikalische Schritte) und das Breslowintermediat **28** bilden.

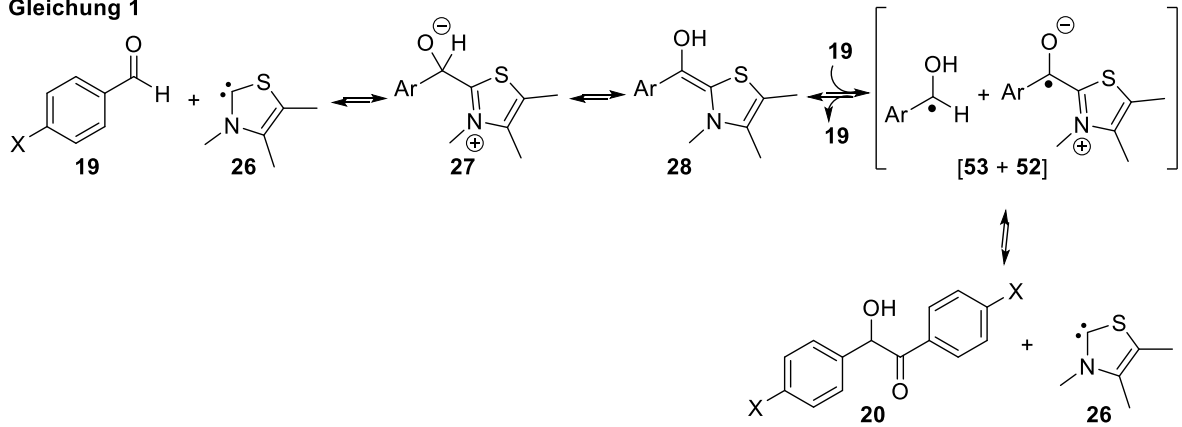
Zusammenfassend kann also gesagt werden, dass in protischen polaren Lösemitteln die Protonierung von HBT **27** zu HBT⁺ **27-pro** schneller abläuft als der PCET. Da HBT⁺ **27-pro**, wie schon in Kapitel **5.10** erwähnt, besitzt HBT⁺ **27-pro** viel höhere BDEs im Vergleich zum HBT **27**. Also ist in protisch polaren Lösemitteln das Breslowintermediat **28** der einzige Vorläufer für die Radikalbildung. In aprotischen Lösemitteln sieht das Ganze dann anders aus und HBT **27** wäre der mögliche Vorläufer für das Radikalpaar **52-53**.

5.15: Kinetik der *para*-Verbindungen^[41a]

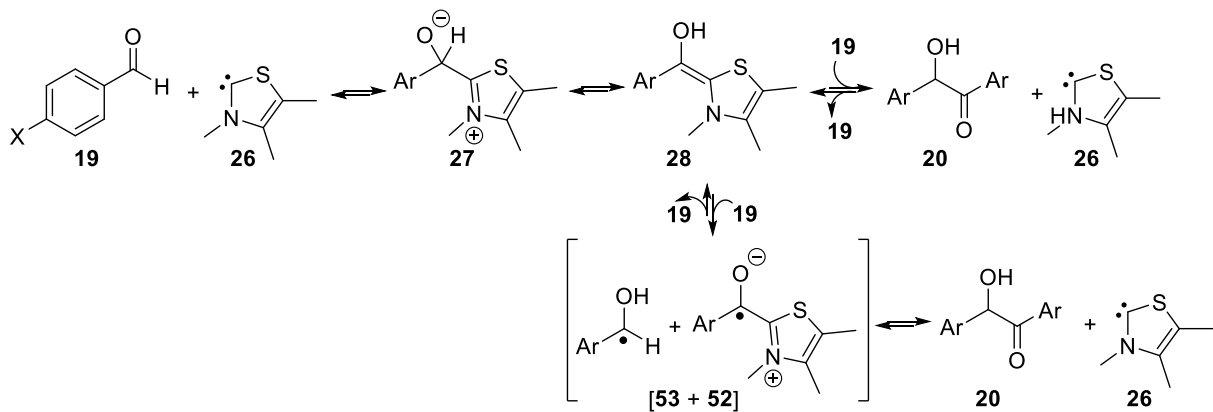
Zum Schluss musste überprüft werden, welche Rolle die radikalischen Intermediate **52-53** im Mechanismus der Benzoinkondensation einnehmen würden. Es wurde der Frage nachgegangen, ob sie signifikant dazu beitragen, dass sich das Produkt Benzoin **20** aus ihnen bildet oder nicht. In den vorherigen Kapiteln wurden das HBT **27** und das Breslowintermediat **28** als potentielle Vorläufer für das Radikalpaar **52-53** benannt. Wenn sich das radikalische Intermediat aus dem HBT **27** bilden würde und dann daraus das Breslowintermediat **28** entsteht (siehe Abb. **49**), würde das bedeuten, dass das Radikalpaar **52-53** einen direkten Einfluss auf die Bildung des Breslowintermediats **28** haben würde, da eben dieses Intermediat aus dem Radikalpaar **52-53** gebildet werden würde. In der zweiten Möglichkeit zur Bildung des Radikalpaares **52-53** würde dieses aus dem Breslowintermediat **28** gebildet werden (in protischen LM) (siehe Abb. **49**). In diesem zweiten Fall kann die Frage, ob die radikalischen Intermediate **52-53** dazu beitragen, ob sich das Produkt Benzoin **20** aus ihnen bildet oder nicht, nicht so

einfach beantworten werden. Deswegen wurden hierfür kinetische Messungen von unterschiedlichen Benzoinkondensationen durchgeführt. Für diese Kinetik-Messungen wurden die Abnahme des Substrates (Aldehyd **19**, **19a-e**), die Zunahme des Produktes (Benzoin **20**, **20a-e**) und die Abnahme des Radikalsignals untersucht. Es wurden also Geschwindigkeitskonstanten per NMR- und ESR-Spektroskopie bestimmt. Dabei wurden die NMR-Kinetik-Messungen in deuteriertem Isopropanol (2-Propanol-*d8*) und die ESR-Kinetik-Messungen in Isopropanol (2-Propanol) durchgeführt. Die Reaktionen wurden unter Sauerstoffausschluss und bei Raumtemperatur durchgeführt. In der folgenden Abbildung **49** wurden drei mögliche Szenarien für die Bildung des Produktes Benzoin **20** über die radikalischen Intermediate **52-53** dargestellt.

Gleichung 1



Gleichung 2



Gleichung 3

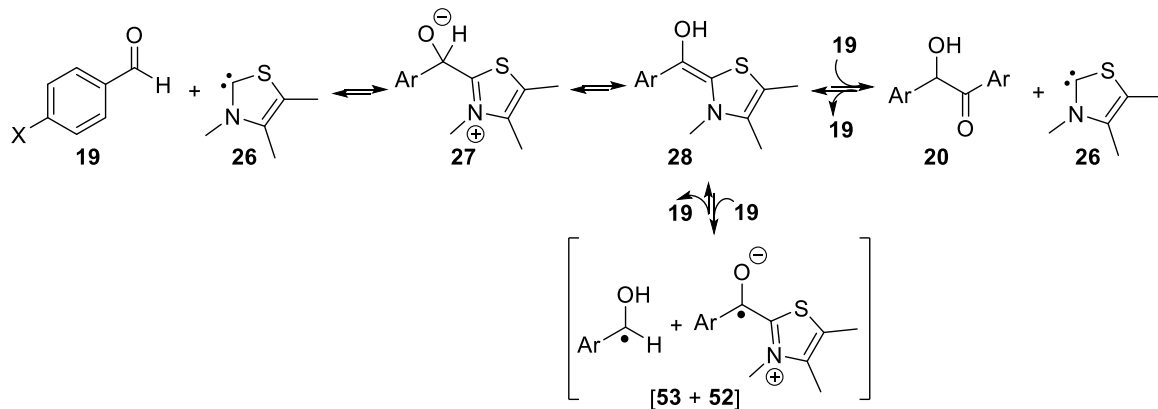


Abb. 49: Mögliche Szenarien, wie das Radikalpaar 52-53 an der Produktbildung teilnehmen konnte.

In allen aufgezeigten Gleichungen (**Gleichung 1-3**) bildete sich das Produkt Benzoin **20** aus zwei Molekülen Benzaldehyd **19** unter NHC-Katalyse. Die Frage ist nun: Inwiefern spielt das Radikal-Paar **52-53** eine Rolle bei der Bildung des Produktes **20**?

In Fall der **Gleichung 1** wäre das Radikal-Paar **52-53** an der Produktbildung direkt beteiligt, da es sich aus dem Breslowintermediat **28** bilden würde und somit zum Benzoin **20** weiterreagieren würde als direkter Vorläufer. In **Gleichung 2** würden der ionische und der radikalische Mechanismus nebeneinander herlaufen und beide das Produkt **20** bilden. Das Radikal-Paar **52-53** würde sich hier aus dem Breslowintermediat **28** bilden. Im dritten Fall (**Gleichung 3**) wäre das Radikal-Paar **52-53** nicht produktbildend, sondern würde als sogenannter „Resting-State“ verbleiben.

Mit Hilfe der experimentell durchgeführten ESR- und NMR-Kinetik Messungen der Benzoinkondensationen sollte nun ermittelt werden, welche der drei oben erwähnten Gleichungen in der NHC-katalysierten Benzoinkondensation zum Tragen kam. In der folgenden Tabelle **11** wurden die Ergebnisse der Kinetik-Messungen (ESR; NMR) aufgezeigt.

Tabelle 11: Darstellung der Geschwindigkeitskonstanten der durchgeführten NMR- und ESR-Kinetik Messungen von verschiedenen NHC-katalysierten Benzoinkondensationen mit unterschiedlich *para*-substituierten Benzaldehyden:

Eintrag	X	$k_{\text{Abnahme. Aldehyd}}$ [1/min]*	$k_{\text{Zunahme. Benzoin}}$ [1/min]*	$k_{\text{Abnahme. Radikal}}$ [1/min]*	$k_{\text{Abnahme. Radikal, korrigiert}}$ [1/min]	Umsatz zu Benzoin [%]	Radikalkonzentration [30 min]
1	<i>p</i> -Br	0.374 ± 0.019	0.198 ± 0.017	0.007 ± 0.002	0.413	89	2.17
2	<i>p</i> -Cl	0.101 ± 0.003	0.075 ± 0.003	0.022 ± 0.004	0.127	77	2.12
3	<i>p</i> -F	0.002 ± 0.004	0.022 ± 0.006	0.006 ± 0.003	0.032	45	0.79
4	<i>p</i> -H	0.046 ± 0.003	0.032 ± 0.004	0.042 ± 0.006	0.245	49	2.78
5	<i>p</i> -Me	0.021 ± 0.007	0.019 ± 0.004	0.027 ± 0.003	0.142	23	1.16
6	<i>p</i> -OMe	0.018 ± 0.479	0.015 ± 0.002	0.050 ± 0.004	0.292	9	1.48

*zwei unabhängig voneinander durchgeführte Experimente

In der Tabelle **11** wurden die ermittelten Geschwindigkeitskonstanten der NMR- und ESR-Kinetik Messungen von verschiedenen NHC-katalysierten Benzoinkondensationen mit unterschiedlichen *para*-substituierten aromatischen Aldehyden **19**, **19a-e** dargestellt. In der dritten Spalte dieser Tabelle wurde die Geschwindigkeitskonstante der Abnahme des Aldehyds für alle mit *para*-substituierten aromatischen Aldehyden **19**, **19a-e** und dem Katalysator **25** dargestellt. In der vierten Spalte wurde die

Geschwindigkeitskonstante der Zunahme des Benzoin **20**, in der fünften Spalte die Geschwindigkeitskonstante der Abnahme des Radikals aufgezeigt. Die sechste Spalte dieser Tabelle **11** zeigt die korrigierten Werte für die Geschwindigkeitskonstante der Abnahme des Radikals. Für die Korrektur wurden die Geschwindigkeitskonstanten aus Spalte fünf mit dem KIE korrigiert (5.9)^[41]. Zum Schluss wurde die Umsetzung zu Benzoin **20** in Prozent nach 30 Minuten und die maximale Radikalkonzentration der verschiedenen gemessenen Radikale dargestellt.

Zur Überprüfung der oben gezeigten ersten Gleichung (Radikalpaar **52-53** ist ein direkter Vorläufer zur Bildung von Benzoin **20**) müssten zunächst einmal die ermittelten Geschwindigkeitskonstanten der Abnahme des Radikals (**Spalte 6**, Tabelle **11**) gleiche oder höhere Werte annehmen als die Geschwindigkeitskonstanten der Bildung/Zunahme von Benzoin **20** (**Spalte 4**, Tabelle **11**). Diese Aussage traf auf alle untersuchten Benzoinkondensationen zu (siehe **Spalte 4** und **6** Tabelle **11**). Dennoch zeigten sich große Unterschiede zwischen den einzelnen Substituenten (*p*-H, *p*-Me, *p*-OMe, *p*-F, *p*-Cl, *p*-Br). Es konnte kein einheitlicher Trend zwischen den Geschwindigkeitskonstanten (Abnahme Radikal, Zunahme Benzoin **20**) in Abhängigkeit von den Substituenten ermittelt werden. Diese Beobachtung führt damit also zum Schluss, dass die beobachteten Geschwindigkeitskonstanten für die Bildung von Benzoin **20** nicht komplett mit der unter **Gleichung 1** dargestellten Sequenz erklärt werden können. Durch Vergleichen der Radikalkonzentrationen (**Spalte 8**, Tabelle **11**) und der Umsetzung zu Benzoin nach 30 Minuten (**Spalte 7**, Tabelle **11**) muss die gleiche Schlussfolgerung wie eben beschrieben wurde, gezogen werden. Denn es ließ sich kein wirklicher Zusammenhang erkennen. Denn, wenn die **Gleichung 1** für den Benzoinkondensations-Mechanismus korrekt wäre, müssten hohe Radikalkonzentrationen zu einem hohen Umsatz von Benzoin **20** führen, was hier nicht der Fall war. Der einzige Trend, der sich hier erkennen ließ, bezieht sich auf die beiden unterschiedlichen Arten von Substituenten. Die Substituenten konnten in Elektronen-arme (*p*-F, *p*-Br, *p*-Cl)) und Elektronen-reiche (*p*-H, *p*-Me, *p*-OMe) Substituenten unterteilt werden. Beide Gruppen der *para*-substituierten Aldehyde folgten der gleichen Reaktivitäts-Reihenfolge. Das bedeutet hohe Radikalkonzentrationen führten zu einem hohen Umsatz von Benzoin **20**. Zum Beispiel für die Gruppe der Elektronen-armen Substituenten *p*-Br (89%) > *p*-Cl (77%) > *p*-F (45%). Für die Gruppe der Elektronen-reichen Substituenten sieht die Reaktivitätsreihenfolge wie folgt aus: *p*-H (49%) > *p*-Me (23%) > *p*-OMe (9%). Dadurch, dass es möglich ist die Substituenten in zwei Gruppen einzuteilen und dass kein wirklicher Zusammenhang zwischen allen Substituenten (siehe **Spalte 4** und **6**, Tabelle **11**) beobachtet werden konnte, konnte die erste Gleichung für die Beschreibung des Mechanismus der Benzoinkondensation ausgeschlossen werden. Diese Gleichung kann also nicht für alle Fälle im Mechanismus gültig sein. Denn wurden z.B. die gemessenen Radikalkonzentrationen und Umsetzungen zu Benzoin nach 30 Minuten für *p*-H und *p*-F verglichen, so fällt auf, dass die beiden Substituenten zwar fast die gleiche Umsetzung zu Benzoin nach 30 Minuten besitzen (*p*-H: 49%, *p*-F: 45%), aber unterschiedliche Radikalkonzentrationen aufzeigen (*p*-H: 2.78, *p*-F: 0.79). Die Radikalkonzentration von *p*-H ist fast 3.5-mal höher als die von *p*-

F. Diese Beobachtung ließ eher vermuten, dass **Gleichung 2** den Mechanismus der Benzoinkondensation am besten beschreibt, da in diesem Fall beide Reaktionswege (ionisch und radikalisch) parallel ablaufen und beide das Produkt Benzoin **20** bildeten.

In **Gleichung 3** wäre das Radikalpaar **52-53** nicht produktbildend, sondern bildet einen „Resting-State“. Diese Gleichung kann ausgeschlossen werden, da hohe Radikalkonzentrationen die Geschwindigkeitskonstanten der Bildung des Benzoin **20** beeinflussen müssten, sprich hohe Radikalkonzentrationen führen zu einem niedrigen Umsatz von Benzoin **20**. Diese Aussage traf nicht zu, da alle durchgeführten Benzoinkondensationen mit den unterschiedlichen Substituenten (*p*-H, *p*-Me, *p*-OMe, *p*-Br, *p*-F, *p*-Cl), die hohe Radikalkonzentrationen (**Spalte 8**, Tabelle **11**) aufwiesen, wie z.B. *p*-Br (2.17), ebenfalls einen hohen Umsatz zu Benzoin (**Spalte 7**, Tabelle **11**) nachweisen konnten, wie z.B. *p*-Br (89%).

5.16: NHC-katalysierte Benzoinkondensation mit *meta*- und *ortho*-substituierten Aldehyden

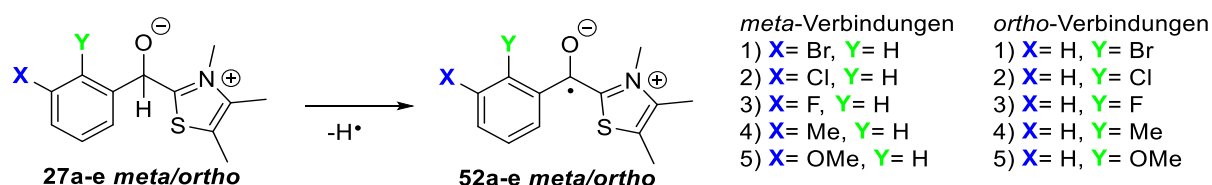
In den vorher gezeigten Kapiteln wurde dargestellt, dass bei NHC-katalysierten Benzoinkondensationen Radikale entstehen und diese sich unter bestimmten Voraussetzungen aus Verbindung **27** oder **28** bildeten. In diesen durchgeführten Benzoinkondensationen wurden bisher nur *para*-substituierte aromatische Aldehyde **19**, **19a-e** eingesetzt. In diesem Kapitel wurde die NHC-katalysierte Benzoinkondensation auf *meta*- und *ortho*-substituierte aromatische Aldehyde erweitert. Die Erweiterung erfolgte auf *ortho*- und *meta*-Verbindungen, da z.B. der Frage für die *ortho*-Verbindungen nachgegangen werden sollte, ob hier die sterische Hinderung der *ortho*-Substituenten auf die Benzoin- und Radikalbildung Auswirkungen hatte. Bei den *meta*-Verbindungen sollte herausgefunden werden, ob sich hier im Gegensatz zu den *para*- und *ortho*-Verbindungen die weniger vorhandene Konjugation bemerkbar machen würde, z.B. im Hinblick auf die Stabilisierung der Radikale. Denn die Stabilisierung durch die Konjugation ist bei *meta*-Verbindungen fast unmöglich und würde somit, wie eben erwähnt, vielleicht einen Effekt auf die Radikalstabilisierung haben. Außerdem wurde auch wieder der Frage nachgegangen, ob es möglich ist, dass sich Radikale überhaupt bildeten und wenn ja wie sie sich bildeten und was für einen Einfluss diese auf die Produktbildung also auf die Bildung des Benzoin **20** haben. Es sollte auch untersucht werden, ob die *meta*- und *ortho*-Position der verwendeten Aldehyde, einen Einfluss auf die erzeugten Radikale haben.

5.17: Computerchemische Studien zur NHC-katalysierten Benzoinkondensation mit *meta*- und *ortho*-substituierten aromatischen Aldehyden

Bevor es zu den experimentellen Untersuchungen der NHC-katalysierten Benzoinkondensation kam, wurden analog zu den Benzoinkondensationen mit *para*-substituierten aromatischen Aldehyden **19**,

19a-e die BDE- und RSE-Werte der *meta*- und *ortho*-Verbindungen computerchemisch berechnet. Es wurden sowohl die protonierten als auch die deprotonierten Verbindungen berechnet. Für die Berechnung der BDE und RSE Werte wurden verschiedene Methoden und Basissätze verwendet. Es wurden zunächst Werte mit B3LYP/6-311+G** in der Gasphase und anschließend mit M062X/6-311+G** im Lösungsmittel (PCM= 2-Propanol) berechnet. In der folgenden Tabelle **12** wurden die Ergebnisse dieser computerchemischen Rechnungen aufgezeigt.

Tabelle 12: BDE- und RSE-Werte der *meta*- und *ortho*-Verbindungen (deprotonierte und protonierte Ergebnisse wurden aufgezeigt):



Eintrag	Verbindung	deprotoniert		protoniert	
		BDE* [kcal/mol]	RSE** [kcal/mol]	BDE* [kcal/mol]	RSE** [kcal/mol]
1	<i>m</i> -Br	31.8 (39.6)	-62.9 (-60.9)	- (69.7)	- (-30.8)
2	<i>m</i> -Cl	31.9 (39.6)	-62.8 (-60.9)	62.5 (69.8)	-32.2 (-30.7)
3	<i>m</i> -F	31.7 (41.1)	-62.9 (-59.4)	66.2 (71.5)	-28.5 (-29.0)
4	<i>m</i> -Me	31.4 (39.9)	-63.3 (-60.6)	65.2 (70.0)	-29.5 (-30.5)
5	<i>m</i> -OMe	31.4 (41.5)	-63.3 (-58.9)	61.9 (68.3)	-32.8 (-32.3)
6	<i>o</i> -Br	30.4 (37.9)	-64.3 (-62.6)	65.1 (69.7)	-29.6 (-30.9)
7	<i>o</i> -Cl	30.9 (36.2)	-63.8 (-64.4)	65.1 (70.7)	-29.6 (-29.8)
8	<i>o</i> -F	31.7 (37.9)	-63.1 (-62.6)	63.4 (72.3)	-31.3 (-28.2)
9	<i>o</i> -Me	29.9 (36.9)	-64.8 (-63.7)	59.9 (65.9)	-34.9 (-34.6)
10	<i>o</i> -OMe	31.1 (40.9)	-63.6 (-59.6)	64.7 (57.6)	-30.1 (-42.9)

* Ergebnis außerhalb der Klammer: berechnet mit B3LYP/6-311+G** in der Gasphase, Ergebnis innerhalb der Klammer: berechnet mit M062X/6-311+G**, PCM= 2-Propanol; ** Ergebnis außerhalb der Klammer: berechnet mit B3LYP/6-311+G** in der Gasphase, RSE-Werte wurden im Vergleich zum Methylradikal angegeben; Ergebnis innerhalb der Klammer: berechnet mit M062X/6-311+G**, PCM= 2-Propanol.

Aus diesen erzielten Ergebnissen ließ sich auslesen, dass sich sowohl aus den *meta*- als auch den *ortho*-substituierten Verbindungen Radikale theoretisch in der deprotonierten Form erzeugen lassen, wenn es zwischen dem Carbonyl-C-Atom und dem H-Atom zu einem homolytischen Bindungsbruch kommen würde. Denn hier wurden z.B. mit B3LYP/6-311+G** in der Gasphase für die Bindungsdissoziationsenergie (BDE) Werte für die *meta*-Verbindungen von 31.4 kcal/mol (*m*-Me, *m*-OMe) bis 31.9 kcal/mol (*m*-Cl) und 29.9 kcal/mol (*o*-Me) bis 31.7 kcal/mol (*o*-F) für die *ortho*-

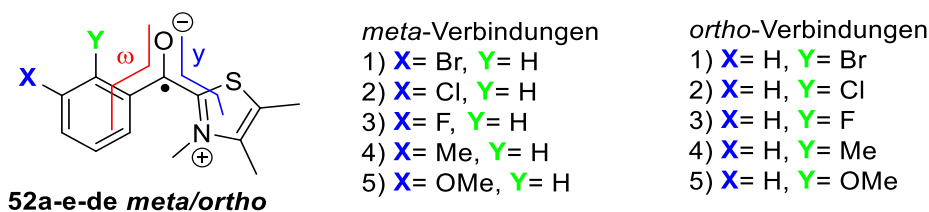
substituierten Verbindungen erhalten. Entsprechend wurden für die BDE, welche mit M062X/6-311+G**//PCM= 2-Propanol berechnet worden sind, niedrige Werte computerchemisch berechnet (BDE: *meta*, deprotoniert: Werte lagen zwischen 39.6 kcal/mol (*m*-Cl, *m*-Br) bis 41.5 kcal/mol (*m*-OMe); BDE: *ortho*, deprotoniert: Werte lagen zwischen 36.2 kcal/mol (*o*-Cl) bis 40.9 kcal (*o*-OMe)). Auch die berechneten Radikalstabilisierungsenergien (RSE) der *meta*- und *ortho*-Verbindungen waren sowohl für B3LYP/6-311+G** in der Gasphase als auch für M062X/6-311+G** im PC-Modell so im Rahmen, dass es computerchemisch möglich sein könnte, dass sich Radikale während der Benzoinkondensation mit *meta*- und *ortho*-Verbindungen, welche allerdings deprotoniert vorliegen müssten, bilden könnten. Das bedeutet, dass die berechneten RSE-Werte für die *meta*-Verbindungen zwischen -62.8 kcal/mol (*m*-Cl) und -63.3 kcal/mol (*m*-Me) für B3LYP/6-311+G** in der Gasphase bei den deprotonierten Verbindungen lagen und für M062X/6-311+G** im PC-Modell zwischen -58.9 kcal/mol (*m*-OMe) und -60.9 kcal/mol (*m*-Br, *m*-Cl). Auch für die deprotonierten *ortho*-Verbindungen wurden niedrige RSE berechnet (B3LYP: -63.1 kcal/mol (*o*-F) bis -64.8 kcal/mol (*o*-Me); M062X: -59.6 kcal/mol (*o*-OMe) bis -64.4 kcal/mol (*o*-Cl)). Zusammenfassend konnte nun gesagt werden, dass diese erhaltenden thermodynamischen Daten aus den deprotonierten *meta*- und *ortho*-Verbindungen darauf schließen lassen, dass sich aus ihnen Radikale bilden könnten. Im Gegensatz hierzu waren die computerchemisch berechneten Werte für die protonierten *meta*- und *ortho*-Verbindungen deutlich höher. Es wurden sowohl bei den *meta*- als auch den *ortho*-Verbindungen um ca. 30 kcal/mol höhere Werte für die BDE und RSE erhalten (siehe **5.** und **6. Spalte** Tabelle **12**). Das bedeutete, dass es unwahrscheinlich ist, dass sich radikalische Intermediate während der NHC-katalysierten Benzoinkondensation aus den protonierten Verbindungen bilden könnten.

Wurden diese Ergebnisse nun mit den in Kapitel **5.3** erzielten Ergebnissen für die *para*-substituierten Verbindungen verglichen, so war zu erkennen, dass sich die Ergebnisse, für die *meta*- und *ortho*-Verbindungen analog, den der *para*-Verbindungen verhielten. Das bedeutete, dass die berechneten thermodynamischen Daten (BDE, RSE) für den homolytischen Bindungsbruch zwischen dem Carbonyl-C-Atom und dem H-Atom sowohl für *para*- als auch *meta*- und *ortho*-Verbindungen darauf schließen ließen, dass sich Radikale theoretisch aus den deprotonierten und nicht den protonierten Verbindungen erzielen ließen. Es sollte ja auch noch der Frage nachgegangen werden, ob die weniger vorhandene Konjugation bei den *meta*-Verbindungen, sich bei diesen Verbindungen auf die Radikalstabilisierung auswirkte. Beim Vergleich, der *meta*- *para*- und *ortho*-Verbindungen ließ sich kein wirklicher Unterschied zwischen den Radikalstabilisierungen erkennen.

5.18: NHC-katalysierte Benzoinkondensation – Stabilität der Radikale: Planarität des heterozyklischen Ringes des Katalysators 25 und die dazugehörigen Diederwinkel der *meta*- und *ortho*-substituierten Verbindungen

Es wurden, analog zu den *para*-Verbindungen, für die *ortho*- und *meta*-Verbindungen ebenfalls die mesomeren Effekte im heterozyklischen Ring des Adduktes **52a-e meta/ortho** betrachtet, da diese Effekte auch zur Stabilisierung der möglich gebildeten Radikale beitragen können. Hierfür wurde die Planarität des heterozyklischen Rings (Planarität des π -Systems, korrekte Konformation, damit das formalige Carbonyl-C-Atom gut mit dem Heterozyklus überlappt) genauer untersucht. Es wurden Diederwinkel für alle radikalischen Verbindungen der *meta*- und *ortho*-Addukte **52a-e meta/ortho** bestimmt. Dafür wurden die Verbindungen **52a-e meta/ortho** auf (u)B3LYP/6-31G* in der Gasphase optimiert und mit Hilfe von Gabedit^[67] visualisiert. Aus diesen optimierten Strukturen wurden die Diederwinkel ω und γ ausgelesen. Die erhaltenden Diederwinkel wurden in Tabelle 13 zusammengefasst.

Tabelle 13: Diederwinkel der radikalischen Intermediate aus den verschiedenen Addukten der *meta*- und *ortho*-substituierten aromatischen Aldehyde **19a-e meta/ortho** und 3,4,5-Trimethylthiazolium Iodid **25**:



Eintrag	Verbindung	Diederwinkel* ω [°]	Diederwinkel* γ [°]
1	<i>m</i> -Br	-143.3	-163.1
2	<i>m</i> -Cl	-142.5	-163.1
3	<i>m</i> -F	-143.1	-163.3
4	<i>m</i> -Me	-141.4	-163.2
5	<i>m</i> -OMe	-141.2	-162.8
6	<i>o</i> -Br	-111.5	-169.8
7	<i>o</i> -Cl	-108.2	-170.2
8	<i>o</i> -F	-130.3	-164.4
9	<i>o</i> -Me	-122.2	-170.0
10	<i>o</i> -OMe	-121.8	-166.8

*Die Diederwinkel wurden mit Hilfe von optimierten Strukturen in Gabedit^[67] bestimmt. Die verwendeten Strukturen wurden auf (u)B3LYP/6-31G**/Gasphase optimiert.

Die Diederwinkel wurden zwischen dem Sauerstoffatom der Carbonylgruppe und dem aromatischen Ring des Aldehyds **19a-e meta/ortho** (ω) und zwischen dem Carbonylsauerstoff und dem heterozyklischen Ring des Katalysators **25** (γ) ausgelesen. Es konnte für alle *ortho*- und *meta*-Verbindungen **52a-e-de ortho/meta** eine Planarität im heterozyklischen Ring, wie bereits bei den *para*-Verbindungen, festgestellt werden (siehe Tabelle **13**, **Spalte 4**: Diederwinkel (γ)). Aufgrund dieser beobachteten Planarität würde es im Falle einer Bildung von radikalischen Intermediaten in der NHC-katalysierten Benzoinkondensation mit *ortho*- und *meta*-Verbindungen möglich sein, dass diese Radikale stabilisiert werden.

5.19: NHC-katalysierte Benzoinkondensation: ESR-Messungen unterschiedlicher Benzoinkondensationen mit meta- und ortho-substituierten aromatischen Aldehyden und Spindichten der Radikalischen Intermediate

Nach den in den vorherigen Kapiteln **5.18** und **5.17** erzielten computerchemisch berechneten Ergebnissen, dass es theoretisch möglich sein könnte, dass sich radikalische Intermediate in der NHC-katalysierten Benzoinkondensation mit den *meta*- und *ortho*-substituierten aromatischen Aldehyden **19a-e meta/ortho** bilden könnten, wurden Experimente durchgeführt. Es wurden NHC-katalysierte Benzoinkondensationen mit den unterschiedlichen *meta*- und *ortho*-substituierten aromatischen Aldehyden **19a-e meta/ortho** durchgeführt. Es wurden die Standardbedingungen angewendet. Das bedeutete die Reaktionen wurden unter Sauerstoffausschluss und mit folgenden Äquivalenten der eingesetzten Stoffe durchgeführt: 0.1 Äq. des Katalysators 3,4,5-Trimethylthiazolium Iodid **25** und 0.1 Äq. der Base KOH in abs. ^tPrOH. Die Reaktionslösung war 0.4 M bezogen auf den Einsatz des *meta*- oder *ortho*-substituierten aromatischen Aldehyds **19a-e meta/ortho**. Alle durchgeführten NHC-katalysierten Benzoinkondensationen mit den *meta*- und *ortho*-substituierten Aldehyden **19a-e meta/ortho** wurden ESR -spektroskopisch verfolgt. In Tabelle **14** wurden die erzielten Ergebnisse dieser Reaktionen aufgeführt.

Tabelle 14: Ergebnisse der ESR-spektroskopischen Verfolgung der Thiazolium Salz **25** katalysierten Benzoinkondensationen mit unterschiedlichen *meta*- und *ortho*-substituierten aromatischen Aldehyden **19a-e meta/ortho** unter Standardbedingungen (0.4 M bezogen auf den Aldehyd **19a-e meta/ortho**, 0.1 Äq. Katalysator **25**, 0.1 Äq. KOH, abs. ⁱPrOH, sauerstofffrei):

Eintrag	RCHO [0.4 M]	Katalysator [Äq.]	KOH [Äq.]	LM*	ESR-Signal	Umsetzung zu Benzoin
1	<i>m</i> -Br	0.1	0.1	abs. ⁱ PrOH	ja	ja
2	<i>m</i> -Cl	0.1	0.1	abs. ⁱ PrOH	ja	ja
3	<i>m</i> -F	0.1	0.1	abs. ⁱ PrOH	ja	ja
4	<i>m</i> -Me	0.1	0.1	abs. ⁱ PrOH	ja	ja
5	<i>m</i> -OMe	0.1	0.1	abs. ⁱ PrOH	ja	ja
6	<i>o</i> -Br	0.1	0.1	abs. ⁱ PrOH	ja	ja
7	<i>o</i> -Cl	0.1	0.1	abs. ⁱ PrOH	ja	ja
8	<i>o</i> -F	0.1	0.1	abs. ⁱ PrOH	ja	ja
9	<i>o</i> -Me	0.1	0.1	abs. ⁱ PrOH	ja	ja
10	<i>o</i> -OMe	0.1	0.1	abs. ⁱ PrOH	ja	ja

*LM und Aldehyde wurden vom Sauerstoff befreit (freeze-pump-thaw-Methode, 3x)

Aus dieser Tabelle **14** war nun zu erkennen, dass es in allen durchgeführten *meta*- und *ortho*-Benzoinkondensationen möglich war Radikale per CW-ESR zu detektieren. In allen Reaktionen konnte ebenfalls eine Umsetzung zu Benzoin **20a-e meta/ortho** beobachtet werden.

Die aufgenommenen ESR-Spektren der, mit verschiedenen *meta*- und *ortho*-substituierten aromatischen Aldehyden **19a-e meta/ortho**, durchgeführten Benzoinkondensationen wurden in der folgenden Abbildung **50** dargestellt.

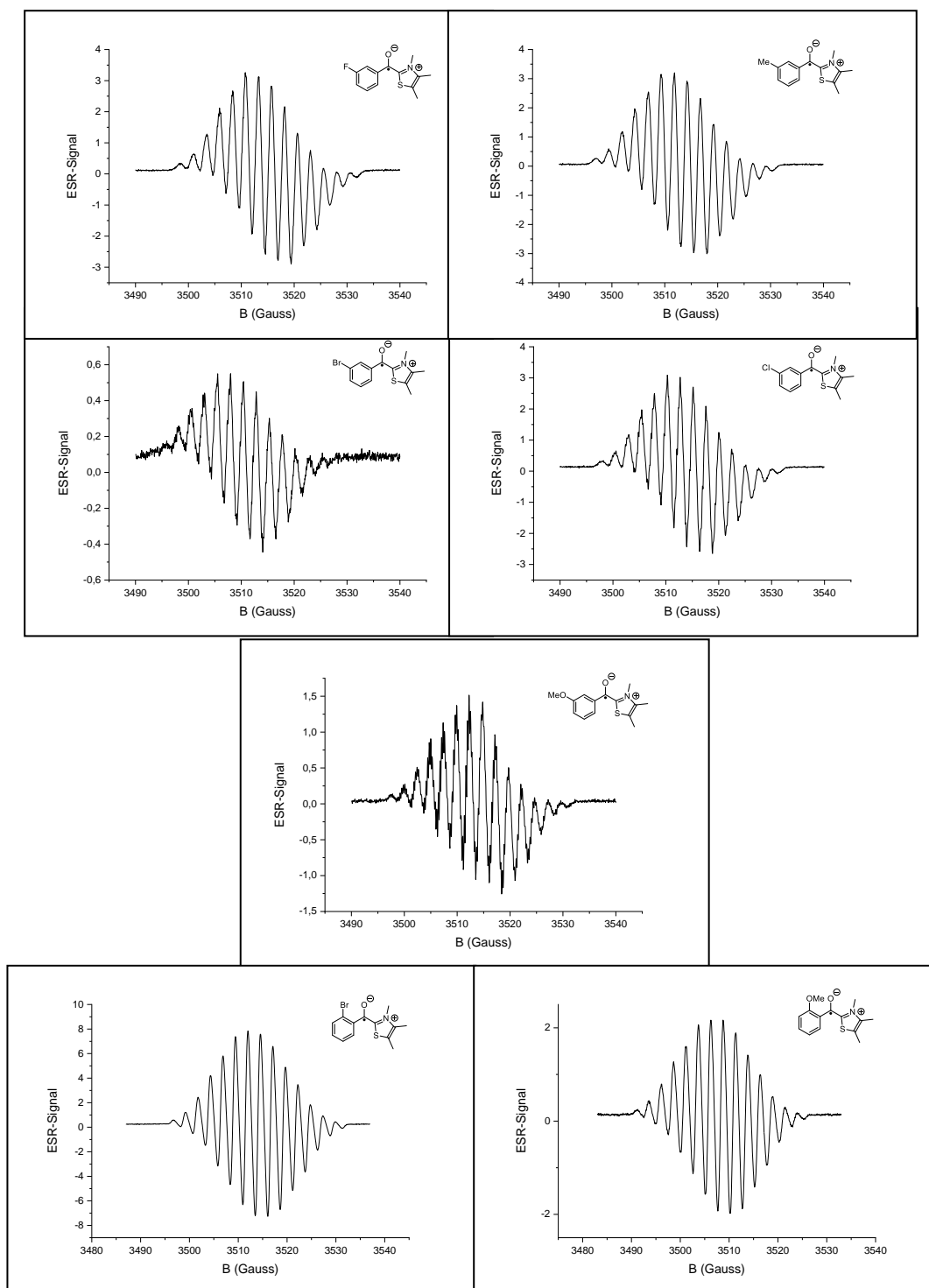


Abb. 50: Darstellung der verschiedenen, aus NHC-katalysierten Benzoinkondensationen, aufgenommenen ESR-Spektren der unterschiedlichen *meta*- und *ortho*-substituierten aromatischen Aldehyde **19a-e meta/ortho**. Die Benzoinkondensationen wurden unter Standardbedingungen durchgeführt (0.4 M bezogen auf Aldehyd **19a-e meta/ortho**, 0.1 Äq. KOH, 0.1 Äq. Katalysator **25**, abs. ^tPrOH, sauerstofffrei).

Alle aufgenommenen ESR-Signale sowohl für die *meta*- als auch die *ortho*-Verbindungen bestanden, wie schon die ESR-Signale der *para*-Verbindungen, aus einem identischen Aufspaltungsmuster,

welches aus 14 Linien bestand. Das fast identische Aussehen des Aufspaltungsmusters wurde für die *para*-Verbindungen mit Hilfe der Computerchemie erklärt. Deswegen wurde hier ebenfalls wieder die Computerchemie angewendet. Es wurden zunächst die Spindichten der eingesetzten *meta*- und *ortho*-substituierten Verbindungen aufgezeigt und anschließend wurden die ESR-Spektren computerchemisch berechnet. Die Spindichten der unterschiedlichen Verbindungen (*meta*, *ortho*) wurden analog der *para*-Verbindungen berechnet (**Kapitel 5.6**). Es wurden also als erstes die verschiedenen *meta*- und *ortho*-Verbindungen (Addukt aus *meta*- oder *ortho*-substituierten aromatischen Aldehyd **19a-e meta/ortho** und Katalysator **25**) auf B3LYP/6-31G* in der Gasphase optimiert. Auf diese optimierten Strukturen wurde im Anschluss eine Frequenzanalyse und daran eine Populationsanalyse durchgeführt. Die Populationsanalyse war notwendig, um die Spindichte-Verteilung im radikalischen Addukt (*meta*- oder *ortho*-substituierter Aldehyd **19a-e meta/ortho**, Katalysator **25**) darzustellen. Die Visualisierung der Spindichten erfolgte mit Gabedit^[67]. In Abbildung **51** wurden nur die Spindichten der Addukte von *m*-Br, *m*-OMe, *o*-Br und *o*-OMe sowohl in der protonierten als auch in der deprotonierten Form dargestellt.

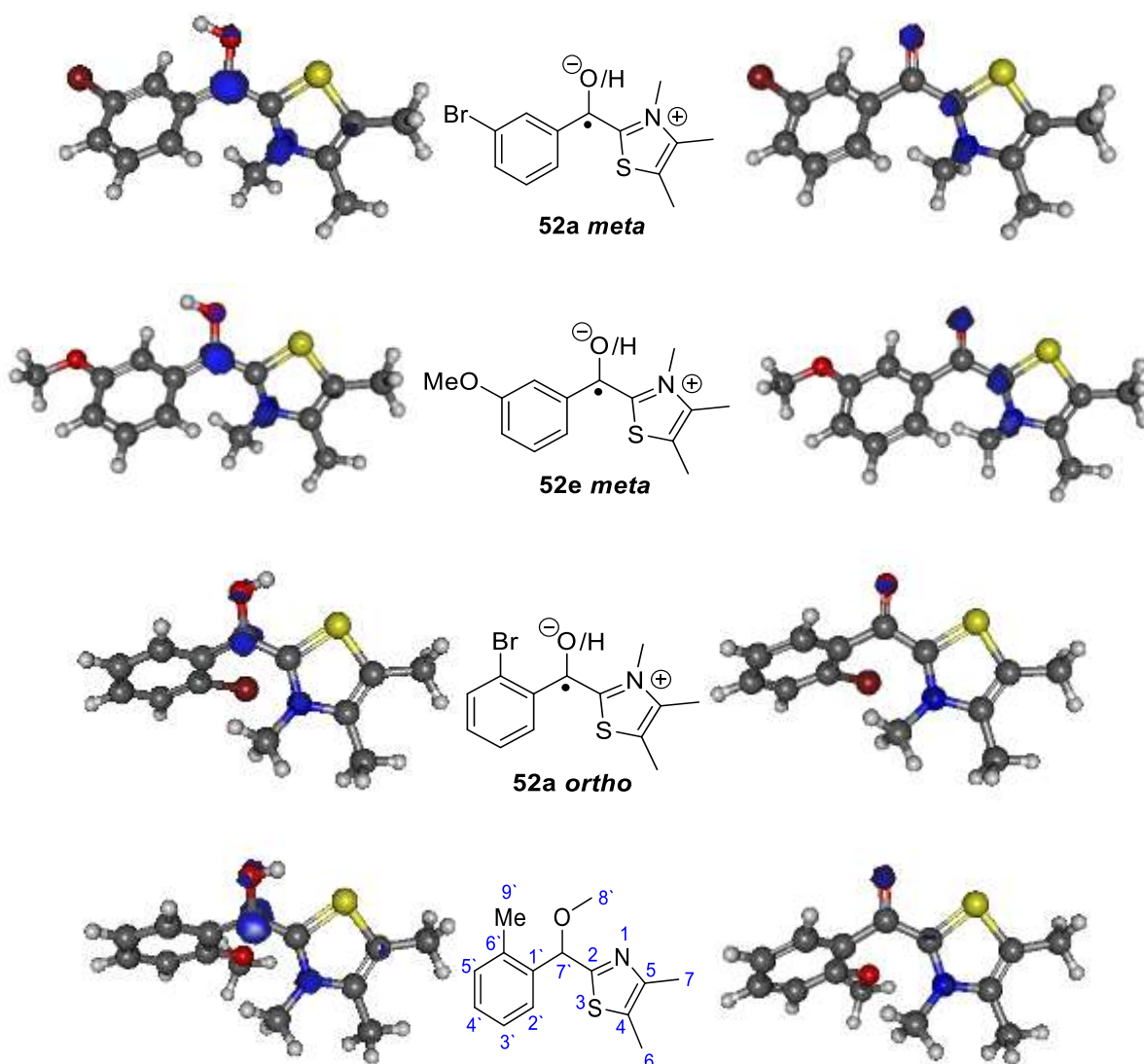


Abb. 51: Darstellung der Spindichten der unterschiedlichen *meta*- und *ortho*-substituierten aromatischen radikalischen Intermediate **52a-e meta/ortho** in der protonierten und deprotonierten Form aus der NHC-katalysierten Benzoinkondensation. Spindichten wurden mit Hilfe von Populationsanalysen auf B3LYP/6-31+G* in der Gasphase berechnet. Zur Visualisierung dieser Rechnungen wurde Gabedit^[67] verwendet. Blaue Markierung zeigt die Spindichten an.

In der obigen Abbildung **51** war also zu erkennen, dass in allen berechneten radikalischen Addukten **52a-e meta/ortho** aus dem Katalysator **25** und dem dazugehörigem *meta*- oder *ortho*-substituiertem aromatischem Aldehyd **19a-e meta/ortho** die Spindichte-Verteilung nicht im aromatischen Ring sondern nur im *N*-heterozyklischen Ring, sowohl in der protonierten als auch der deprotonierten Verbindung anzutreffen war. Für den protonierten Fall der Addukte **52a-e meta/ortho** befand sich die Spindichte vor allem am *N*-Atom, am Carbonyl-C-Atom und am Sauerstoffatom der OH-Gruppe. Für den deprotonierten Fall befand sich die Spindichte am *N*-Atom des *N*-heterozyklischen Rings und am Sauerstoffatom der Carbonylgruppe. Dieses Ergebnis deckt sich mit der in **Kapitel 5.6** dargestellten Spindichteverteilung der *para*-Verbindungen. Dort war die Spindichte ebenfalls nicht im aromatischen Teil der Addukte **52a-e meta/ortho** anzutreffen. Das bedeutet also auch gleichzeitig, dass die

Argumentation für die *para*-Verbindungen zur Begründung der fast identisch aussehenden ESR-Signale der unterschiedlich substituierten Verbindungen auch hier genutzt werden kann. Denn aufgrund dieser erhaltenden Spindichte-Verteilungen, die nur im *N*-heterozyklischen Ring anzutreffen war, kann wieder erklärt werden, warum alle unterschiedlichen *meta*-, *ortho*- und auch *para*-substituierten aromatischen Aldehyde **19a-e meta/ortho/para**, ESR-Signale mit fast identischen Aufspaltungen (14 Linien) aufweisen.

In Kapitel **5.8** wurde anschließend an die Spindichte-Verteilung der *para*-substituierten Verbindungen überprüft, ob die berechneten radikalischen Addukte **52a-e meta/ortho** in der Spindichte-Verteilung auch wirklich die radikalischen Intermediate waren, die in den Experimenten detektiert worden sind. Zur Überprüfung dieser Aussage wurden ESR-Spektren eben dieser Verbindungen computerchemisch berechnet und mit den experimentellen Daten (ESR-Spektrum) verglichen. Für die *para*-Verbindungen konnte gesagt werden, dass die berechneten radikalischen Intermediate auch wirklich die radikalischen Verbindungen waren, die per ESR mit den verschiedenen *para*-substituierten Aldehyden **19, 19a-e** in experimentell durchgeführten Benzoinkondensationen detektiert worden sind. Deswegen wurde hier ebenfalls überprüft, ob es sich bei den untersuchten radikalischen Addukten **52a-e meta/ortho** (Spindichte, *meta*, *ortho*), um die im Experiment detektierten handelte. Hierzu wurden ESR-Spektren oder besser gesagt, die Fermi-Kopplungskonstanten der radikalischen Addukte **52a-e meta/ortho** computerchemisch berechnet und mit den experimentellen Daten verglichen. Die Rechnungen wurden mit uB3LYP/EPR-III für C, H, N, O und uB3LYP/6-31G* für S in der Gasphase durchgeführt. Die experimentellen Daten wurden anschließend auf Grundlage der berechneten Werte (Fermi-Kopplungskonstanten) gefittet.

In **Tabelle 15** wurden die experimentellen und computerchemischen Daten für das radikalische Addukt **52a meta** aus Katalysator **25** und *m*-Br-Benzaldehyd **19a meta** dargestellt. In **Abbildung 52** wurde das experimentelle und das simulierte ESR-Spektrum für *m*-Br-Addukt **52a meta** aufgezeigt. Alle anderen Werte und Abbildungen der experimentellen und simulierten ESR-Spektren für die anderen *meta*- und *ortho*-substituierten radikalischen Addukte **52a-e meta/ortho** wurden im Computerchemischen Teil dargestellt (Kapitel **11**).

Tabelle 15: Experimentelle und gefittete ESR-Daten der Benzoinkondensation aus *m*-Br-PhCHO **19a meta** und Katalysator X in *t*-PrOH (0.4 M bezogen auf **19a meta**, 0.1 Äq. KOH, 0.1 Äq. Katalysator **25**, O₂-frei).

Eintrag	Experimentelle Daten			Computerchemische Daten*		
	hfcs [gauss]	Spin	Anzahl der Kerne	hfcs [gauss]	Spin	Nummer
1	4.89	0.5	3	2.15	1.0	1
2	2.52	1.5	1	0.84	1.5	1
3	2.49	0.5	3	0.35	0.5	3
4	2.39	1	1	2.38	0.5	3
5	0.39	0.5	3	5.15	0.5	3

*berechnet mit EPRIII in der Gasphase; die experimentellen Daten wurden anschließend auf Grundlage der berechneten Werte mit Hilfe des Programms WinSim^[68] gefittet. Hier wurden die berechneten Werte für *pH* verwendet. Computerchemische Daten stammen aus der Ausgabe von WinSim.

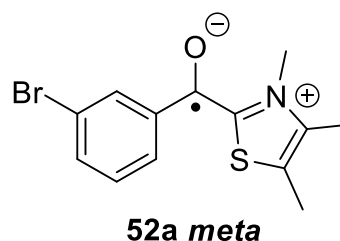
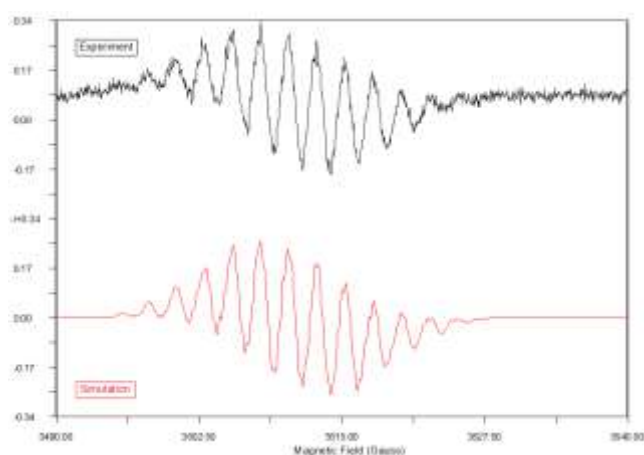


Abb. 52: Darstellung des experimentell aufgenommenen ESR-Spektrums (schwarz) und des gefitteten ESR-Spektrums (rot) Es wurde ein $R^2=0.96$ erhalten.

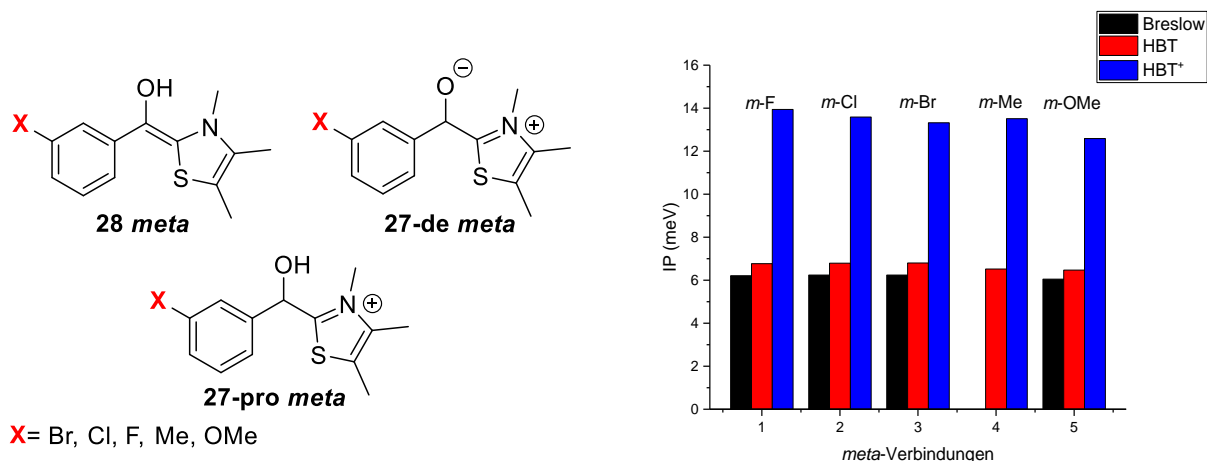
Aufgrund dessen, dass sich das experimentell aufgenommene ESR-Spektrum der Benzoinkondensation aus *m*-Br-Benzaldehyd **19a meta** und Katalysator **25** mit einem $R^2=0.96$ fitten ließ, konnte davon ausgegangen werden, dass es sich bei dem detektierten Radikal um das in Abbildung **52** dargestellte Addukt **52a meta** handelte. Alle hier nicht gezeigten Vergleiche der anderen *meta*- und *ortho*-substituierten Verbindungen **52a-e meta/ortho** zwischen den experimentellen Daten und den computerchemisch berechneten Daten wiesen ebenfalls gute Fits auf. Deswegen konnte gesagt werden, dass es sich bei den detektierten ESR-Signalen der *meta*- und *ortho*-Verbindungen **52a-e meta/ortho**, auch um das postulierte Radikal handelte. Was wiederum auch bedeutet, dass man sagen kann, dass alle *para*-, *meta*- und *ortho*-substituierten aromatischen Aldehyde in der NHC-katalysierten Benzoinkondensation über das postulierte Radikal **52-53** laufen.

5.20: Berechnung des Ionisierungspotentials (IP) *meta*- und *ortho*-Verbindungen

Die Ionisierungspotentiale (IP) der *meta*- und *ortho*-Verbindungen wurden analog zu denen der *para*-Verbindungen computerchemisch berechnet. Es wurden ebenfalls zwei verschiedene Methoden angewandt, um die IP zu berechnen: Koopmans-Theorem^[71] und die SCF-Energie^[72] (hier: Enthalpie). Die IP wurden aus den optimierten Strukturen der Ausgangsverbindungen und den optimierten Strukturen der korrespondierten oxidierten Spezies bestimmt. Für das IP, welches aus Koopmans-Theorem ermittelt wurde, wurden ebenfalls, wie bei den *para*-Verbindungen, die energetische Lücke zwischen dem HOMO und LUMO bestimmt. In der folgenden Tabelle **16** wurden zunächst die Ergebnisse für die *meta*-Verbindungen dargestellt. Die Ergebnisse der *ortho*-Verbindungen wurden im Anschluss an die Ergebnisse der *meta*-Verbindungen aufgezeigt.

In Tabelle **16** wurden die IP für die verschiedenen *meta*-substituierten Breslowintermediate **28a-e meta**, die unterschiedlichen HBTs **27a-e meta** und die IP der HBT⁺ **27a-e-pro meta** aufgezeigt. Aus diesen berechneten IP lassen sich ähnliche Folgerungen schließen, wie bei den *para*-substituierten Verbindungen.

Tabelle 16: Darstellung Ionisierungspotentiale der *meta*-substituierten Verbindungen der Breslowintermediate **28a-e meta**, HBTs **27a-e meta** und HBT⁺ **27a-e-pro meta**. Alle IP-Werte wurden nach Koopmans-Theorem bestimmt.

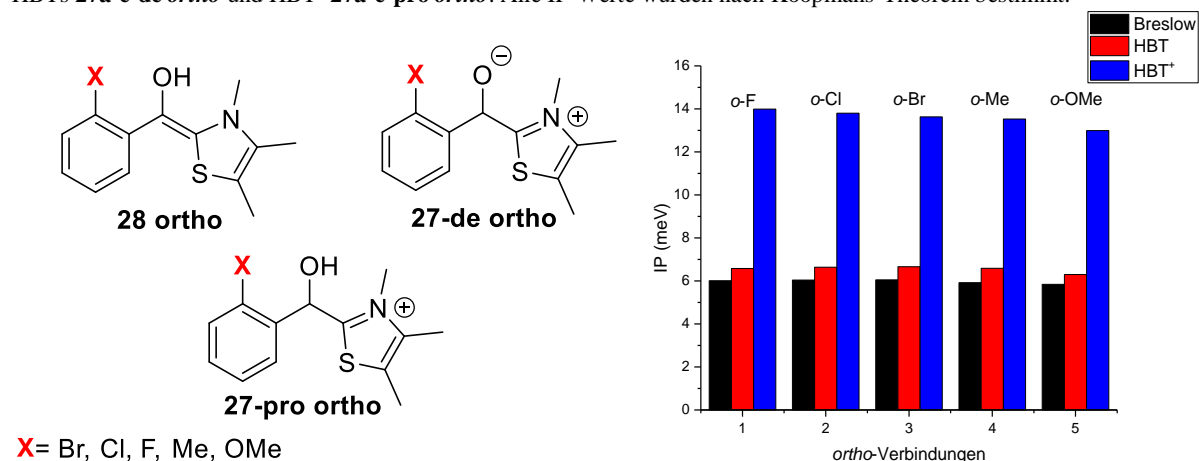


Eintrag	Verbindung	IP		
		IP (28a-e meta)* [eV]	IP (27a-e-de meta)* [eV]	IP (27a-e-pro meta) +* [eV]
1	<i>m</i> -F	6.21	6.77	13.94
2	<i>m</i> -Cl	6.24	6.79	13.59
3	<i>m</i> -Br	6.24	6.80	13.32
4	<i>m</i> -Me	-	6.52	13.51
5	<i>m</i> -OMe	6.05	6.47	12.59

In der Tabelle 16 war zu erkennen, dass sich ein Durchschnitt-IP vom Breslowintermediat **28 meta** der verschiedenen *meta*-substituierten Verbindungen von 6.19 eV ergibt. Das IP für *m*-Me-Breslowintermediat **28d meta** konnte nicht berechnet werden, da die Struktur computerchemisch nicht optimiert werden konnte. Für die HBT-Verbindung **27-de meta** der *meta*-Verbindungen ergibt sich ein Durchschnittswert von 6.67 eV. Für die IP der HBT⁺ Verbindungen **27-pro meta** der *meta*-substituierten Verbindungen ergab sich ähnlich, wie bei den *para*-Verbindungen ein ca. doppelt so hohes IP wie bei HBT **27-de meta** und Breslowintermediat **28 meta**. Für die HBT⁺-Verbindungen **27-pro meta** wurde ein Durchschnittswert von 13.39 eV als IP bestimmt. Diese Ergebnisse lassen somit auch wieder darauf schließen, wie bei den *para*-Verbindungen, dass sich das postulierte *meta*-substituierte-Radikalpaar **52-53 meta** eher aus den unterschiedlich *meta*-substituierten-Breslowintermediaten **28 meta** und den *meta*-substituierten-HBT **27-de meta** bilden lässt als aus dem *meta*-substituierten-HBT⁺ **27-pro meta**.

Für die *ortho*-Verbindungen wurden, wie oben bereits erwähnt, ebenfalls IP nach Koopmans-Theorem berechnet. Diese Ergebnisse wurden in Tabelle 17 zusammengefasst.

Tabelle 17: Darstellung Ionisierungspotentiale der *ortho*-substituierten Verbindungen der Breslowintermediate **28a-e ortho**, HBTs **27a-e-de ortho** und HBT⁺ **27a-e-pro ortho**. Alle IP-Werte wurden nach Koopmans-Theorem bestimmt.



Eintrag	Verbindung	IP		
		IP (28a-e ortho)* [eV]	IP (27a-e-de ortho)* [eV]	IP (27a-e-pro ortho) ⁺ * [eV]
1	<i>o</i> -F	6.01	6.58	13.99
2	<i>o</i> -Cl	6.04	6.64	13.80
3	<i>o</i> -Br	6.05	6.66	13.63
4	<i>o</i> -Me	5.92	6.59	13.53
5	<i>o</i> -OMe	5.84	6.30	12.99

Die erhaltenen Ergebnisse für die *ortho*-Verbindungen lieferten das gleiche Ergebnis, wie schon zuvor bei den *para*- und *meta*-Verbindungen berechneten Ionisierungspotentialen. Für die Ionisierungspotentiale der Breslowintermediate **28a-e** *ortho* wurden Werte zwischen 5.92 eV und 6.05 eV, für die der HBTs **27a-e-de** *ortho*, Werte zwischen 6.30 eV und 6.66 eV und für die HBT⁺ **27a-e-pro** *ortho* wurden Werte zwischen 12.99 eV und 13.99 eV berechnet. Das bedeutet, dass auch hier die radikalischen Intermediate sich eher aus den Breslowintermediaten **28a-e** *ortho* und den HBTs **27a-e-de** *ortho* bilden würde, als aus dem HBT⁺ **27a-e-pro** *ortho*, da die berechneten IPs des HBT⁺ **27a-e-pro** *ortho* deutlich höher lagen als die der beiden anderen Verbindungen.

5.21: CV-Messungen der *meta*-Verbindungen

Da sich aus den berechneten IP der unterschiedlichen *meta*-Verbindungen ein Trend hinsichtlich der Oxidierbarkeit erkennen ließ, wurden analog zu den *para*-Verbindungen, CV-Messungen durchgeführt. Es wurden nur zwei verschiedene *meta*-Verbindungen per Cyclovoltammetrie vermessen, da die Ergebnisse aus den IP den Ergebnissen der *para*-Verbindungen ähnelten. Es wurden die Verbindungen *m*-Br und *m*-OMe vermessen. Hierzu wurden die zu messenden Verbindungen in einem Lösemittel in einer Glove Box gelöst und mit dem Leitsalz TBAF versetzt. Zunächst wurde die Probe mit dem Leitsalz und der *meta*-Verbindung vermessen, anschließend wurde Ferrocen als interner Standard zur Probe dazugegeben und die Probe wurde erneut per CV gemessen. In Abbildung 53 wurden die aufgenommenen Cyclovoltammogramme dargestellt.

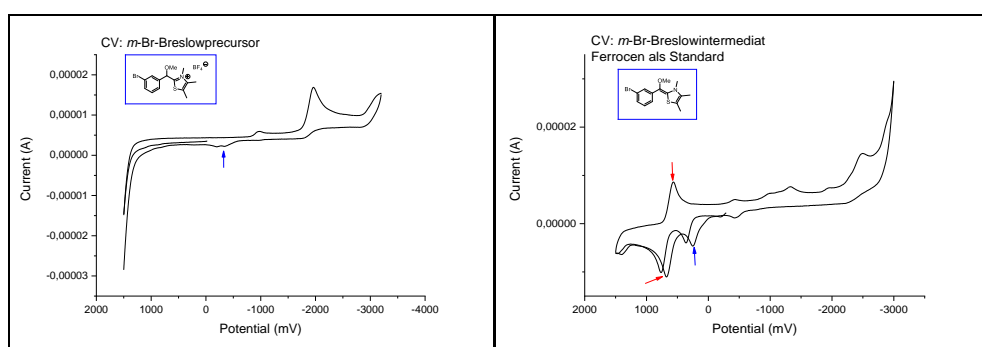


Abb.53: Links: Reduktionspotential von *m*-Br-PhCHO **19a** *meta*, scan rate: 100 mV/sec; Rechts: CV von *m*-Br-Breslowintermediat **28a** *meta* gegen Ferrocen als internen Standard gemessen, scan rate: 100 mV/sec

In Abbildung 53 wurden die Cyclovoltammogramme von *m*-Br-Breslowprecursor **27a-OMe** *meta* (*m*-Br-OMe-HBT **27a-OMe** *meta*) und *m*-Br-Breslowintermediat **28a-OMe** *meta* dargestellt. Es wurde in beiden Fällen ein irreversibler Prozess aufgenommen. Die Peak-Potentiale der beiden vermessenen Proben wurden in der oben gezeigten Abbildung 53 mit einem blauen Pfeil markiert (links: *m*-Br-

Breslowprecursor (HBT) **27a-OMe meta**; rechts: *m*-Br-Breslowintermediat **28a-OMe meta**). Die roten Pfeile zeigen die Peak-Potentiale des Ferrocen/Ferrocenium-Paars auf. Die Cyclovoltammogramme der anderen *meta*-Verbindungen wurden im Experimentaltitel in Kapitel **10.5.15** aufgeführt.

In Tabelle **18** wurden die erhaltenden Peak-Potentiale der gemessenen Cyclovoltammogramme der *m*-Verbindungen dargestellt.

Tabelle 18: CV-Messungen der *meta*-Verbindungen: Messung der Peak-Potentiale der *meta*-substituierten Breslowintermediate **28a-e-OMe meta** und der *meta*-substituierten und mit OMe-geschützten HBT⁺**27a-e-OMe meta**.

Eintrag	Verbindung	Eox 27a/e-OMe meta	Eox 28a/e-OMe meta
		[mV] (HBT ⁺)	[mV] (Breslowintermediat)
1	<i>m</i> -Br	-360	-373
2	<i>m</i> -OMe	-467	-445

In der Tabelle **18** ist zu erkennen, dass sich ein ähnlicher Trend hinsichtlich der Oxidierbarkeit, wie bei den IP zeigt (siehe Kapitel **5.20**). Die Ergebnisse der *meta*-Verbindungen ähneln auch denen der *para*-Verbindungen zumindest für *m*-Br. Für *m*-Br ließ sich das Breslowintermediat **28a-OMe meta** leichter oxidieren als das HBT⁺ **27a-OMe meta** von *m*-B. Im Fall von *m*-OMe würde sich nach den hier erzielten Ergebnissen durch die CV-Messung das HBT⁺ **27e-OMe meta** (-467 mV) eher oxidieren lassen und das Radikalpaar **52-53 meta** bilden, als das *m*-OMe substituierte Breslowintermediat **28e-OMe meta** (-445 mV; Tabelle **11**, Eintrag **2**).

5.22: Reaktionsdiagramme *meta*-Verbindungen

Als nächstes wurden analog zu den *para*-Verbindungen die Reaktionsdiagramme für die verschiedenen Benzoinkondensationen für die unterschiedlichen *meta*-substituierten aromatischen Aldehyde (*m*-Me, *m*-Cl, *m*-F, *m*-Br) mit dem Katalysator **25** computerchemisch berechnet. Es wurde die Methode M062X und der Basissatz 6-311+G** im PC-Modell verwendet. Für das Erstellen der Reaktionsdiagramme wurden die berechneten ΔG Werte gegen die Reaktionskoordinate aufgetragen. In Abbildung **54** wurde das erhaltende Reaktionsdiagramm aufgezeigt.

Die Bildung des HBT (Zwitterion 1, siehe Abb. **54**) **27a-e meta** erfolgt wie bei den *para*-Verbindungen ebenfalls über eine niedrige Aktivierungsbarriere von z.B. 11.1 kcal/mol für *m*-Cl. Die anderen ΔG Werte für die drei weiteren *meta*-Verbindungen lagen zwischen 11.4 kcal/mol und 12.0 kcal/mol. Ausgehend vom HBT **27a-e** konnte die Bildung des Breslowintermediates **28 meta** über zwei verschiedene Wege erfolgen. Erstens über einen intramolekularen Übergangszustand oder über einen

intermolekularen Übergangszustand, der den Protonen-Transfer mit Hilfe des Lösemittels (He *et al.*^[42]) durchführt. Wie bei den *para*-Verbindungen erfolgte der Lösemittel eingeleitete Protonentransfer über eine niedrigere Barriere für die *meta*-Verbindungen als der intermolekulare (siehe Abb. 54). Anschließend erfolgte der nukleophile Angriff des Breslowintermediats **28** *meta* auf ein weiteres Molekül *meta*-substituierten Aldehyd **19a-e** *meta* unter Bildung des Zwitterions 2. Dieser Schritt stellte wie bei den *para*-Verbindungen ebenfalls den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt dar (siehe Abb. 54). Es wurden hier Barrieren von z.B. für *m*-Br von 18.9 kcal/mol erhalten. Im Gegensatz zu den *para*-Verbindungen wurde das Produkt Benzoin **20** *meta* nicht barrierefrei erhalten, sondern es musste eine niedrige Barriere von z.B. für *m*-Br von 2.2 kcal/mol überwunden werden. Nach Berechnung des ionischen Reaktionsweges der Benzoinkondensation wurde analog zu den *para*-Verbindungen die möglichen radikalischen Schritte für die *meta*-Verbindungen computerchemisch berechnet.

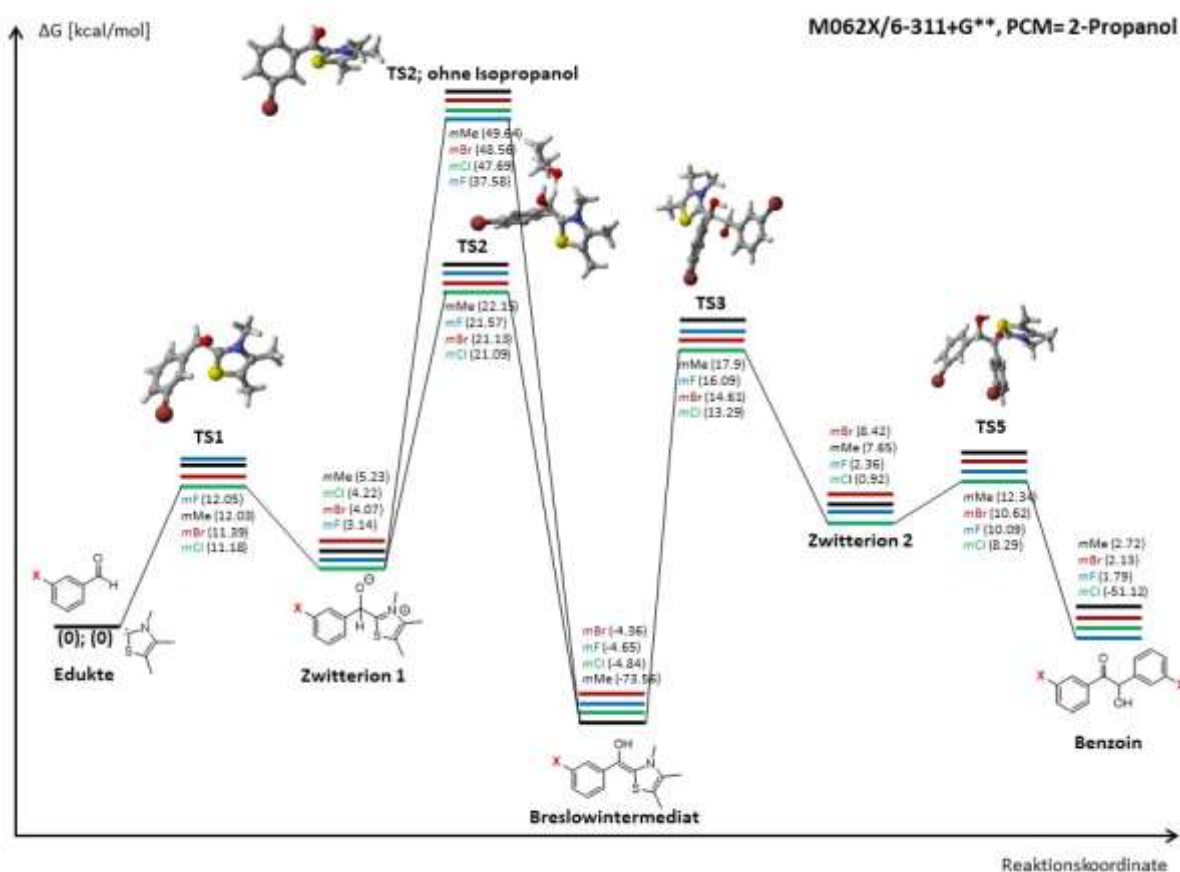


Abb. 54: Darstellung der berechneten Reaktionskoordinatendiagramme für die Benzoinkondensation für die unterschiedlichen *meta*-substituierten aromatischen Aldehyde und Katalysator X (M062X/6-311+G**/PCM=2-Propanol).

Für die Berechnung der möglichen radikalischen Schritte wurde (u)M062X/6-311+G**//PCM=2-Propanol verwendet. In Abbildung 55 wurde das Reaktionsdiagramm sowohl mit den ionischen als auch den radikalischen Schritten für die *meta*-Verbindungen dargestellt. Es wurde in der Abbildung 55 allerdings nur das Diagramm für *m*-Br dargestellt, alle anderen Reaktionsdiagramme für die *meta*-Verbindungen befinden sich im Computerchemischen Teil auf Seite 348. In dieser Abbildung 55 wurden die ionischen Schritte auf der linken Seite und die radikalischen Schritte auf der rechten Seite aufgezeigt. Die ionischen und radikalischen Wege wurden in Elementarschritte (ES) eingeteilt. Der ionische Weg wurde in ES1 (Bildung von HBT **27 meta**), ES2 (Bildung des Breslowintermediats **28 meta**), ES3 (Bildung des Zwitterions **2**) und ES4 (Bildung von Benzoin **20**) unterteilt. Die radikalischen Schritte wurden ebenfalls in vier Elementarschritte eingeteilt (ES5-ES8). In der darauffolgenden Tabelle 19 wurden die berechneten Ergebnisse der ΔG und $\Delta_R G$ -Werte für die *meta*-Verbindungen (*m*-Br, *m*-Cl, *m*-F, *m*-Me) zusammengefasst.

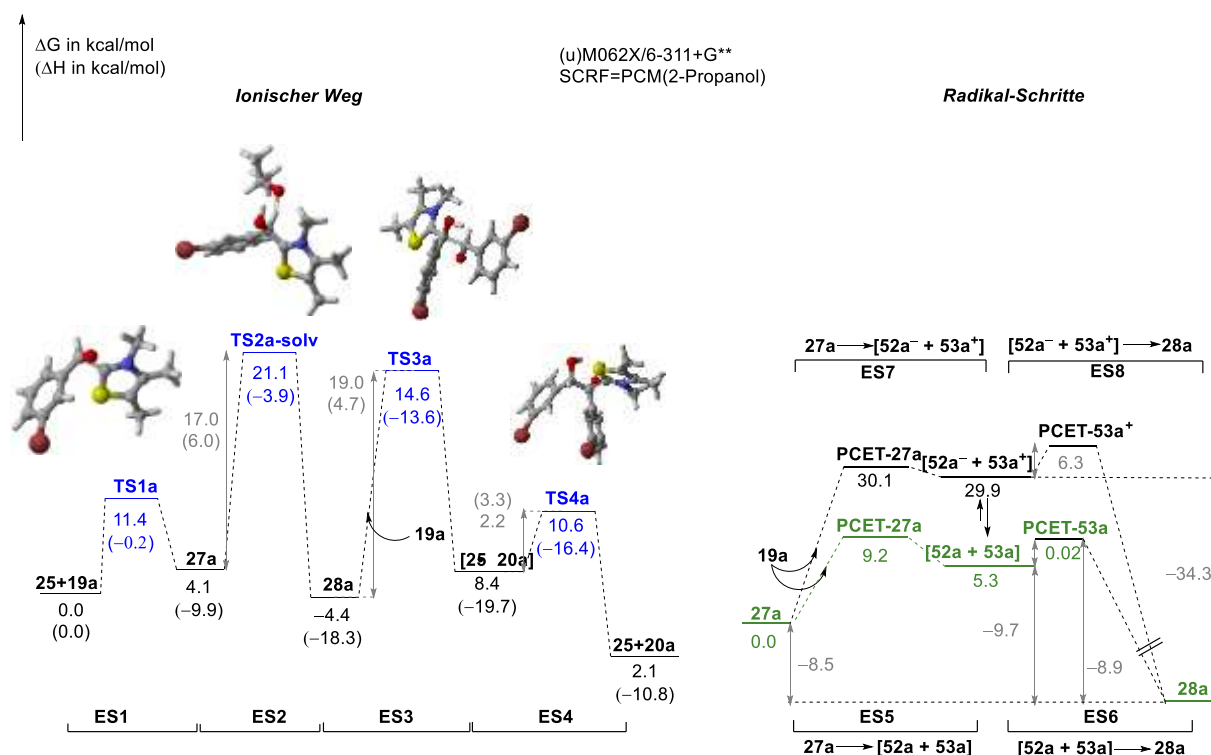


Abb. 55: Darstellung der einzelnen Elementarschritte (ES1-4: Ionisch; ES5-ES8: Radikalisch) der Benzoinkondensation mit *m*-Br-PhCHO **19a meta** und Katalysator **25**.

Tabelle 19: *meta*-Verbindungen auf (u)M062X/6311+G**, PCM= 2-Propanol berechnet

#	ES	<i>m</i> -Me		<i>m</i> -OMe		<i>m</i> -Br		<i>m</i> -Cl		<i>m</i> -F	
		ΔG^*	Δ_{RG}	ΔG^*	Δ_{RG}	ΔG^*	Δ_{RG}	ΔG^*	Δ_{RG}	ΔG^*	Δ_{RG}
1	1	12.0	5.2	-	-3.6	11.4	4.1	11.2	4.2	12.1	3.1
2	2	17.0	-78.7	-	-6.2	17.0	-8.4	16.9	-9.1	18.5	-7.8
3	3	91.5	81.1	-	8.2	19.0	12.8	18.1	5.8	20.8	7.0
4	4	4.6	-4.9	-	-3.3	2.2	-6.3	7.4	-52.1	7.7	-0.6
5	5-PCET	13.9	12.4	13.9	12.4	11.9	9.4	12.2	9.8	13.1	11.0
6	5-SET	88.9	69.3	84.3	66.8	80.2	64.6	79.8	64.5	82.6	66.6
7	6-PCET	44.6	-91.1	0.34	-18.6	0.48	-17.8	0.37	-18.8	0.46	-18.8
8	6_{rev} - PCET	134.2	91.1	19.0	18.6	18.3	17.8	19.2	18.8	19.3	18.8
9	7-PCET	40.4	38.6	37.1	35.9	34.8	34.0	35.2	34.4	37.3	36.3
10	8-PCET	85.5	-	3.35	-42.2	3.46	-42.5	3.27	-43.5	3.26	-44.0
11	8_{rev} - PCET	201.2	117.2	45.2	42.2	45.6	42.5	46.8	43.5	47.1	44.0

Wie bei den *para*-Verbindungen könnten die radikalischen Intermediate ebenfalls bei den *meta*-Verbindungen aus HBT **27-de meta** oder dem Breslowintermediat **28 meta** gebildet werden. Analog zu den *para*-Verbindungen würde das *meta*-substituierte HBT **27-de meta** als HBT⁺ **27-pro meta** in protisch polaren Lösungsmitteln vorliegen und somit wäre auch bei den *meta*-Verbindungen das Breslowintermediat in protisch polaren Lösemittel als Vorläufer für das Radikalpaar **52-53 meta** die einzige Möglichkeit dieses zu bilden. Die hier berechneten Ergebnisse hinsichtlich der Bildung der *meta*-substituierten Radikalpaare **52-53 meta** aus den unterschiedlichen Breslowintermediaten (*m*-Br, *m*-Cl, *m*-F, *m*-Me) wiesen ebenfalls, wie bei den *para*-Verbindungen niedrige PCET (Protonen gekoppelte Elektronen-Transfers) auf, um bei Raumtemperatur abzulaufen. Es wurden Werte für den PCET von 0.34 kcal/mol bis 0.48 kcal/mol berechnet (siehe Tabelle 19, Eintrag 7).

Für den Fall, dass die Benzoinkondensation der unterschiedlichen *meta*-Verbindungen in aprotischen Lösemitteln durchgeführt wird, würde, wie bei den *para*-Verbindungen, kein protoniertes HBT⁺ **27-pro meta**, sondern HBT **27-de meta** vorliegen. Somit wäre wie bei den *para*-Verbindungen auch hier das HBT **27-de meta** in diesem Fall ein möglicher Vorläufer zur Bildung der *meta*-substituierten Radikalpaare **52-53 meta**, da auch die unter Kapitel 5.20 berechneten IP für die *meta*-Verbindungen darauf hinwiesen, dass das HBT **27-de meta** oxidiert werden könnte und sich die radikalischen Intermediate daraus bilden könnten. Also wurden auch hier Elektronen-Transfer-Schritte berechnet, mit Hilfe von SET und PCET, um aus dem HBT **27-de meta** entweder das Radikalpaar **52-53⁺ meta** oder das Radikalpaar **52-53 meta** zu bilden. Analog zu den *para*-Verbindungen wurden auch bei den *meta*-Verbindungen viel zu hohe Werte für den SET berechnet (siehe Tabelle 11, Eintrag 6 (5-SET)). Es wurden Werte von 79.8 kcal/mol bis 88.9 kcal/mol erhalten. Somit konnte die Bildung der Radikale durch einen SET ausgeschlossen werden. Es wurde ebenfalls analog zu den *para*-Verbindungen ein niedriger PCET ausgehend vom HBT **27-de meta**, welches dann das Radikalpaar **52-53** bildet, berechnet

(Tabelle 11, Eintrag 5 (5-PCET)). Hier wurden Werte zwischen 11.9 kcal/mol und 13.9 kcal/mol erhalten.

Zusammenfassend konnte also auch für die *meta*-Verbindungen gesagt werden, dass in protisch polaren Lösemitteln das *meta*-substituierte HBT **27-de meta** protoniert vorliegt (als HBT⁺ **27-pro meta**) und somit in diesem Fall nur das Breslowinteremediat **28 meta** als Vorläufer für das Radikalpaar **52-53** in Frage kommt. In aprotischen Lösemitteln lag ebenfalls wie bei den *para*-Verbindungen das HBT **27-de meta** als Vorläufer für die radikalischen Intermediate vor.

5.23: Kinetik der *meta*-Verbindungen

Es musste analog zu den *para*-Verbindungen überprüft werden, welche Rolle die *meta*-substituierten radikalischen Intermediate im Mechanismus der Benzoinkondensation einnehmen würden. Hierzu wurden die *meta*-substituierten Breslowintermediate **28a-e meta** als Vorläufer für die radikalischen Intermediate in polaren Lösemitteln betrachtet. Hierfür wurden kinetische Messungen von unterschiedlichen Benzoinkondensationen mit verschiedenen *meta*-substituierten aromatischen Aldehyden **19a-e meta** (*m*-Br, *m*-Cl, *m*-F, *m*-Me, *m*-OMe) und Katalysator **25** durchgeführt. Es wurden für die Kinetik-Messungen die Abnahme des Substrates (Aldehyd **19a-e meta**), die Zunahme des Produktes (Benzoin **20a-e meta**) und die Abnahme des Radikalsignals untersucht. Aus diesen Messungen wurden anschließend die Geschwindigkeitskonstanten per NMR und ESR-Spektroskopie bestimmt. Die NMR-Messungen wurden in deuteriertem absolutem 2-Propanol und die ESR-Messungen in absolutem 2-Propanol durchgeführt. Die Reaktionen wurden unter Sauerstoff- und Lichtausschluss und bei Raumtemperatur durchgeführt.

Wie bei den *para*-Verbindungen konnte das Radikalpaar **52-53 meta** an drei verschiedenen Szenarien an der Produktbildung beteiligt sein. Im Fall des ersten Szenarios wäre das Radikal direkt an der Produktbildung beteiligt. Im zweiten Fall würde der ionische und der radikalische Mechanismus nebeneinander herlaufen und beide würden das Produkt **20a-e meta** bilden. Im dritten Fall wäre das Radikalpaar **52-53 meta** nicht an der Produktbildung beteiligt.

Analog zu den *para*-Verbindungen sollte nun ermittelt werden, nach welchem Szenario der radikalische Mechanismus der *meta*-substituierten Aldehyde **19a-e meta** in der Benzoinkondensation von statten laufen würde. In der folgenden Tabelle **20** wurden die erhaltenen Ergebnisse der Kinetikmessungen der NMR und ESR-Spektroskopie dargestellt.

Tabelle 20: Darstellung der Geschwindigkeitskonstanten der durchgeführten NMR- und ESR-Kinetik Messungen von verschiedenen NHC-katalysierten Benzoinkondensationen mit unterschiedlich *meta*-substituierten aromatischen Aldehyden **19a-e meta**:

Eintrag	Verbindung	$k_{\text{Abnahme. Aldehyd}}$ [1/min]*	$k_{\text{Bildung. Benzoin}}$ [1/min]*	$k_{\text{Abnahme. Radikal}}$ [1/min]*	$k_{\text{Abnahme. Radikal, korrigiert}}$ [1/min]**	Umsetzung zu Benzoin [%] [30 min]	Radikalkonz. [30 min]*
1	<i>m</i> -Br	0.246 ± 0.016	0.106 ± 0.007	0.009 ± 0.005	0.053	93	0.60
2	<i>m</i> -Cl	0.333 ± 0.009	0.202 ± 0.012	0.009 ± 0.003	0.053	93	1.14
3	<i>m</i> -F	0.324 ± 0.015	0.212 ± 0.012	0.007 ± 0.003	0.041	95	1.69
4	<i>m</i> -Me	0.076 ± 0.005	0.055 ± 0.004	0.017 ± 0.002	0.100	50	1.69
5	<i>m</i> -OMe	0.183 ± 0.012	0.098 ± 0.004	0.018 ± 0.002	0.106	76	1.20

*zwei unabhängig voneinander durchgeführte Experimente, ** Es wurden die Geschwindigkeitskonstanten aus Spalte fünf mit dem KIE korrigiert (5.9).^[41]

Analog zu den *para*-Verbindungen konnten die Szenarien 1 und 3 ausgeschlossen werden. In Szenario drei (Radikale sind nicht produktbildend, sondern bilden einen sogenannten „Resting State“) müssten hohe Radikalkonzentrationen zu einem niedrigen Umsatz von Benzoin **20 meta** führen, denn hohe Radikalkonzentrationen beeinflussen die Geschwindigkeitskonstante der Benzoinbildung im Szenario drei beschriebenen Fall. Für *m*-Cl, *m*-F und *m*-OMe wurden allerdings hohe Radikalkonzentrationen (*m*-Cl: 1.14; *m*-F: 1.69; *m*-OMe: 1.20) und hohe Umsetzungen zu Benzoin **20 meta** (*m*-Cl: 93%, *m*-F: 95%, *m*-OMe: 76%) beobachtet. Diese Ergebnisse sprachen für einen Ausschluss von Fall 3. Der erste Fall (Radikalpaar ist direkt an der Benzoinbildung beteiligt) konnte ebenfalls ausgeschlossen werden, da für die Erfüllung dieser Aussage zunächst einmal die gemessenen Geschwindigkeitskonstanten der Abnahme vom Radikal gleich oder höher sein mussten als die Geschwindigkeitskonstanten der Benzoinbildung. Für *m*-Me und *m*-OMe traf diese Aussage zwar zu (Tabelle 20, Spalte 4 und 6), aber für *m*-Br, *m*-Cl und *m*-F nicht. Die Geschwindigkeitskonstante der halogensubstituierten Verbindungen der Benzoinbildung war größer als Geschwindigkeitskonstanten der Abnahme des Radikals (Tabelle 20, Spalte 4 und 6). Der zweite Fall (ionischer und radikalischer Mechanismus laufen parallel ab) würde, wie bei den *para*-Verbindungen, auch hier als der wahrscheinlichste Mechanismus gelten, da ebenfalls wie bei den *para*-Verbindungen z.B. bei *m*-Br und *m*-Cl ein gleicher Umsatz zu Benzoin (93%) beobachtet worden ist, obwohl *m*-Br und *m*-Cl unterschiedliche Radikalkonzentrationen besaßen (*m*-Br: 0.60; *m*-Cl: 1.14). Diese Aussage ließ also vermuten, dass beide Reaktionswege (ionisch und radikalisch) nebeneinander liefen und beide das Produkt **20 meta** bildeten.

5.24: Reaktionsdiagramme der *ortho*-Verbindungen

Es wurden wie bei den *para*- und *meta*-Verbindungen Reaktionsdiagramme für die verschiedenen NHC-katalysierten Benzoinkondensationen mit den unterschiedliche *ortho*-substituierten aromatischen Aldehyden **19a-d** *ortho* (*o*-Br, *o*-Cl, *o*-F, *o*-Me) berechnet. Die Diagramme wurden mit M062X/6-311+G** im PC-Modell (PCM=2-Propanol) berechnet. Die ermittelten ΔG -Werte wurden gegen die Reaktionskoordinate aufgetragen. Diese so berechneten Reaktionsdiagramme wurden in Abbildung 56 dargestellt.

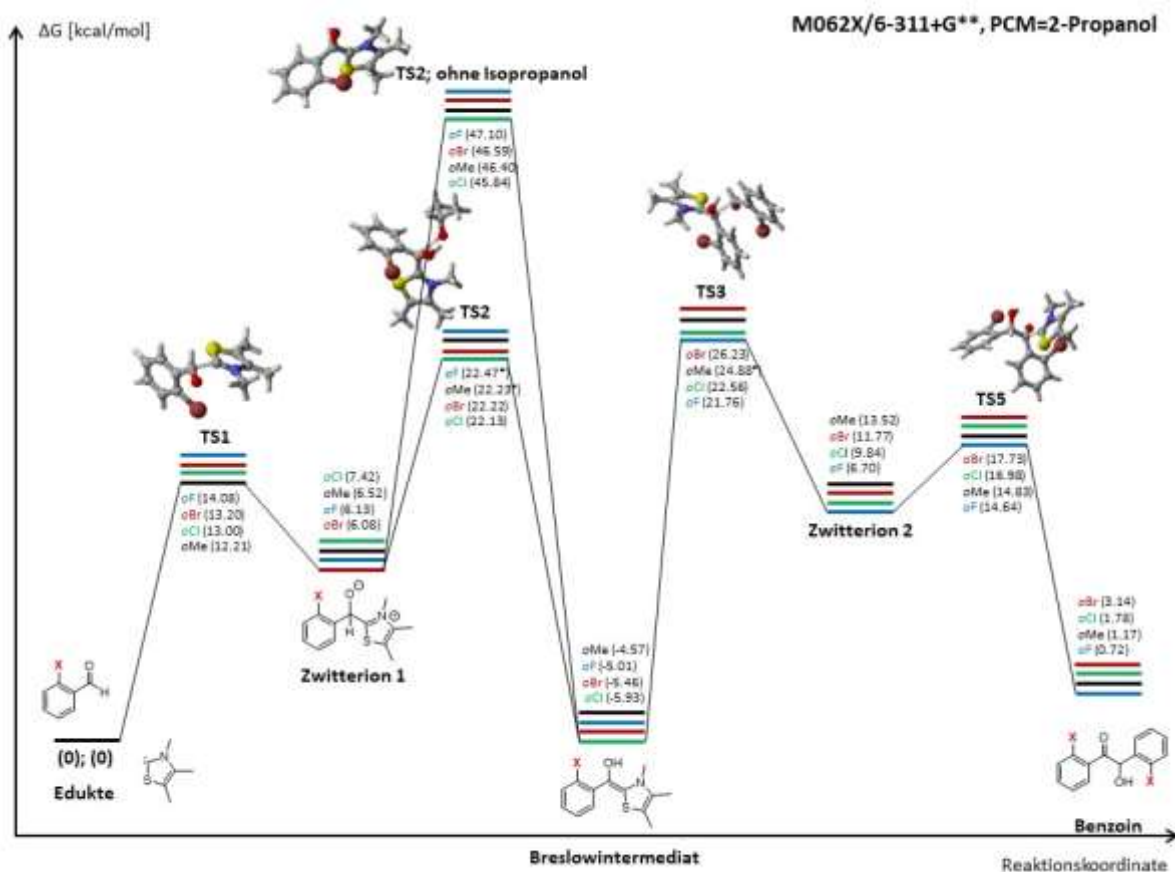


Abb. 56: Darstellung der berechneten Reaktionskoordinatendiagramme für die Benzoinkondensationen für die unterschiedlichen *ortho*-substituierten aromatischen Aldehyde **19a-e** *ortho* und Katalysator **25** (M062X/6-311+G**//PCM=2-Propanol).

Die Bildung des Zwitterion 1 (HBT, **27a-e-de** *ortho*) erfolgte wie bei den *para*- und *meta*-Verbindungen über eine niedrige Aktivierungsbarriere von z.B. 13.2 für *o*-Br. Die Bildung des Breslowintermediats **28** *ortho* konnte über zwei unterschiedliche Wege dargestellt werden (TS2 mit und ohne Isopropanol). Die Bildung des Breslowintermediats **28** *ortho* über den TS2 mit Isopropanol erfolgte über eine deutlich niedrigere Barriere als über den TS2 ohne Isopropanolbeteiligung (Abbildung 56). Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt war ebenfalls, wie bei den *para*- und *meta*-Verbindungen die

Bildung des Zwitterion 2 durch den nukleophilen Angriff des Breslowintermediats **28 ortho** auf ein weiteres Molekül *ortho*-substituierten aromatischen Aldehyd **19 ortho**. Die Bildung des Produktes **20 ortho** erfolgte über eine niedrige Barriere von ca. 4-7 kcal/mol für die unterschiedlichen *ortho*-Substituenten. Neben dem geschwindigkeitsbestimmenden Schritt wurde als zweit höchste Barriere die Bildung des Breslowintermediats **28 ortho** ausgemacht (z.B. für *o*-Br: 16.14 kcal/mol).

Anschließend wurden die möglichen radikalischen Schritte im Mechanismus berechnet. Hierfür wurde (u)M062x/6-311+G**//PCM=2-Propanol verwendet. In der folgenden Abbildung **57** wurden nur das Reaktionsdiagramm für *o*-Br dargestellt. Die anderen Reaktionsdiagramme für die *ortho*-Verbindungen sind im Computerchemischen Teil auf Seite **350** zu finden. Die ionischen (Abb. **57**, linke Seite) und die radikalischen Schritte (Abb. **57**, rechte Seite) wurden in ES eingeteilt (ES1-ES4 ionisch; ES5-ES8 radikalisch). Die berechneten ΔG und $\Delta_R G$ -Werte für die einzelnen Elementarschritte wurden in der Tabelle **21** zusammengefasst.

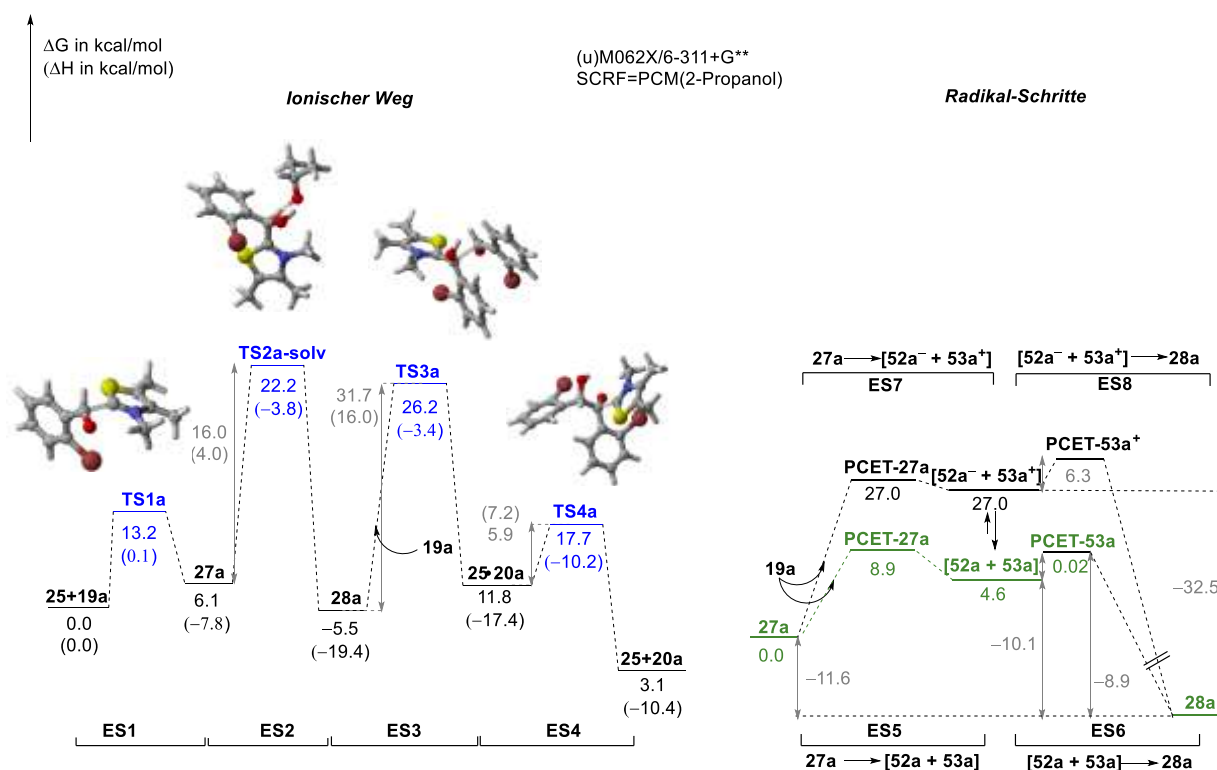


Abb. 57: Darstellung der einzelnen Elementarschritte (ES1-4: Ionisch; ES5-ES8: Radikalisch) der Benzoinkondensation mit *o*-Br-PhCHO **19a ortho** und Katalysator **25**.

Tabelle 21: *ortho*-Verbindungen auf (u)M062X/6311+G**, PCM= 2-Propanol berechnet

#	ES	<i>o</i> -Me		<i>o</i> -OMe		<i>o</i> -Br		<i>o</i> -Cl		<i>o</i> -F	
		ΔG^*	Δ_{RG}	ΔG^*	Δ_{RG}	ΔG^*	Δ_{RG}	ΔG^*	Δ_{RG}	ΔG^*	Δ_{RG}
1	1	12.2	6.5	-	-5.1	13.2	6.1	13.0	7.4	14.1	6.1
2	2	15.7	-11.1	-	-9.1	16.1	-11.5	14.7	-13.3	16.4	-11.1
3	3	29.5	18.1	-	14.9	31.7	17.2	28.5	15.8	26.8	11.7
4	4	1.3	-12.4	-	-8.2	5.9	-8.6	7.1	-8.1	7.9	-5.9
5	5-PCET	11.2	8.4	16.5	15.7	12.9	10.7	11.4	8.7	12.3	9.8
6	5-SET	86.7	68.1	108.9	78.8	83.3	66.9	74.6	61.6	78.8	64.3
7	6-PCET	0.32	-19.5	0.003	-24.9	0.07	-22.2	0.10	-22.0	0.24	-20.9
8	6_{rev^-} PCET	19.8	19.5	24.9	24.9	22.3	22.2	22.1	22.0	21.1	20.9
9	7-PCET	39.1	37.5	54.2	48.4	33.6	33.1	33.0	32.5	37.6	36.5
10	8-PCET	5.32	-48.5	-	-57.6	3.99	-44.7	4.33	-45.8	4.79	-47.6
11	8_{rev^-} PCET	54.1	48.5	68.6	57.6	48.3	44.7	50.0	45.8	52.3	47.6

Wie bei den *para*- und *meta*-Verbindungen würde auch bei den *ortho*-Verbindungen in protisch polaren Lösungsmitteln das *ortho*-substituierte HBT **27-de ortho** als HBT⁺ **27-pro ortho** vorliegen und somit wären nur die *ortho*-substituierten Breslowintermediate **28a-e ortho** (*o*-Br, *o*-Cl, *o*-F, *o*-Me, *o*-OMe) die Vorläufer für das postulierte Radikalpaar **52-53 ortho**, da die berechneten Ergebnisse hinsichtlich der Bildung des Radikalpaars **52-53 ortho** aus dem Breslowintermediaten **28a-e-de ortho** niedrige PCETs aufwiesen. (Tabelle 21, Eintrag 7). Es wurden Ergebnisse von 0.003 kcal/mol bis 0.32 kcal/mol erhalten für den PCET. Es wurde also das gleiche Ergebnis erhalten, wie bei den *para*- und *meta*-Verbindungen: In protischen Lösungsmitteln fungiert das Breslowintermediat **28 ortho** als Vorläufer für das Radikalpaar **52-53 ortho**.

In aprotischen Lösungsmitteln würde das HBT **27-de ortho** nicht als HBT⁺ **27-pro ortho** vorliegen und könnte ebenfalls als Vorläufer für das Radikalpaar fungieren. Deswegen wurden Elektronen-Transfer-Schritte ausgehend vom HBT **27-de ortho** zum Radikalpaar **52-53⁺ ortho** und **52-53 ortho** berechnet (SET und PCET). Die erzielten Ergebnisse für den SET waren viel zu hoch (Tabelle 21, Eintrag 6), wie bereits bei den *para*- und *meta*-Verbindungen festgestellt wurde. Die berechneten PCET vom HBT **27-de ortho** zum Radikalpaar **52-53 ortho** waren jedoch niedrig genug (Tabelle 21, Eintrag 5), um aus dem HBT **27-de ortho** radikalische Intermediate **52-53 ortho** zu erzeugen. Es wurden hier Werte von 11.2 kcal/mol bis 16.5 kcal/mol erhalten. Das bedeutet, dass auch für die *ortho*-Verbindungen gilt, dass in aprotischen Lösungsmitteln das HBT **27-de ortho** als Vorläufer für das Radikalpaar **52-53 ortho** fungieren kann.

5.25: Kinetik der *ortho*-Verbindungen

Es wurden analog zu den *para*- und *meta*-Verbindungen Kinetik Messungen mit den *ortho*-substituierten aromatischen Aldehyden **19a,d *ortho*** (*o*-Br, *o*-OMe) durchgeführt, um die Rolle der radikalischen Intermediate im Mechanismus zu klären. Deswegen wurden verschiedene NHC-katalysierte Benzoinkondensationen mit verschiedenen *ortho*-substituierten aromatischen Aldehyden **19a,d *ortho*** (*o*-Br, *o*-OMe) durchgeführt. Es wurden die Abnahme des Substrats (Aldehyd **19a,d *ortho***), die Zunahme des Produktes (Benzoin **20a,d *ortho***) und die Abnahme des Radikalsignals untersucht. Die Kinetik Messung wurde per NMR und ESR-Spektroskopie durchgeführt. Die Messung wurde unter Sauerstoffausschluss und bei Raumtemperatur in absolutem Isopropanol (ESR) oder deuteriertem Isopropanol (NMR) durchgeführt. Anschließend wurde aus diesen Kinetiken die Geschwindigkeitskonstante bestimmt. Die Ergebnisse wurden in Tabelle **22** aufgezeigt. Im Unterschied zu den *para*- und *meta*-Verbindungen wurden bei den *ortho*-Verbindungen hohe Radikalkonzentrationen (*o*-Br: 15.63, *o*-OMe: 3.65) und gleichzeitig niedrige Umsätze zu Benzoin (*o*-Br: 10%, *o*-OMe: 23%) beobachtet. Im Hinblick auf die Rolle der radikalischen Intermediate **52-53 *ortho*** im Mechanismus wurden wieder, wie bei den *para*- und *meta*-Verbindungen, die drei Fälle betrachtet:

1. Fall: Radikal ist direkt an der Benzoinbildung beteiligt.
2. Fall: Radikalischer und ionischer Mechanismus laufen gleichzeitig ab und bilden beide das Produkt.
3. Fall: Radikal ist nicht produktbildend.

Der erste Fall kann für die *ortho*-Verbindungen ausgeschlossen werden, da die Abnahme des Radikalsignals höher sein müsste als die Zunahme der Benzoinbildung. Beim Betrachten der Ergebnisse war zusehen, dass die Zunahme des Produktes höher war als die Abnahme des Radikalsignals (Tabelle **22, Spalte 4** und **6**).

Da nur zwei verschiedene *ortho*-substituierte aromatische Aldehyde **19a,d *ortho*** untersucht worden sind, kann für den zweiten Fall keine wirkliche Aussage getroffen werden.

Der dritte Fall (Radikal ist nicht produktbildend) konnte aufgrund der Ergebnisse in diesem Fall, im Gegensatz zu den *para*- und *meta*-Verbindungen, nicht ausgeschlossen werden. Hier würden hohe Radikalkonzentrationen die Geschwindigkeitskonstante der Benzoinbildung beeinflussen und zu einem niedrigen Umsatz an Benzoin **20a,d *ortho*** führen. Die Ergebnisse der Kinetik ließen auf den dritten Fall schließen, da hier bei den *ortho*-Verbindungen hohe Radikalkonzentrationen gemessen worden sind, vor allem z.B. für *o*-Br (15.63). Gleichzeitig fand z.B. bei *o*-Br nur eine Umsetzung von 10% zu Benzoin **20a *ortho*** nach 30 Minuten statt.

Zusammenfassend konnte für die *ortho*-Verbindungen gesagt werden, dass die Kinetik hier darauf schließt, dass die radikalischen Intermediate **52-53** *ortho* nicht produktbildend sind und in einem „Resting State“ verweilen. Obwohl diese Aussage mit Vorsicht zu genießen war, da bei den *ortho*-Verbindungen nur Kinetik-Messungen mit *o*-Br und *o*-OMe durchgeführt wurden. Bei den anderen *ortho*-substituierten Verbindungen könnte vielleicht ein anderes Ergebnis auftreten. Für *o*-Br und *o*-OMe sah es allerdings so aus, als wenn die gebildeten radikalische Intermediate **52-53** nicht an der Produktbildung beteiligt waren.

Es konnte auch noch die Frage geklärt werden, ob sich die sterische Hinderung der *ortho*-Position auf die Umsetzung zu Benzoin **20a,d** *ortho* auswirkte. Durch die erzielten Ergebnisse war zu erkennen, dass dies der Fall war, da bei den durchgeführten Benzoinkondensationen mit den *ortho*-Verbindungen ein viel niedriger Benzoinumsatz beobachtet wurde, als bei den *meta*- und *para*-Verbindungen.

Tabelle 22: Darstellung der Geschwindigkeitskonstanten der durchgeführten NMR- und ESR-Kinetik Messungen von verschiedenen NHC-katalysierten Benzoinkondensationen mit unterschiedlich *ortho*-substituierten aromatischen Aldehyden **19a,d** *ortho*:

Eintrag	Verbindung	$k_{\text{Abnahme. Aldehyd}}$ [1/min]*	$k_{\text{Zunahme. Benzoin}}$ [1/min]*	$k_{\text{Abnahme. Radikal}}$ [1/min]*	$k_{\text{Abnahme. Radikal, korrigiert}}$ [1/min]*	Umsetzung zu Benzoin [%] [30 min]	Radikalkonz. [30 min]*
1	<i>o</i> -Br	0.662 ±	0.456 ±	0.008 ±	0.047	10	15.63
		0.286	0.063	0.011			
2	<i>o</i> -OMe	0.156 ±	0.049 ±	0.022 ±	0.129	23	3.65
		0.018	0.013	0.001			

*zwei unabhängig voneinander durchgeführte Experimente, ** Es wurden die Geschwindigkeitskonstanten aus Spalte fünf mit dem KIE korrigiert (5.9)^[41]

5.26: Synthese der Breslowintermediate: *ortho*-, *meta*-, und *para*-substituiert

Die geschützten *para*-, *meta*- und *ortho*-Breslowintermediate **28** konnten in einer linearen Synthesesequenz von 4 Stufen, ausgehend von 4,5-Dimethylthiazol **63**, dargestellt werden. Die einzelnen Schritte dieser Syntheseroute sind literaturbekannt^{[69][70][76]}.

In Tabelle **23** wurden die Ausbeuten der einzelnen Stufen der Synthese der *para*-Breslowintermediate **28** aufgezeigt. Die Ausbeuten des ersten Syntheseschrittes, welcher nach einer Vorschrift von Capriati *et al.*^[76] und durchgeführt worden ist, lagen zwischen 36-99%. In dieser Vorschrift wurde 4,5-Dimethylthiazol **63** erst mit *n*-BuLi versetzt und dann mit dem gewünschten *para*-substituierten Benzaldehyd **19** bei -78 °C-RT in abs. THF. Für die Halogenderivate wurden gute Ausbeuten von 72% (*p*-Br **79a**) und 79% (*p*-F **79c**) und weniger gute Ausbeuten von 36% (*p*-Cl **79b**) erzielt. Die schlechte Ausbeute von *p*-Cl-Carbinol **79b** kann auf die mehrfache Umkristallisation zurückgeführt werden. *p*-H-

Carbinol **79** wurde mit einer befriedigenden Ausbeute von 63% erhalten. Für *p*-Me **79d** und *p*-OMe-Carbinol **79e** wurden sehr gute und befriedigende Ausbeuten von 99% und 63% erzielt. In der 2. Stufe wurde das erfolgreich synthetisierte Carbinol **79** mit NaH und MeI bei 0 °C-RT in abs. THF versetzt, diese Synthese wurde nach einer Vorschrift von Mayr *et al.*^[69] durchgeführt. Es wurden gute Ausbeuten von 84% (*p*-H **80**), moderate von 49% (*p*-Br **80a**), und gute von 70% (*p*-Cl **80b**), 73% (*p*-F **80c**), 73% (*p*-Me **80d**) und 74% (*p*-OMe **80e**) erzielt. Für die 3. Synthesestufe wurde eine Vorschrift von Mayr *et al.*^[69] verwendet. Hierfür wurde das geschützte Carbinol **80** in abs. DCM bei 0 °C mit Trimethyloxonium Tetrafluorborat versetzt. Verbindung **27-OMe-BF₄** wurde mit Ausbeuten von 54% (*p*-H **27-OMe-BF₄**), 49% (*p*-Br **27a-OMe-BF₄**), 63% (*p*-Cl **27b-OMe-BF₄**) und in quantitativer Ausbeute (*p*-F **27c-OMe-BF₄**, *p*-Me **27d-OMe-BF₄**, *p*-OMe **27e-OMe-BF₄**) erhalten. Die deutlich niedrigeren Ausbeuten bei *p*-H **27-OMe-BF₄**, *p*-Br **27a-OMe-BF₄** und *p*-Cl **27b-OMe-BF₄** sind auf die Reinigung des Produktes mit Diethylether zurückzuführen. In diesen genannten Fällen mussten mehrere Reinigungsversuche unternommen werden, um noch vorhandenes Edukt zu entfernen. Im letzten Schritt dieser Synthesesequenz wurde das *para*-substituierte geschützte Breslowintermediat **28-OMe** dargestellt. Dieser 4. Syntheseschritt wurde nach einer Vorschrift von Mayr *et al.*^[69] durchgeführt. Hierzu wurde das geschützte Breslowintermediat mit NaH und Kalium-*tert*-Butanolat (katalytisch) in abs. THF bei -20 °C unter Lichtausschluss versetzt. In allen Fällen (*p*-H **28-OMe**, *p*-Br **28a-OMe**, *p*-Cl **28b-OMe**, *p*-F **28c-OMe**, *p*-Me **28d-OMe**, *p*-OMe **28e-OMe**) wurde ein quantitativer Umsatz laut ¹H-NMR bestimmt.

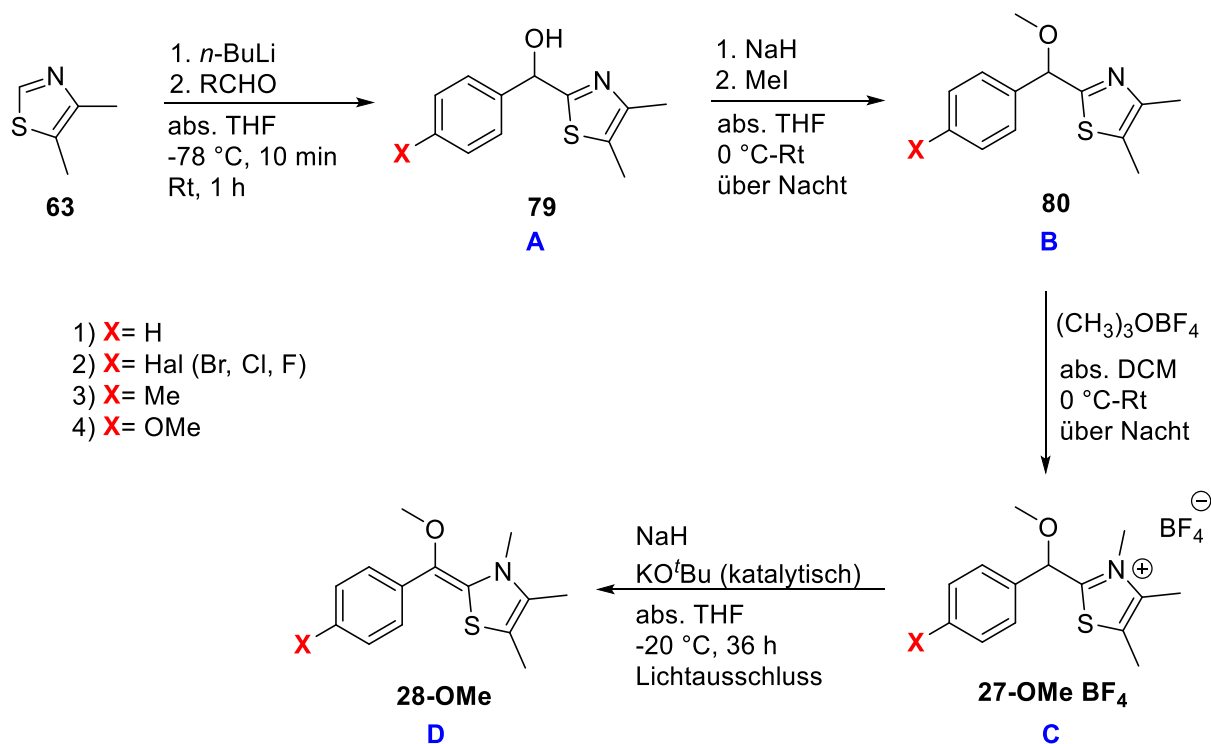


Tabelle 23: Übersicht über die Ausbeuten der dargestellten Verbindungen **A-D** der *para*-Verbindungen:

Eintrag	RCHO	A [%]	B [%]	C [%]	D [Umsatz]
1	<i>p</i> -H	63	84	54	quant. laut ¹ H-NMR
2	<i>p</i> -Br	72	49	49	quant. laut ¹ H-NMR
3	<i>p</i> -Cl	36	70	63	quant. laut ¹ H-NMR
4	<i>p</i> -F	79	73	quant.	quant. laut ¹ H-NMR
5	<i>p</i> -Me	99	73	quant.	quant. laut ¹ H-NMR
6	<i>p</i> -OMe	63	74	quant.	quant. laut ¹ H-NMR

Die *meta*- und *ortho*-geschützten Breslowintermediate **28-OMe** *ortho/meta* wurden ebenfalls nach oben beschriebener Synthese^{[76][70][69]} durchgeführt. In Tabelle 24 wurden die erzielten Ausbeuten der verschieden substituierten *meta*- und *ortho*-Verbindungen aufgezeigt. Für die 1. Stufe der Syntheseroute wurden für die *meta*-Verbindungen Ausbeuten von 82% (*m*-Br **79a meta**), 94% (*m*-Cl **79b meta**), 72% (*m*-Me **79d meta**) und 66% (*m*-OMe **79e meta**) erzielt. Die *ortho*-Verbindungen wurden mit Ausbeuten

von 21% (*o*-Br **79a ortho**), 20% (*o*-Cl **79b ortho**), 61% (*o*-Me **79d ortho**) und 43% (*o*-OMe **79e ortho**) erhalten. Die 2. Stufe der *meta*- und *ortho*-Verbindungen (Methylierung der Carbinol-Verbindung) wurden nach einer Synthesesequenz von Mayr *et al.*^{[69][70]} durchgeführt. Es wurden folgende Ausbeuten für die *meta*-Verbindungen 81% (*m*-Br **80a meta**), 79% (*m*-Cl **80b meta**), 97% (*m*-Me **80d meta**), 92% (*m*-OMe **80e meta**), und folgende für die *ortho*-Verbindungen quantitativ (*o*-Br **80a ortho**), 98% (*o*-Cl **80b ortho**), 87% (*o*-Me **80d ortho**) und 90% (*o*-OMe **80e ortho**), erzielt. In der 3. Stufe wurde der Stickstoff im Thiazol methyliert nach Mayr *et al.*^[69] Es wurden Ausbeuten von 48% (*m*-Br **27a-OMe-BF₄meta**), 57% (*m*-Cl **27b-OMe-BF₄meta**), 92% (*m*-Me **27d-OMe-BF₄meta**) und 60% (*m*-OMe **27e-OMe-BF₄ meta**) für die *meta*-substituierten geschützten Breslow-Precursor erhalten. Für die geschützten Breslow-Precursor der *ortho*-Verbindungen wurden Ausbeuten von 86% für *o*-Br **27a-OMe-BF₄ortho**, 62% für *o*-Cl **27b-OMe-BF₄ortho**, 83% für *o*-Me **27d-OMe-BF₄ortho** und 75% für *o*-OMe **27e-OMe-BF₄ortho** erzielt. Die letzte 4. Stufe (Erzeugung des geschützten Breslowintermediats nach Mayr *et al.*^[69]) konnte wie schon bei den oben genannten *para*-Verbindungen mit quantitativen Umsatz laut ¹H-NMR, sowohl für das *meta*- als auch für das *ortho*-geschützte Breslowintermediat, erhalten werden.

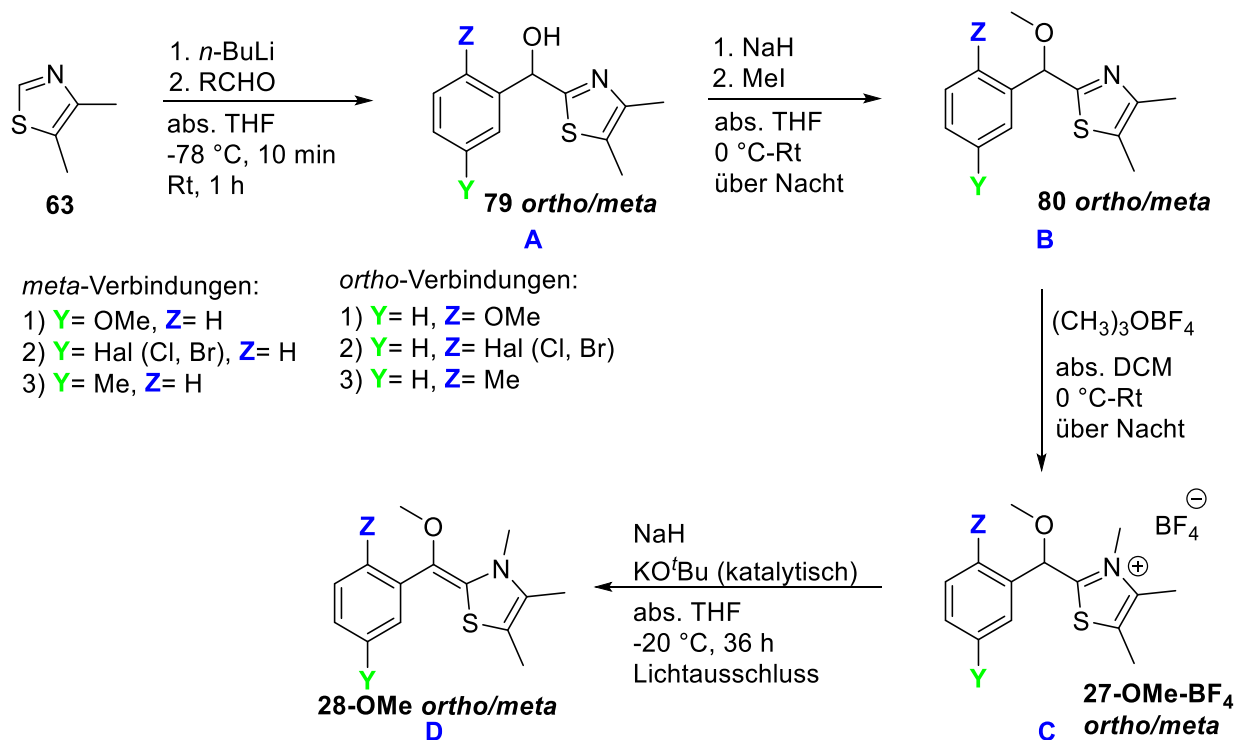


Tabelle 24: Übersicht über die Ausbeuten der dargestellten Verbindungen **A-D** der *meta*-Verbindungen:

Eintrag	RCHO	A [%]	B [%]	C [%]	D [Umsatz]
1	<i>m</i> -Br	82	81	48	quant. laut ¹ H-NMR
2	<i>m</i> -Cl	94	79	57	quant. laut ¹ H-NMR
3	<i>m</i> -Me	72	97	92	quant. laut ¹ H-NMR
4	<i>m</i> -OMe	66	92	60	quant. laut ¹ H-NMR
5	<i>o</i> -Br	21	quant.	86	quant. laut ¹ H-NMR
6	<i>o</i> -Cl	20	98	62	quant. laut ¹ H-NMR
7	<i>o</i> -Me	61	87	83	quant. laut ¹ H-NMR
8	<i>o</i> -OMe	43	90	75	quant. laut ¹ H-NMR

5.27: Exkurs: Umlagerung der geschützten OTMS-Gruppe in der Benzoinkondensation aus dem Breslowintermediat

Um einen signifikanten Unterschied im NMR-Spektrum zu erkennen, sollte die Schützung der Hydroxygruppe von Verbindung **79**, nicht wie in der Darstellung der geschützten Breslowintermediate (siehe **Kapitel 5.26**) mit MeI erfolgen, sondern mit Silylschutzgruppen wie TMS, TES oder TIPS-OTf.

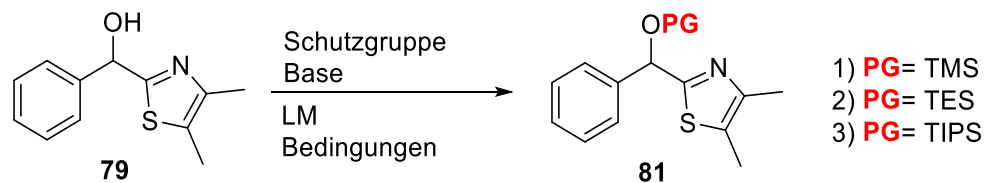


Tabelle 25: Übersicht über die durchgeführten Versuche zur Schützung der OH-Gruppe im Carbinol **79**.

Eintrag	Schutzgruppe [Äq.]	Base [Äq.]	LM	Bedingungen	Ergebnis [Produkt?]
1	TMS-Cl [1.1]	NaH [1.1]	abs. THF	Rt, 2 h	kein Produkt
2	TES-Cl [1.1]	NaH [1.1]	abs. THF	Rt, 2 h	kein Produkt
3	TIPS-OTf [1.3]	2,6-Lutidin [2.5]	abs. DCM	0 °C, 2 h	54% Produkt

Die Schützung der Hydroxygruppe im Carbinol **79** konnte in **Eintrag 3** erfolgreich synthetisiert werden, hier wurde die Schützung mit TIPS-OTf durchgeführt. Das Produkt **81-TIPS** wurde mit einer Ausbeute von 54% erhalten. Die anderen beiden Versuche (**Eintrag 1** und **2**) zur Schützung der Hydroxygruppe der Verbindung **79** verliefen mit keinem positiven Ergebnis. Sowohl der Versuch der TMS-, als auch der TES-Schützung lieferten nicht das gewünschte Produkt **81-TMS** und **81-TES**. Vermutlich wurden die Produkte **81-TMS** und **81-TES** synthetisiert, allerdings konnten sie nicht isoliert werden, da die TMS- und TES-Schutzgruppe der Aufarbeitung oder das Entfernen des Lösungsmittels nicht standhielten.

Deswegen wurde nur mit dem Produkt **81-TIPS** aus **Eintrag 3** die nächste Stufe durchgeführt (**Abb. 58**). Hierzu wurde die TIPS-geschützte Verbindung **81-TIPS** nach einer Vorschrift von Mayr *et al.*^[69] mit 1.5 Äq. Trimethyloxonium Tetrafluoroborat bei 0 °C in abs. DCM versetzt und über Nacht bei 0 °C-Raumtemperatur gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde der gewünschte TIPS-geschützte Breslowintermediatprecursor **81-TIPS-BF₄** nicht erhalten. Die TIPS-Schutzgruppe vertrug wahrscheinlich die Umsetzung mit Trimethyloxonium Tetrafluoroborat nicht.

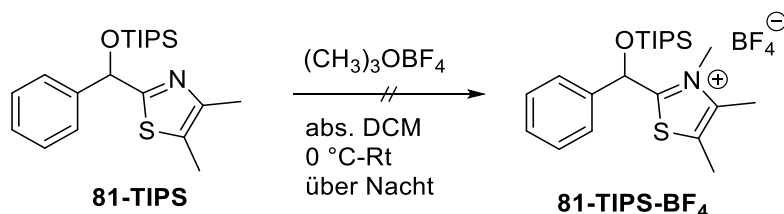


Abb. 58: Versuch zur Umsetzung der TIPS-geschützten Verbindung **81-TIPS** zu **81-TIPS-BF₄** nach Mayr *et al.*^[69]

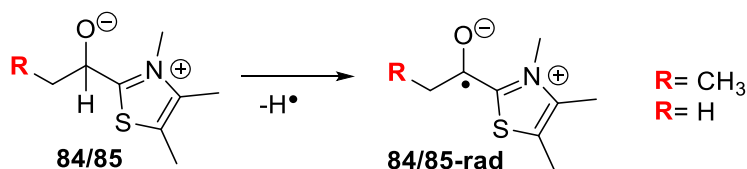
5.28: Substratbandbreite: Aliphatische Aldehyde

5.28.1: Computerchemische Studien zu aliphatischen Aldehyden

Nachdem es möglich war radikalische Intermediate in der NHC-katalysierten Benzoinkondensation mit verschiedenen *para*-, *meta*- und *ortho*-substituierten aromatischen Aldehyden nachzuweisen, sollte versucht werden die Substratbandbreite zu erweitern. In der Bachelorarbeit von Jenny Phan^[36] konnten bereits Radikaluren, wie Diphenylcycloaldehyd **89**, in der NHC-katalysierten Benzoinkondensation eingesetzt, und Radikale mittels ESR-Spektroskopie nachgewiesen werden. Hier fiel die Wahl der Substrate auf aliphatische Aldehyde wie Acetaldehyd **82** und Propionaldehyd **83**.

Zu Beginn wurden zunächst computerchemische Berechnungen hinsichtlich der Thermodynamik durchgeführt. Es wurden die Bindungsdissoziationsenergien und die Radikalstabilisierungsenergien der aliphatischen Aldehyde berechnet, um theoretisch festzustellen, ob die Möglichkeit bestünde, dass sich Radikale bilden würden. Die Berechnungen wurden mit zwei verschiedenen Methoden (B3LYP, M062X) und Basissätzen (6-31+G*, 6-31++G**) in der Gasphase durchgeführt. In Tabelle 26 sind die Ergebnisse dieser computerchemischen Rechnungen aufgezeigt.

Tabelle 26: Ergebnisse für die BDEs und RSEs für die aliphatischen Aldehyde **82** und **83**; berechnet mit B3LYP und M062X in der Gasphase.



Eintrag	RCHO	B3LYP/6-31+G*		M062X/6-31++G**	
		BDE*	RSE* ^(a)	BDE*	RSE* ^(a)
1	CH ₃ CHO	31.6	-73.2	-	-
2	CH ₃ CH ₂ CHO	39.2	-65.6	41.6	-63.2

^(a)Werte sind auf das Methylradikal bezogen; *Werte sind in kcal/mol angegeben.

Wie in Tabelle 26 zu sehen war, lagen die BDEs und RSEs mit B3LYP für Acetaldehyd **82** und Propionaldehyd **83** bei 31.9 kcal/mol, 39.2 kcal/mol und -73.2 kcal/mol, -65.6 kcal/mol. Das bedeutet, aufgrund dessen, dass die BDEs relativ niedrig waren, und die RSEs ebenfalls niedrige Werte annahmen, dass es zur Ausbildung von radikalischen Intermediaten in der NHC-katalysierten Benzoinkondensation kommen könnte. Die Rechnungen mit M062X wichen auch nicht sonderlich von den Ergebnissen der B3LYP-Rechnung (ca. 2 kcal/mol Abweichung) für Propionaldehyd **83** ab.

Aufgrund dieser computerchemischen Ergebnisse, wurden die NHC-katalysierten Benzoinkondensationen mit den aliphatischen Aldehyden Acetaldehyd **82** und Propionaldehyd **83** durchgeführt. Es wurden die Standardbedingungen für die Kondensationen benutzt (d.h. 0.4 M Aldehyd, bezogen auf die Reaktionslösung, 0.1 Äq. 3,4,5-Trimethylthiazolium Iodid **25**, 0.1 Äq. KOH, sauerstofffrei, abs. LM). In Tabelle 27 wurden die Ergebnisse dieser Reaktionen dargestellt. In **Eintrag 1** und **2** wurde Propionaldehyd **83** unter Standardbedingungen umgesetzt, allerdings in zwei verschiedenen absoluten Lösungsmitteln, einmal abs. THF (**Eintrag 1**) und einmal abs. *i*PrOH (**Eintrag 2**). Im ersten Fall (**Eintrag 1**) konnte ein ESR-Signal beobachtet werden, welches erst nach Stunden verschwand. Eine Umsetzung zu Benzoin **86** wurde ebenfalls beobachtet. Im zweiten Fall wurde Propionaldehyd **83** in einer NHC-katalysierten Benzoinkondensation in abs. *i*PrOH umgesetzt, hier konnte kein ESR-Signal aufgenommen werden.

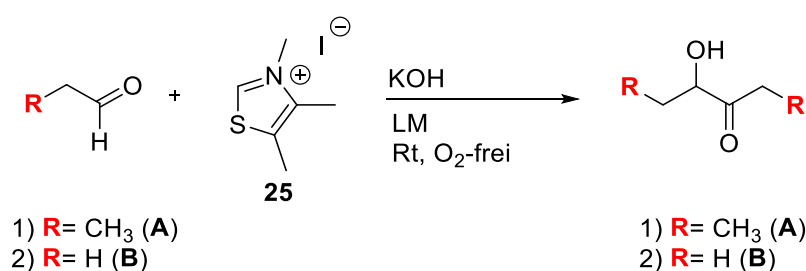


Tabelle 27: Umsetzung von aliphatischen Aldehyden **82** und **83** in der Benzoinkondensation mit 3,4,5-Trimethylthiazolium **25** Iodid als Katalysator unter sauerstofffreien Bedingungen.

Eintrag	Kat. [Äq.]	RCHO	RCHO* [M]	KOH [Äq.]	LM*	ESR-Signal	Umsetzung zu „Benzoin“
1	0.1	A	0.4	0.1	abs. THF	ja	ja
2	0.1	A	0.4	0.1	abs. <i>i</i> PrOH	nein	-
3	0.1	B	?	0.1	abs. <i>i</i> PrOH	nein	nein

*LM und Aldehyde wurden vom Sauerstoff befreit (freeze-pump-thaw-Methode, 3x)

Das erhaltene ESR-Signal aus **Eintrag 1** wurde in Abbildung **59** dargestellt. Dieses Signal ähnelt den ESR-Signalen aus den Benzoinkondensationen der aromatischen Aldehyde. Es bestand wie die anderen ESR-Signale aus 14 Linien. Die Ähnlichkeit ließ sich erneut mit Hilfe der Spindichte-Verteilung im radikalischen Intermediat (Addukt aus Propionaldehyd **83** und 3,4,5-Trimethylthiazolium Iodid **25**) erklären. Die Spindichte befand sich auch hier nur im Thiazoliumring und nicht auf dem Propionaldehyd **83**, weswegen sich die ESR-Spektren ähneln.

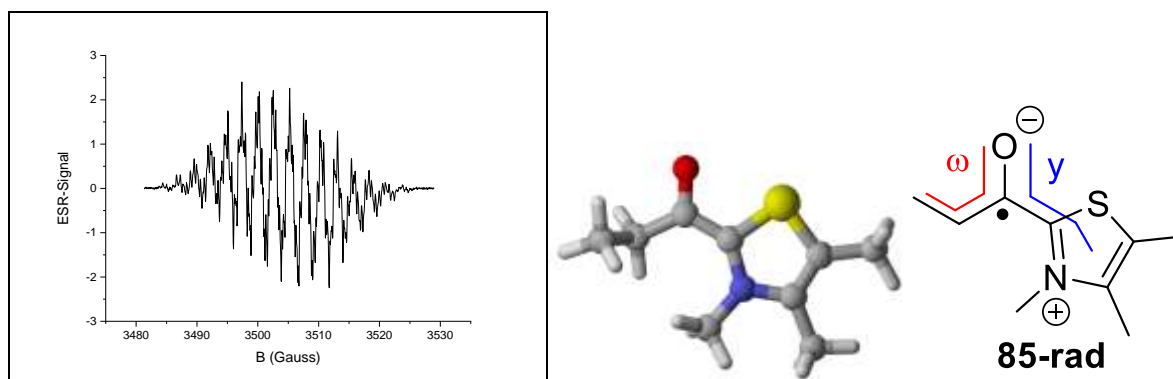


Abb. 59: **Rechts:** ESR-Signal der Reaktion aus Propionaldehyd **83** und 3,4,5-Trimethylthiazolium Iodid **25** unter Standardbedingungen (0.4 M bezogen auf Aldehyd, 0.1 Äq. KOH, 0.1 Äq. Katalysator **25**, abs. THF, sauerstofffrei); **Mitte:** Spindichte im radikalischen Intermediat (Addukt aus Propionaldehyd **83** und Katalysator **25**); **Links:** Diederwinkel des radikalischen Adduktes.

Die erhaltenen ESR-Signale der Reaktion aus Propionaldehyd **83** und Katalysator **25** unter Standardbedingungen (0.4 M bezogen auf Aldehyd **83**, 0.1 Äq. KOH, 0.1 Äq. Katalysator **25**, abs. THF, sauerstofffrei) konnten auch mit Hilfe der Computerchemie dem radikalischen Intermediat **85-rad** (Addukt aus Aldehyd **83** und Katalysator **25**) zugeordnet werden. Hierfür wurde die radikalische Verbindung **85-rad** auf (u)B3LYP/6-31G* in der Gasphase optimiert. Auf diese optimierte Struktur wurde anschließend eine ESR-Rechnung durchgeführt (d.h. es wurde folgender Basissatz EPR-III für C, H, O, N und folgender 6-31G* für S verwendet). Auf der Grundlage der aus den computerchemisch erhaltenen HFCS wurde das experimentell erhaltene ESR-Spektrum mit dem Programm WinSim^[68] simuliert. In Tabelle **28** wurden die experimentell bestimmten und die computerchemisch berechneten hfcs aufgezeigt. Außerdem wurde in Abbildung **60** das simulierte ESR-Signal für Verbindung **85-rad** dargestellt.

Tabelle 28: Experimentelle und gefittete ESR-Daten der Benzoinkondensation aus Propionaldehyd **83** und Katalysator **25** in abs. THF (0.4 M bezogen auf **83**, 0.1 Äq. KOH, 0.1 Äq. Katalysator **25**, O₂-frei).

Eintrag	Experimentelle Daten			Computerchemische Daten*		
	hfcs [gauss]	Spin	Anzahl der Kerne	hfcs [gauss]	Atom	Spin
1	5.01	0.5	3	3.15	N	1
2	3.25	1.5	1	1.99	S	1.5
3	2.73	0.5	3	4.22	N-CH ₃	0.5
4	2.29	1	1	3.48	3-CH ₃	0.5
5	0.18	0.5	3	(-)0.16	4-CH ₃	0.5

*berechnet mit EPR-III in der Gasphase; die experimentellen Daten wurden anschließend auf Grundlage der berechneten Werte mit Hilfe des Programms WinSim^[68] gefittet.

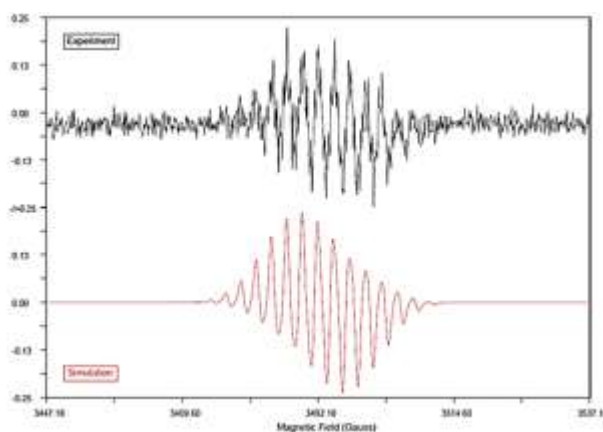


Abb. 60: Experimentelles (schwarzes Signal) und simuliertes ESR-Signal aus der Reaktion von Propionaldehyd **83** (entgast) mit 3,4,5-Trimethylthiazolium Iodid **25** und KOH in abs. THF (3 mL).

Warum war es nun möglich, dass sich in abs. THF Radikale bilden und in abs. *i*PrOH nicht? Eine Antwort darauf, lässt sich vielleicht in der Lösung von Sauerstoff in diesen Lösungsmitteln finden. Die Löslichkeit von Sauerstoff betrug in THF 8.03 bei 293 K^[77] und in *i*PrOH 7.88 bei 293 K^[77]. Da beide Reaktionslösungen dreimal mit Hilfe der freeze-pump-thaw-Methode vom Sauerstoff befreit wurden, könnte es sein, dass im abs. THF noch etwas Sauerstoff vorhanden war, da hier die Löslichkeit von Sauerstoff höher als im abs. *i*PrOH war. Im Umkehrschluss bedeutet das, dass es im Fall der NHC-katalysierten Benzoinkondensation mit aliphatischen Aldehyden etwas Sauerstoff von Nöten war, um radikalische Intermediate zu erzeugen.

In **Eintrag 3** wurden die Ergebnisse der Benzoinkondensation mit Acetaldehyd **82** dargestellt. In diesem Fall konnte die genaue Zugabe von Acetaldehyd **82** nicht genau abgemessen werden, da Acetaldehyd **82** zu flüchtig war, um ihn genau mit der Mikroliterspritze zur Katalysatorlösung zu geben. Es wurden weder Radikale mit Hilfe der ESR-Spektroskopie detektiert, noch wurde eine Umsetzung zu Benzoin

87 beobachtet. Es könnte nun möglich sein, dass der Grund dafür, dass keine Radikale beobachtet wurden, der war, dass keine Reaktion stattfand, da hier keine Benzoinbildung beobachtet wurde.

Es konnte also hiermit gezeigt werden, dass es möglich war, radikalische Intermediate in der NHC-katalysierten Benzoinkondensation mit Propionaldehyd **83** unter bestimmten Voraussetzungen (Wahl des LM) und unter den Standardbedingungen zu erzeugen. Die Substratbandbreite konnte somit von aromatischen Aldehyden, über Radikaluhren^{[36][38]} auf aliphatische Aldehyde wie Propionaldehyd **83** erweitert werden.

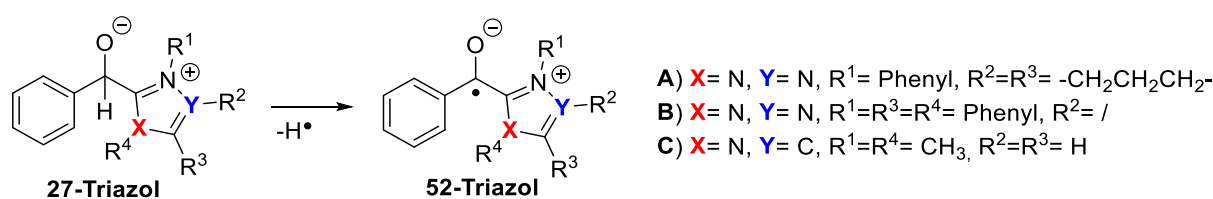
5.29: Erzeugung von Radikalen in der NHC-katalysierten Benzoinkondensation mit Triazolium und Imidazolium Salzen

Aufgrund dessen, dass die Substratbandbreite im Kapitel **5.28.** zuvor von aromatischen Aldehyden auf aliphatische Aldehyde erweitert werden konnte, sollten nun verschiedene Katalysatoren in der NHC-katalysierten Benzoinkondensation getestet werden. Die Fragestellung lautete also: Ist es möglich den Thiazolium Katalysator 3,4,5-Thiazolium Iodid **25** gegen Triazolium und Imidazolium Katalysatoren auszutauschen und können hier ebenfalls radikalische Intermediate per ESR-Spektroskopie nachgewiesen werden?

5.30: Computerchemische Daten zur NHC-katalysierten Benzoinkondensation mit Triazolium und Imidazolium Salzen

Zunächst wurde eine computerchemische Analyse, hinsichtlich der thermodynamischen Daten, wie BDE und RSE, durchgeführt. In Tabelle **29** wurden die Resultate der Berechnungen für drei unterschiedliche Katalysatoren aufgezeigt. Die Rechnungen wurden auf B3LYP/6-31G* in der Gasphase berechnet.

Tabelle 29: BDEs und RSEs für verschiedene Katalysatoren **A-C**; berechnet mit B3LYP/6-31G* in der Gasphase.



B3LYP/6-31+G*			
Eintrag	Verbindung	BDE*	RSE* ^(a)
1	Katalysator A	38.3	-66.6
2	Katalysator B	48.0	-56.8
3	Katalysator C	45.1	-59.6

^(a)Werte sind auf das Methylradikal bezogen; *Werte sind in kcal/mol angegeben.

Für Triazolium Chlorid **60** (Katalysator **A**) wurde eine Bindungsdissoziationsenergie von 38.3 kcal/mol für die α -CH-Bindung berechnet und eine Radikalstabilisierungsenergie für das korrespondierende Radikal von -66.6 kcal/mol (**Eintrag 1**). Diese relativ niedrigen Energien lassen vermuten, dass sich radikalische Intermediate mit diesem Katalysator im Experiment erzeugen lassen. Für die anderen beiden Katalysatoren **B** und **C** (**Eintrag 2, 3**) lagen die berechneten Energien jeweils um 10 kcal/mol höher als die, des Triazoliumkatalysators **60 A**. Deswegen wäre es theoretisch schwieriger, aber nicht unmöglich, dass sich mit diesen Katalysatoren **B** und **C** Radikale in der Benzoincondensation bilden.

Experimentell wurden anschließend verschiedene Benzoincondensationen mit den drei unterschiedlichen Katalysatoren **A, B** und **C** und verschiedenen Aldehyden (PhCHO **19**, CpCHO **88**, DiPhCpCHO **89**) unter Standardbedingungen durchgeführt. In der folgenden Tabelle **30** wurden die erhaltenen Ergebnisse aufgelistet.

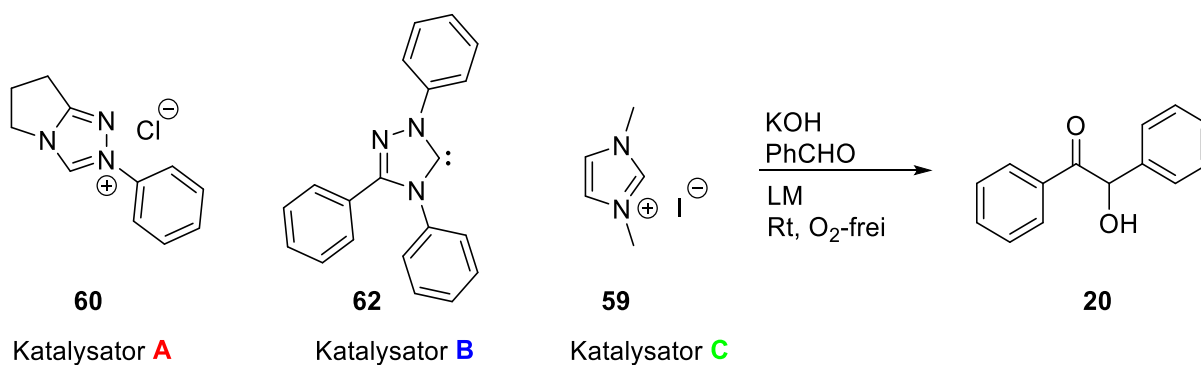


Tabelle 30: Benzoinkondensationen mit Triazolium Salz-Katalysatoren **60** und **62** und Imidazolium Salz Katalysator **59** unter sauerstofffreien Bedingungen.

Eintrag	Kat.	Kat. [Äq.]	RCHO	RCHO* [M]	KOH [Äq.]	LM*	ESR-Signal	ESR-Messung	Umsetz. zu Benzoin [3 h]
1	A	0.1	PhCHO	0.4	0.1	abs. ⁱ PrOH	nein	10 min	ja
2	A	0.1	PhCHO	0.4	0.1	abs. ⁱ PrOH	nein	12 h	ja
3	A	0.1	CpCHO	0.4	0.1	abs. ⁱ PrOH	nein	10 min	nein
4	A	0.1	DiPhCpCHO	0.4	0.1	abs. ⁱ PrOH	nein	10 min	nein
5	B	0.1	PhCHO	0.4	0.1	abs. ⁱ PrOH	nein	10 min	ja
6	B	0.1	PhCHO	0.4	0.1	abs. ⁱ PrOH	nein	12 h	ja
7	B	0.1	PhCHO	0.4	0.1	abs. THF	nein	10 min	ja
8	C	0.1	PhCHO	0.4	0.1	abs. ⁱ PrOH	nein	10 min	nein

*LM und Aldehyde wurden vom Sauerstoff befreit (freeze-pump-thaw-Methode, 3x)

In den **Einträgen 1-4** wurde der Triazolium Chlorid Katalysator **60** in der Benzoinkondensation, hinsichtlich der Entstehung von radikalischen Intermediaten getestet. Dazu wurde er zunächst mit Benzaldehyd **19** unter Standardbedingungen in abs. ⁱPrOH versetzt und die Reaktion wurde ESR-spektroskopisch verfolgt (**Eintrag 1** und **2**). In beiden Fällen bildete sich Benzoin **20**, aber es konnte kein Radikal, sowohl nach 10 Minuten als auch nach 12 Stunden nachgewiesen werden. Die Reaktion

wurde nach 12 Stunden erneut auf Radikale untersucht, um zu überprüfen, ob sich nicht doch noch Radikale nach einer gewissen Zeit bildeten. Der Katalysator **A** wurde daraufhin mit den Radikaluhren Cyclopropylcarbaldehyd **88** (**Eintrag 3**) und Diphenylcyclopropylcarbaldehyd **89** (**Eintrag 4**) unter Standardbedingungen getestet, da zumindest die zweite Radikaluhr Diphenylcyclopropylcarbaldehyd **89** bereits in früheren Arbeiten aus dem AK Rehbein^[36] positive Resultate im Hinblick auf die Bildung von Radikalen lieferte. Allerdings konnten mit beiden Radikaluhren **88** und **89** und dem Katalysator **A** keine Radikale nach 10 Minuten beobachtet werden. Außerdem wurde mit **A** und **19** auch kein Benzoin **20** gebildet. Der nächste Katalysator (**B**), der getestet wurde, wurde ebenfalls von Berkessel *et al.*^[26] verwendet. Zunächst wurde dieser in den **Einträgen 5** und **6** unter Standardbedingungen mit PhCHO **19** in abs. ⁱPrOH versetzt. In beiden Fällen konnte kein ESR-Signal nachgewiesen werden, sowohl nach 10 Minuten, als auch nach 12 Stunden. Auch eine Wiederholung des Experimentes in abs. THF unter Standardbedingungen (**Eintrag 7**) brachte keine positiven Ergebnisse, hinsichtlich der entstandenen Radikale. In **Eintrag 8** wurden die Resultate für die Benzoinkondensation unter Standardbedingungen mit dem Imidazolium Katalysator **C** aufgezeigt. Hier wurde PhCHO **19** zur Katalysatorlösung gegeben und die Reaktion wurde per ESR verfolgt. Auch mit diesem Katalysator **C** kam es weder zu einer Bildung von Radikalen noch bildete sich Benzoin **20**.

Bedeutet das nun für die Benzoinkondensation unter Standardbedingungen mit den Imidazolium **59** und Triazolium Salzen **60** und **62** das sich keine radikalischen Intermediate bilden konnten oder waren die vielleicht erzeugten Radikale nur zu kurzlebig, um detektiert worden zu sein, denn es war leider erst möglich nach ca. 10 Minuten das erste ESR-Spektrum aufzunehmen, da es sehr lange dauerte das Spektrometer einzustellen. Um zu überprüfen, ob sich kurzlebige Radikale gebildet hatten, wurden erneut Benzoinkondensationen mit den Katalysatoren **A** und **B** unter Standardbedingungen mit PhCHO **19** durchgeführt. Allerdings wurde hier DMPO **90** mit in die Reaktionsgefäße gegeben, um die möglichen entstehenden kurzlebigen Radikale in langlebige umzuwandeln. Denn DMPO **90** kann als Radikalfänger fungieren und wird dabei selbst in ein langlebiges Radikal umgewandelt^[78] (siehe Abb. **61**).

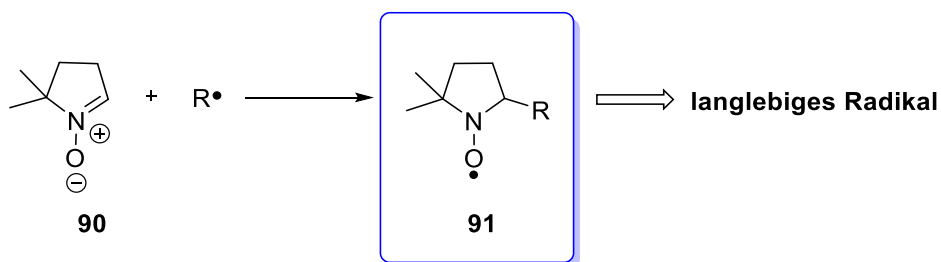


Abb. 61: DMPO **90** kann mit Radikalen reagieren und diese abfangen und wandelt sich dabei in ein langlebiges Radikal **91** um (siehe Struktur im blauen Kasten).^[78]

In der folgenden Tabelle **31** wurden die Ergebnisse in Hinblick auf die Benzoinkondensationen mit Benzaldehyd **19** und den Katalysatoren **A** und **B** und DMPO **90** unter Standardbedingungen aufgezeigt. In **Eintrag 1** wurden die Resultate der Benzoinkondensation mit dem Katalysator **A** dargestellt. Die Reaktion wurde wieder ESR-spektroskopisch verfolgt (1. ESR-Spektrum wurde nach 10 min aufgenommen). Es wurde kein ESR-Signal detektiert, das bedeutet, dass es sich unter diesen Bedingungen und mit diesem Katalysator **A** nicht nur keine Radikale bildeten (siehe Tabelle **31**), sondern es konnten mit diesem Ergebnis aus Tabelle **31**, **Eintrag 1** auch keine kurzlebigen Radikale beobachtet werden. Das gleiche Ergebnis wurde auch für **Eintrag 2** erhalten. Hier wurde Katalysator **B** unter Standardbedingungen in einer Benzoinkondensation in abs. THF mit PhCHO **19** und DMPO **90** versetzt. Es wurden ebenfalls keine Radikale detektiert.

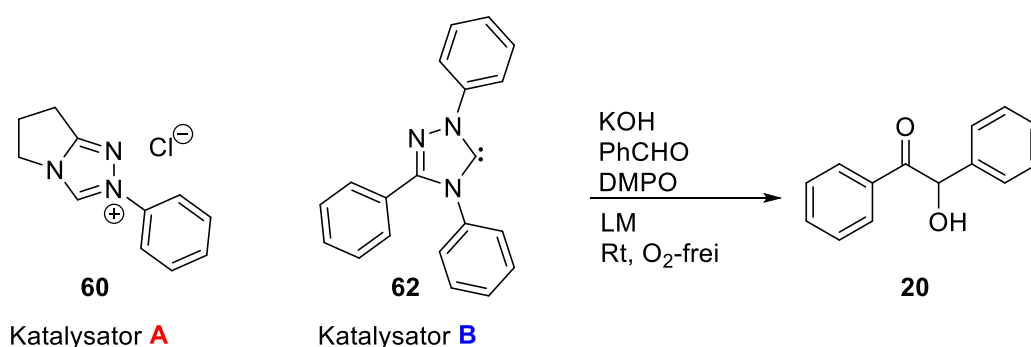


Tabelle 31: Benzoinkondensationen mit den Katalysatoren **A** und **B** in Hinsicht auf kurzlebige Radikale. Falls kurzlebige Radikale vorhanden sein sollten, sollten sie mit DMPO **90** in langlebige Radikale überführt werden.

Eintrag	Kat.	Kat. [Äq.]	RCHO	RCHO* [M]	KOH [Äq.]	LM* [Äq.]	ESR-Signal	ESR-Messung
1	A	0.1	PhCHO	0.4	0.1	abs. <i>i</i> PrOH	nein	10 min
2	B	0.1	PhCHO	0.4	0.1	abs. THF	nein	10 min

*LM und Aldehyde wurden vom Sauerstoff befreit (freeze-pump-thaw-Methode, 3x)

Aus diesen erzielten Ergebnissen aus den Tabellen **30** und **31** konnte nun geschlossen werden, dass sich mit den Triazolium und Imidazolium Katalysatoren **A-D** unter den verwendeten Bedingungen in der NHC-katalysierten Benzoinkondensation keine Radikale bildeten.

Aufgrund dessen, dass sich in unveröffentlichten Ergebnissen des AK-Rehbein gezeigt hatte, dass sich mit bestimmten Katalysatoren, mit Chlorid als Gegenion, keine Radikale in der Benzoinkondensation unter Standardbedingungen erzeugen lassen konnten. Es aber mit demselben Katalysator, allerdings diesmal mit Bromid als Gegenion, es möglich war ESR-Signale zu beobachten,^[79] wurde anschließend

hier untersucht, ob es mit dem Katalysator **A**, der ebenfalls ein Chlorid als Gegenion trug, nicht zu einem Gegenion-Effekt kam, wie im eben beschriebenen Fall, und deswegen keine Radikale in diesen Reaktionen generiert worden sind (siehe Tabelle **30** und **31**).

Darum wurden die Benzoinkondensationen unter Standardbedingungen nochmals mit dem Katalysator **A 61**, diesmal mit BF_4^- als Gegenion, durchgeführt. Mit BF_4^- sollte es keine Probleme hinsichtlich des Gegenions geben, da bereits Radikale mit 3,4,5-Trimethylthiazolium Tetrafluoroborat **58** in Benzoinkondensationen erzeugt worden sind. In Tabelle **32** sind die Resultate bezüglich der Benzoinkondensationen mit Katalysator **61** und verschiedenen Aldehyden unter Standardbedingungen dargestellt.

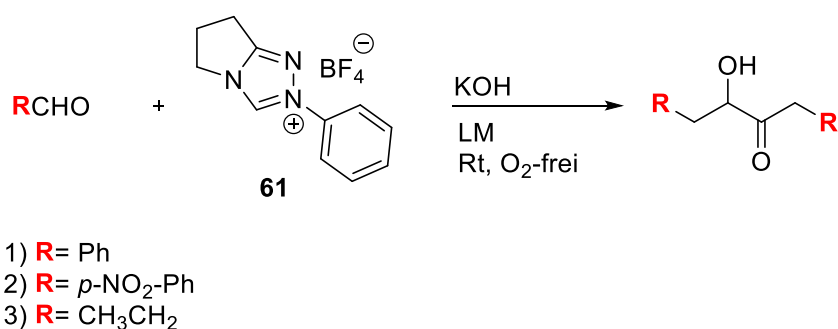


Tabelle 32: Benzoinkondensation mit **61** unter sauerstofffreien Bedingungen. Untersuchung des Gegenioneneffektes.

Eintrag	Kat. [Äq.]	RCHO	RCHO* [M]	KOH [Äq.]	LM*	ESR- Signal	ESR- Messung	Umsetzung zu Benzoin [3 h]
1	0.1	PhCHO	0.4	0.1	abs. <i>i</i> PrOH	nein	10 min	ja
2	0.1	PhCHO	0.4	0.1	abs. <i>i</i> PrOH	nein	2 min	ja
3	0.1	<i>p</i> -NO ₂ - PhCHO	0.4	0.1	abs. <i>i</i> PrOH	nein	10 min	nein
4	0.1	CH ₃ CH ₂ CHO	0.4	0.4	abs. THF	nein	10 min	nein

*LM und Aldehyde wurden vom Sauerstoff befreit (freeze-pump-thaw-Methode, 3x)

In **Eintrag 1** und **2** wurde PhCHO **19** mit dem Katalysator **61** unter Standardbedingungen umgesetzt. Es wurden in beiden Fällen keine ESR-Signale beobachtet, sowohl nach 2 min als auch nach 10 min nicht. Allerdings konnte nach drei Stunden ein Umsatz zu Benzoin **20** beobachtet werden. Die Benzoinkondensationen mit *p*-Nitrobenzaldehyd **19f** und Propionaldehyd **83** lieferten ebenfalls negative

Resultate bezüglich der gebildeten Radikale (**Eintrag 3, 4**). Somit konnte ein Gegenioneneffekt ausgeschlossen werden.

Abschließend kann gesagt werden, dass es unter den, in den Tabellen **30-32**, gezeigten Ergebnissen unter Standardbedingungen in den verschiedenen Benzoinkondensationen mit den unterschiedlichen Aldehyden und den Triazolium **60, 61, 62** und Imidazolium **59** Katalysatoren keine Radikale nachgewiesen werden konnten. Es bildeten sich also keine radikalischen Intermediate mit Triazolium und Imidazolium Katalysatoren in der Benzoinkondensation.

5.31: Untersuchung der Stetter-Reaktion auf Radikale mittels ESR-Spektroskopie

Für die NHC-katalysierte Benzoinkondensation konnte bereits nachgewiesen werden, dass sich Radikale, unter Verwendung des Katalysators 3,4,5-Trimethylthiazolium Iodid **25**, unter Standardbedingungen bildeten (siehe [36][38] und für die Bildung von Radikalen unter anderen Bedingungen^[39]).

Da sich die NHC-katalysierte Benzoinkondensation und die NHC-katalysierte Stetter-Reaktion recht ähnlich sind, wurde die Stetter-Reaktion, ebenfalls hinsichtlich der Bildung von radikalischen Intermediaten, untersucht. In der Stetter-Reaktion reagiert ein Aldehyd mit einer ungesättigten Carbonylverbindung unter NHC-Katalyse (Stetter *et al.*^[29]) zu einem Diketon. Hier wurden Benzaldehyd **19** und Methylvinylketon **92** in einer NHC-katalysierten (3,4,5-Trimethylthiazolium Iodid **25**) Stetter-Reaktion unter sauerstofffreien Bedingungen umgesetzt und ESR-spektroskopisch verfolgt. Die Ergebnisse dieser Reaktionen wurden in Tabelle **33** dargestellt.

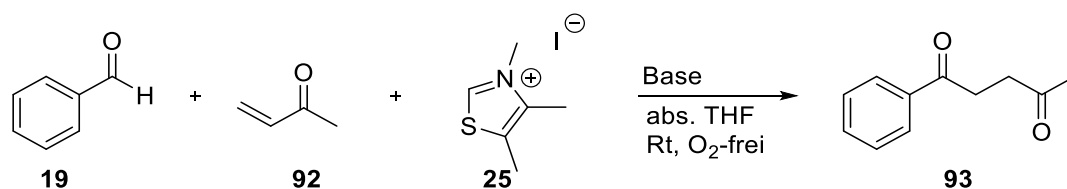


Tabelle 33: Durchführung und Untersuchung der klassischen Stetter-Reaktion mit Benzaldehyd **19** und MVK **92** in Hinblick auf radikalische Intermediate:

Eintrag	PhCHO ^a [M]	MVK ^a [M]	Kat. [Äq.]	Base	Base [Äq.]	Umsetzung zum Diketon	Umsetzung zu Benzoin	ESR- Signal
1	0.4*	0.4*	0.1	KOH	0.1	ja	ja	ja
2	0.4**	0.4**	0.1	KOH	0.1	ja	ja	ja
3	0.4**	0.4**	1.0	KOH	1.0	ja	nein	ja
4	0.4**	0.4**	0.1	K ₂ CO ₃	0.1	ja	ja	ja
5	-	0.4	0.1	KOH	0.1	-	-	nein
6	-	0.4	0.1	K ₂ CO ₃	0.1	-	-	nein

^aAldehyde und Vinylcarbonylverbindung wurden vom Sauerstoff befreit (freeze-pump-thaw-Methode, 3x), *Zugabe: Erst MVK **92**, dann PhCHO **19**, **Zugabe: Gleichzeitige Zugabe von MVK **92** und PhCHO **19**.

In **Eintrag 1** wurde die Stetter-Reaktion mit MVK **92** und PhCHO **19** und 3,4,5-Trimethylthiazolium Iodid **25** als Katalysator und KOH als Base unter Standardbedingungen in abs. THF durchgeführt. Die Zugabe der Aldehyde erfolgte nacheinander, d.h. dass zuerst MVK **92** und anschließend PhCHO **19** zur Katalysatorlösung gegeben worden sind. Hier wurde eine Umsetzung sowohl zum Benzoin, **20** als auch zum Diketon **93** beobachtet und auch die ESR-spektroskopische Untersuchung dieser Reaktionslösung lieferte ESR-Signale. In den **Einträgen 2-4** wurde das Versuchsprotokoll so geändert, dass PhCHO **19** und MVK **92** gleichzeitig zur Katalysatorlösung gegeben worden sind. Hier wurden in **Eintrag 2** (Standardbedingung, KOH als Base) und **Eintrag 4** (Standardbedingung, K₂CO₃ als Base) jeweils eine Bildung zum Benzoin **20** und zum Diketon **93** beobachtet, auch wurden ESR-Signale aufgezeichnet. In **Eintrag 3** wurde ein anderes stöchiometrisches Verhältnis getestet. Die Substrate **19** und **92** und der Katalysator **25** und die Base KOH wurden im Verhältnis 1:1 verwendet. In diesem Fall wurden, wie zuvor in den **Einträgen 1, 2** und **4** radikalische Intermediate per ESR-Spektroskopie nachgewiesen. Allerdings konnte hier nur eine Umsetzung zum Diketon **93**, nicht aber zum Benzoin **20** beobachtet werden. In **Eintrag 5** und **6** wurde jeweils nur das MVK **92** unter Standardbedingungen zur Katalysatorlösung gegeben. Der einzige Unterschied in den **Einträgen 5** und **6** bestand in der Wahl der Base (**Eintrag 5**: KOH; **Eintrag 6**: K₂CO₃). Es wurde in beiden Fällen kein ESR-Signal beobachtet.

In Abbildung 62 wurde das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Stetter-Reaktion aus **Eintrag 1** beispielhaft aufgezeigt. Das Spektrum wurde 3 Stunden nach der Zugabe von MVK **92** und PhCHO **19** zur Katalysatorlösung unter Standardbedingungen aufgenommen. Die einzelnen Signale für Benzoin **20** und Diketon **93** wurden mit unterschiedlichen Farben (blau für **20**; rot für **93**) im Spektrum gekennzeichnet. Die Verschiebungen der Produkte **93** und **20** stimmten mit denen aus der Literatur überein^[80]. Also bildete sich neben dem eigentlichen Stetter-Reaktions Produkt, dem Diketon **93**, auch Benzoin **20**.

Produktspektrum der Stetter-Reaktion unter Standardbedingungen
PhCHO **19** und MVK **92** mit 3,4,5-Trimethylthiazoliumiodid **25** und KOH in abs. THF unter sauerstofffreien Bedingungen

$^1\text{H-NMR}$: 400 MHz in CDCl_3

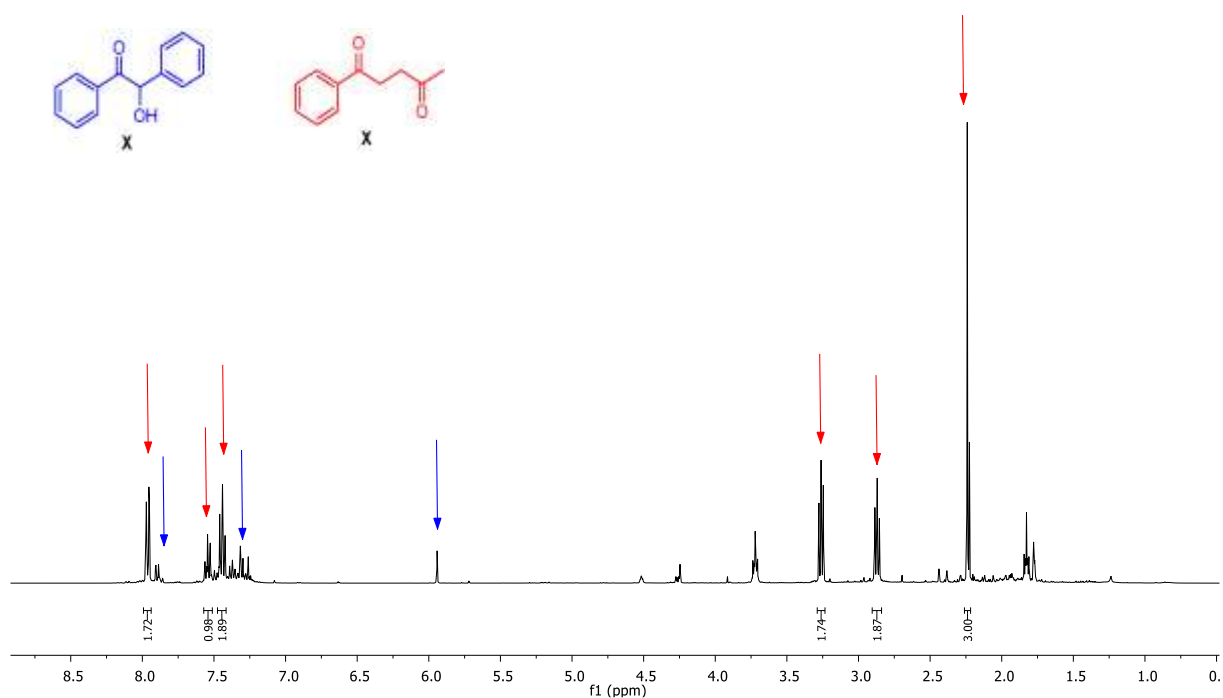


Abb. 62: Darstellung des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums der Stetter-Reaktion mit MVK **92** und PhCHO **19** unter NHC-Katalyse unter Standardbedingungen (0.1 Äq. Katalysator **25**, 0.1 Äq. KOH, sauerstofffrei). Die einzelnen Verschiebungen der NMR-Signale der Produkte **20** und **93** wurden farblich gekennzeichnet (Benzoin: blau; Diketon: rot).

Neben diesem, unter Standardbedingungen, beobachteten Produktspektrum, wurden in allen durchgeführten Stetter-Reaktionen radikalische Intermediate beobachtet. In der folgenden Abbildung **63** wurde das ESR-Signal aus der Stetter-Reaktion von **Eintrag 1** dargestellt.

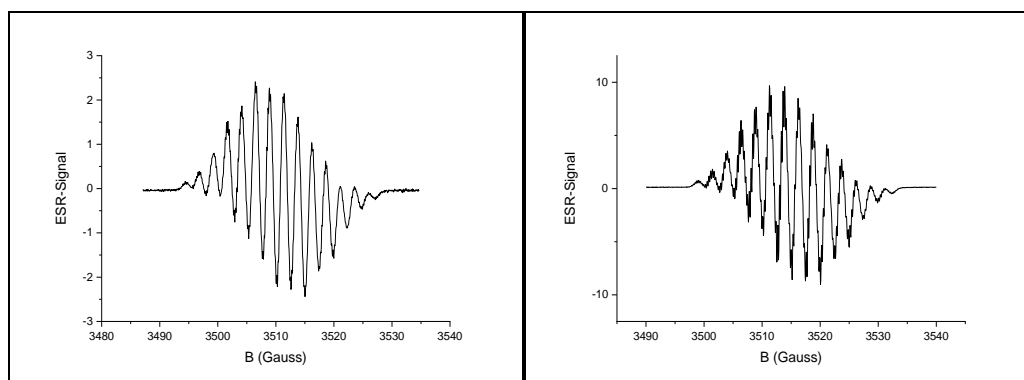


Abb. 63: Links: ESR-Signal der Stetter-Reaktion aus MVK **92**, PhCHO **16**, 3,4,5-Trimethylthiazolium Iodid **25** (0.1 Äq.) und KOH (0.1 Äq.) in abs. THF unter sauerstofffreien Bedingungen (aufgenommen nach 11 min). **Rechts:** ESR-Signal der Benzoinkondensation aus PhCHO **19**, 3,4,5-Trimethylthiazolium Iodid **25** (0.1 Äq.) und KOH (0.1 Äq.) in abs. *i*PrOH unter sauerstofffreien Bedingungen (aufgenommen nach 11 min).

Dieses ESR-Signal bestand aus 14 Linien und besaß einen α -Wert von 2.54 Gauss. Durch Vergleichen dieses ESR-Signals der Stetter-Reaktion (Standardbedingung, PhCHO **19**, MVK **92**, Katalysator **25**, KOH) mit einem aufgenommenen ESR-Signal der Benzoinkondensation (Standardbedingung, PhCHO **19**, Katalysator **25**, KOH) ließ sich eine gewisse Ähnlichkeit feststellen (Abb. **63**). Beide ESR-Signale setzten sich aus 14 Linien zusammen und besaßen α -Werte von 2.54 Gauss (Stetter-Reaktion) und 2.29 Gauss (Benzoinkondensation). Aufgrund der Analogie dieser ESR-Signale, konnte darauf geschlossen werden, dass die Bildung der Produkte **20** und **93** in beiden Fällen (Stetter-Reaktion, Benzoinkondensation) über ähnliche radikalische Intermediate verlaufen musste.

5.32: Computerchemische Untersuchung der Radikaluhrreaktion in der Benzoinkondensation mit PhCp-Radikaluhr **89**

Im Arbeitskreis Rehbein wurden bereits vor dieser Arbeit, Arbeiten (Bachelor- und Masterarbeiten) zum Thema radikalische NHC-katalysierte Benzoinkondensation durchgeführt^{[36][37][38][39][40]}. Einige hiervon beschäftigten sich mit dem Einsatz von Radikaluhren in der Benzoinkondensation, um neue Rückschlüsse aus dem Mechanismus der radikalischen NHC-katalysierten Benzoinkondensation ziehen zu können^{[36][38]}. In bisher unveröffentlichten Ergebnissen aus dem AK-Rehbein wurden zunächst Benzoinkondensationen mit Cyclopropylcarbaldehyd **88** durchgeführt^[38]. Die Idee hierbei war radikalische Intermediate indirekt über die NMR-Spektroskopie nachzuweisen.

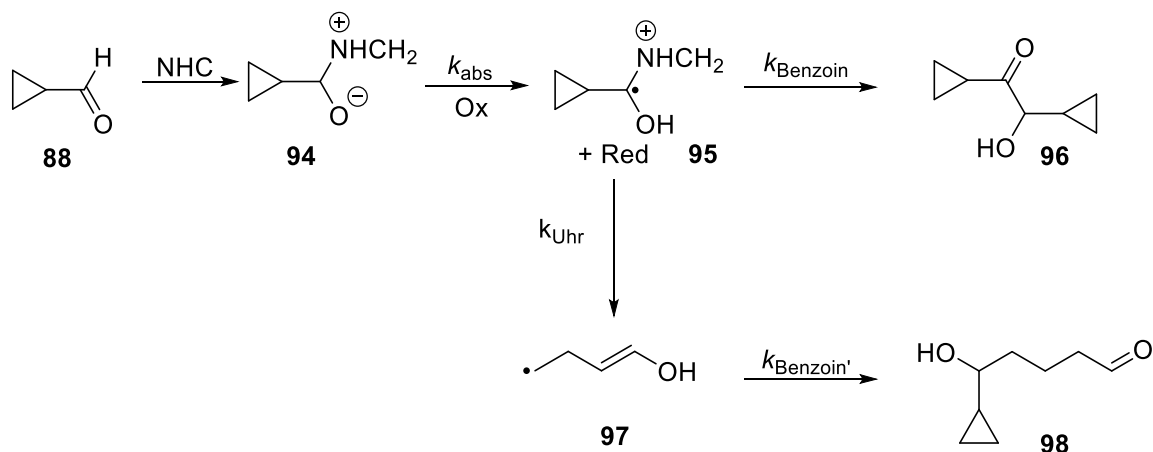


Abb. 64: Darstellung einer Benzoinkondensation mit Cyclopropylaldehyd **88** unter NHC-Katalyse. Da es sich bei Cyclopropylaldehyd **88** um eine Radikaluhr handelt, sollte es zu einer Ausbildung von zwei Reaktionspfaden kommen, die Benzoinreaktion und die Radikaluhrreaktion.^[38]

Denn wie in Abb. 64 aufgezeigt, sollte die Radikaluhr **88** theoretisch mit dem NHC in einer Benzoinkondensation reagieren und zwei verschiedene Reaktionspfade durchlaufen, den Benzoinbildungspfad und den Radikaluhrpfad. Beide Produkte (Benzoin **96** und Radikaluhrprodukt **98**) sollten somit theoretisch im NMR zu sehen sein, wenn es zu einer Öffnung des Cyclopropylringes der Radikaluhr **88** kommen würde. In den durchgeführten Experimenten im AK-Rehbein kam es mit der Cyclopropylcarbaldehyd-Radikaluhr **88** zu keinem Nachweis des Radikaluhrpfades, also gab es keine Öffnung des Ringes.^[38] Und es wurden ebenfalls mit besagter Radikaluhr keine Radikale direkt über die ESR-Spektroskopie nachgewiesen.^[38] Durch diese Ergebnisse konnte man auf drei verschiedene Rückschlüsse kommen: 1. Vermutung: Es bilden sich keine Radikale mit der Cyclopropylcarbaldehyd-Radikaluhr **88**. Diese Vermutung konnte mit Hilfe der Computerchemie widerlegt werden^[38]. 2. Vermutung: Das Radikal bildet sich, allerdings öffnet der Ring nicht. 3. Vermutung: Das gebildete Radikal ist zu kurzlebig (der geöffnete Ring schließt sich viel zu schnell wieder). Um die Vermutungen 2 und 3 zu untersuchen wurden in Arbeiten^{[36][37]} die Radikaluhren modifiziert und sowohl praktisch in Benzoinkondensationen als auch computerchemisch untersucht. Die Radikaluhr **88** wurde soweit modifiziert, dass Phenylringe an den Cyclopropylring gebracht worden sind. Mit beiden Radikaluhren (Diphenylcyclopropylcarbaldehyd **89**, Phenylcyclopropylcarbaldehyd **90**) konnten direkt Radikale mit Hilfe der ESR-Spektroskopie nachgewiesen werden.^{[36][39]} Allerdings kam es auch hier in beiden Fällen zu keiner Öffnung des Cyclopropylringes.^{[36][39]} Chris Dechow konnte in seiner Bachelorarbeit bereits computerchemisch nachweisen, warum sich der Ring der Phenylcyclopropylcarbaldehyd-Radikaluhr **90** nicht öffnet.^[38] Die computerchemischen Ergebnisse dieser Dissertation bezogen sich nun auf die Diphenylcyclopropylcarbaldehyd-Radikaluhr **89**. Hier war die Fragestellung dieselbe wie in Chris Dechows Fall: Warum öffnet sich der Ring dieser Radikaluhr **89** nicht?

Um diese Frage beantworten zu können, wurden Optimierungs-, Frequenz- und Populationsanalysen von verschiedenen Verbindungen durchgeführt (Abb. 65), um ein Reaktionsdiagramm erstellen zu können. Es wurde die Methode (u)B3LYP und der Basissatz 6-31G* verwendet. Die Rechnungen wurden sowohl in der Gasphase als auch im Lösungsmittelmodell (PCM= 2-Propanol) durchgeführt. Die Öffnung des Cyclopropylringes wurde für die deprotonierte Form **98-de** (Abb. 65) und die protonierte Form **98-pro** (ebenfalls Abb. 65) computerchemisch dargestellt.

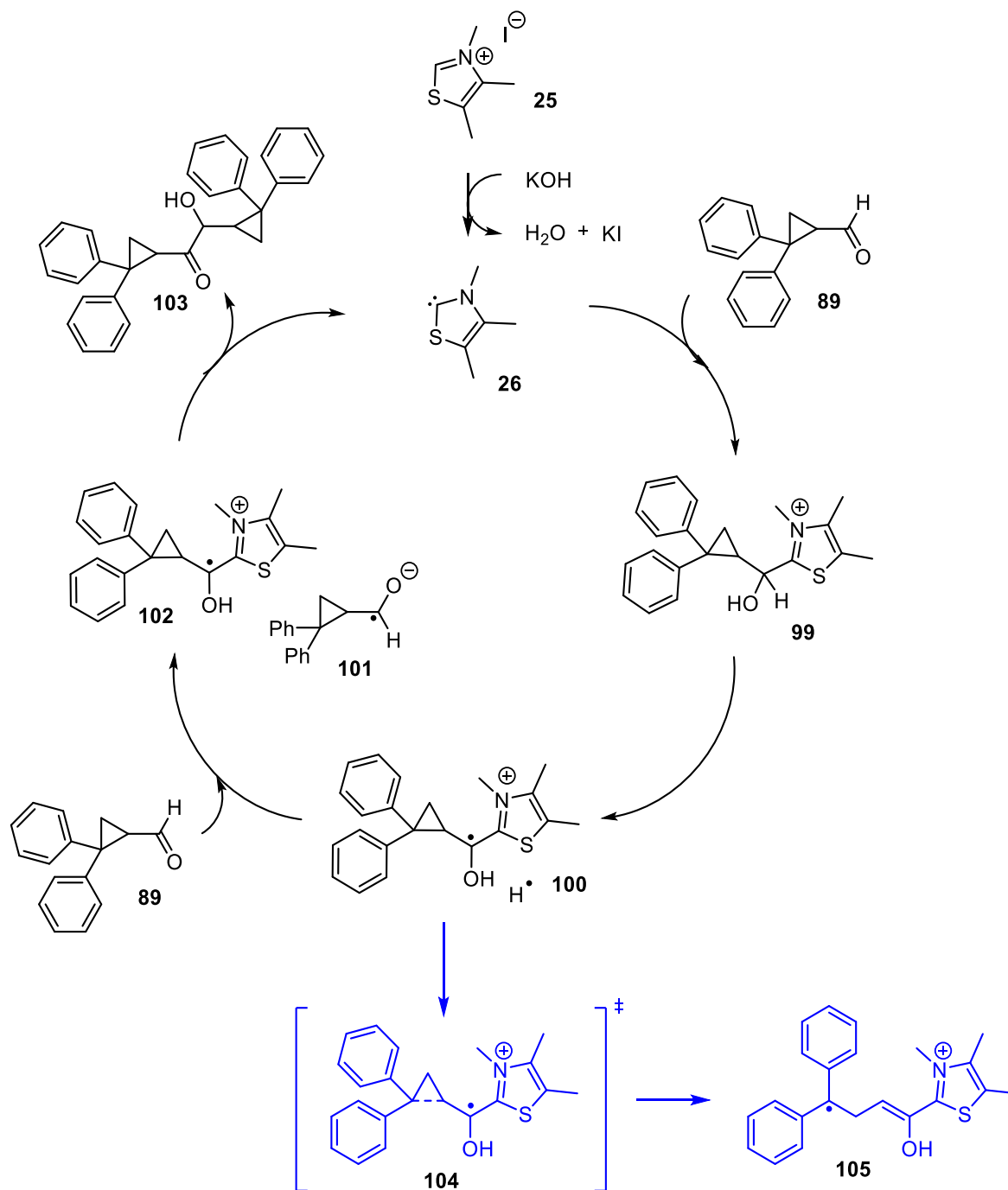


Abb. 65: Darstellung des Mechanismus der radikalischen Benzoinkondensation (NHC-katalysiert) mit der Diphenylcyclopropylcarbaldehyd-Radikal **89**. Der blau gekennzeichnete Pfad stellt die Öffnung des Cyclopropylringes dar.

In Abbildung 66 ist der Reaktionsverlauf der deprotonierten Verbindungen auf B3LYP/6-31G* in der Gasphase aufgezeigt. Die computerchemisch berechneten ΔG -Werte, angegeben in kcal/mol, wurden gegen die Reaktionskoordinate aufgetragen. Das Zwitterion **99** wurde als Ausgangswert (=0 kcal/mol) festgelegt und alle berechneten ΔG -Werte, die in den Abbildungen 66 und 67 dargestellt worden sind, beziehen sich auf diesen Ausgangswert.

Der berechnete ΔG -Wert für das Radikalintermediat lag bei 32.2 kcal/mol. Der Übergangszustand, der die Öffnung des Cyclopropylringes zeigte, lag bei 63.6 kcal/mol. Diese hohe Aktivierungsbarriere kann bei Raumtemperatur niemals überwunden werden, also kann es unter diesen Bedingungen keine Ringöffnung geben. Die geöffnete Radikalstruktur **105** hatte mit 49.6 kcal/mol ebenfalls einen hohen ΔG -Wert. Ein weiteres Indiz, dass es zu keiner Ringöffnung kommen konnte, ist in Abbildung 66 im roten Kasten zu sehen. Hier ist die Radikalstruktur **100** zu sehen. In dieser Verbindung sind die Spindichten, mit Hilfe einer Populationsanalyse, des freien Elektrons dargestellt. Es ist zu sehen, dass sich die Spindichte größtenteils am Sauerstoffatom und im NHC-Ring (hier vor allem am Schwefelatom und C-1-Atom) befindet. Für die Möglichkeit einer Ringöffnung müsste sich die Spindichte am Carbonyl-C-Atom befinden, was sie in diesem Fall allerdings nicht tut. Deswegen kann hier gesagt werden, dass es unter diesen Umständen, hohe Aktivierungsbarriere im Übergangszustand und die Ergebnisse der Spindichtenanalyse (keine Spindichte am Carbonyl-C-Atom) zu keiner Ringöffnung des Cyclopropylringes im deprotonierten Fall kommen kann.

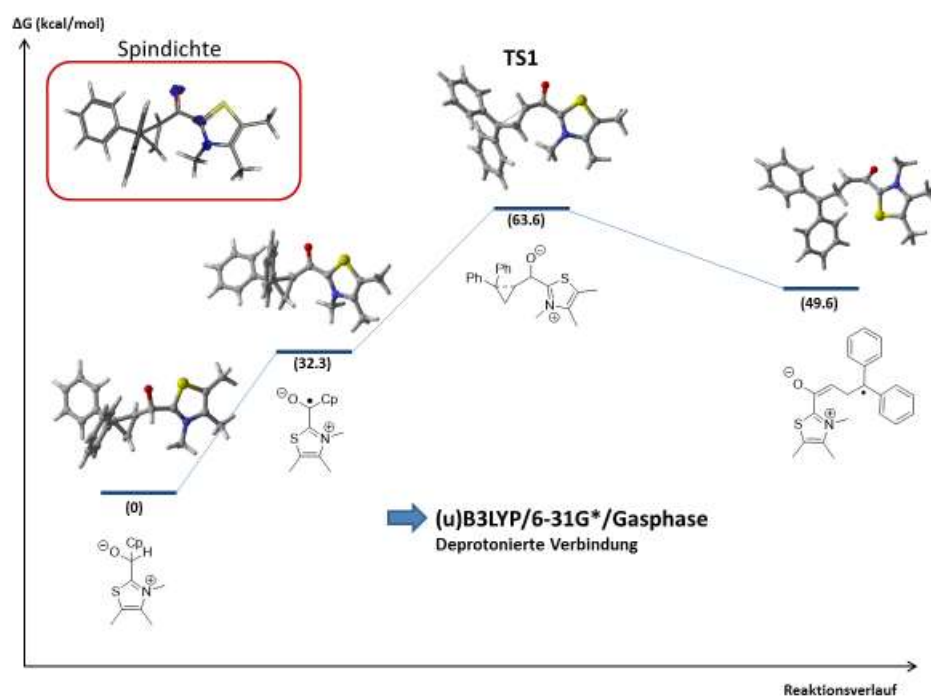


Abb. 66: Darstellung des Reaktionsverlaufes des Diphenylcyclopropyladuktes **99-de** (deprotoniert) aus 3,4,5-Trimethylthiazolium Iodid **25** und Diphenylcyclopropylradikal **89** zur geöffneten Radikalstruktur **105** (auf B3LYP/6-31G*/Gasphase berechnet).

Die eben beschriebenen Ergebnisse wurden für die deprotonierten Verbindungen erzielt. In der nächsten Abbildung **67** sind die Ergebnisse für die protonierten Verbindungen aufgezeigt. Es wurden wieder die computerchemisch berechneten ΔG -Werte gegen die Reaktionskoordinate aufgetragen. Das protonierte Radikalintermediat **100** hatte hier einen ΔG -Wert von 75.5 kcal/mol und der protonierte Übergangszustand **104** einen von 70.0 kcal/mol. Das bedeutet, dass die Bildung des protonierten Radikalintermediates die höchste Aktivierungsbarriere besaß. Die offene protonierte Radikalstruktur **105** hatte einen ΔG -Wert von 66.2 kcal/mol. D.h. das zunächst sehr viel Energie aufgebracht werden muss, um das Radikal zu bilden, und dann etwas Energie wieder frei wird (vom protonierten Radikalintermediat **100** zur offenen Radikalstruktur **105**). Wird nun die Spindichteverteilung im protonierten Radikal **100** betrachtet (siehe Struktur im roten Kasten in Abb. **67**), so ist zu sehen, dass sich diese vor allem am Carbonyl-C-Atom befindet. Also am relevanten Atom für die Ringöffnung. Das bedeutet, dass aufgrund der Spindichteverteilung am Carbonyl-C-Atom, könnte es zu einer Ringöffnung des Cyclopropylringes kommen. Dagegen spricht allerdings, dass zunächst eine sehr hohe Barriere von 75.5 kcal/mol überwunden werden müsste, um überhaupt erst einmal das protonierte Radikalintermediat **100** zu bilden. Also kann zusammenfassend für die protonierten Verbindungen gesagt werden, dass es zu keiner Ringöffnung kommen kann, da die Aktivierungsbarriere von 75.5 kcal/mol zur Bildung des Radikalintermediates zu hoch ist, um bei Raumtemperatur im Experiment überwunden werden zu können.

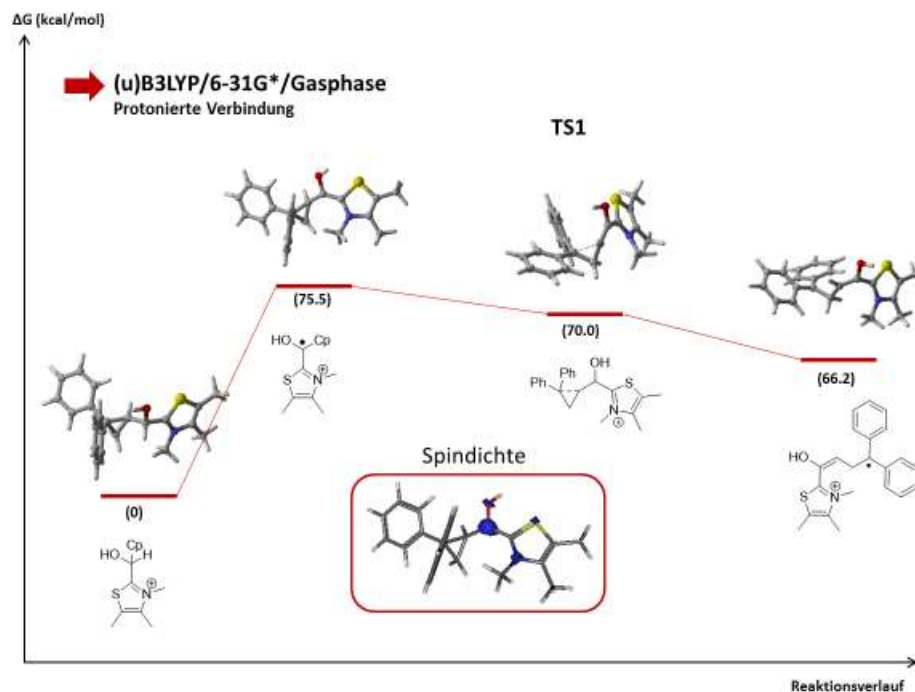


Abb. 67: Darstellung des Reaktionsverlaufes des Diphenylcyclopropyladuktes (protoniert) aus 3,4,5-Trimethylthiazolium Iodid **25** und Diphenylcyclopropylradikaluhr **89** zur geöffneten Radikaluhrstruktur **105** (auf B3LYP/6-31G*/Gasphase berechnet).

Werden nun die eben diskutierten beiden Reaktionsverläufe (deprotoniert und protoniert) mit den Ergebnissen aus dem Experiment^[36] verglichen (Radikale vorhanden, keine Ringöffnung), so kann gesagt werden, dass es wahrscheinlich ist, dass die deprotonierte Struktur experimentell vorliegt, da hier die Barriere für die Radikalbildung der deprotonierten Verbindung (32.3 kcal/mol) deutlich unter der der protonierten Form (75.5 kcal/mol) lag. Außerdem befindet sich die Spindichte in der deprotonierten Radikalstruktur nicht am relevanten Carbonyl-C-Atom, also ist es unwahrscheinlich, dass sich der Cyclopropylring öffnen würde, was wiederum mit dem Experiment übereinstimmt, da hier keine Ringöffnung im NMR beobachtet worden ist.^{[36][38]}

Die in Abb. 66 und Abb. 67 dargestellten Reaktionsverläufe wurden in der Gasphase berechnet. Da Experimente normalerweise im Lösungsmittel (hier: 2-Propanol) durchgeführt werden, wurden diese beiden eben beschriebenen Reaktionsverläufe noch einmal mit Hilfe des PC-Modells (PCM= 2-Propanol) berechnet. Es wurde wieder die Methode B3LYP und der Basissatz 6-31G* verwendet.

In Abbildung 68 wurden beide Verläufe, sowohl der für den deprotonierten, als auch der für den protonierten Verlauf dargestellt. Es wurden die computerchemisch berechneten ΔG -Werte gegen die Reaktionskoordinate aufgezeigt.

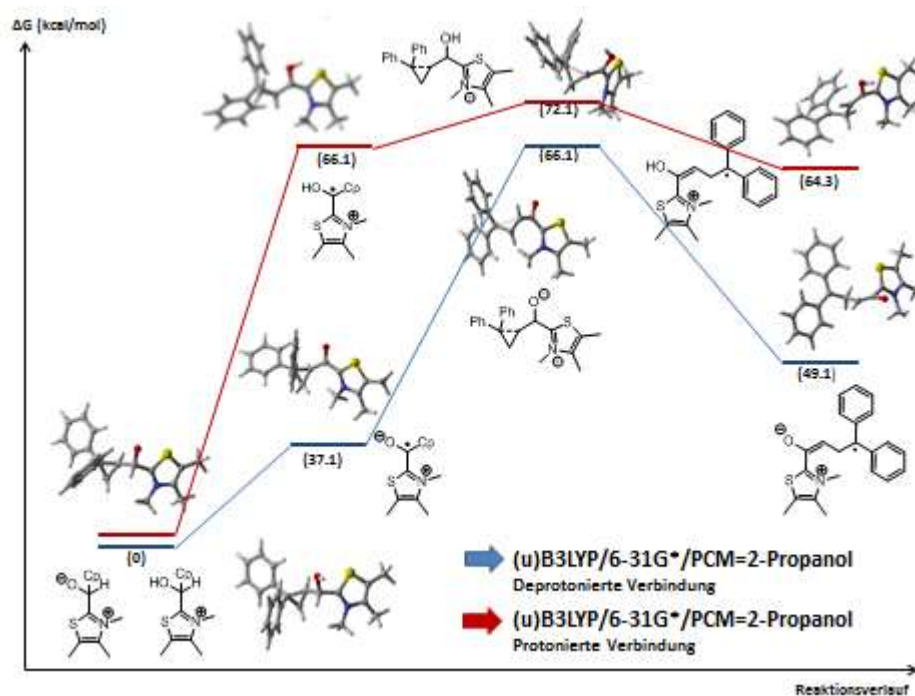


Abb. 68: Darstellung des Reaktionsverlaufes des Diphenylcyclopropylradikales (protoniert und deprotoniert) aus 3,4,5-Trimethylthiazolium Iodid **25** und Diphenylcyclopropylradikal **89** zur geöffneten Radikalstruktur (auf B3LYP/6-31G*/PCM=2-Propanol berechnet).

Im deprotonierten Fall (Abbildung 68; blauer Weg) wurde für das Radikalintermediat ein ΔG -Wert von 37.1 kcal/mol im PC-Modell berechnet, welcher etwas höher liegt, als der ΔG -Wert für das Radikalpaar im deprotonierten Fall in der Gasphase. Für die Ringöffnung müsste anschließend eine Aktivierungsbarriere von 29.0 kcal/mol überwunden werden, welche bei Raumtemperatur schwer zu überbrücken sein sollte. Also ergibt diese Rechnung im PC-Modell die gleiche Aussage wie in der Gasphase. Es wird keine Ringöffnung im deprotonierten Fall stattfinden, da die Aktivierungsbarriere zu hoch liegt, um bei Raumtemperatur überwunden zu werden (Aussage stimmt mit Experiment überein; keine Ringöffnung im NMR). Für den protonierten Fall läuft es ebenfalls auf die identische Aussage, wie beim protonierten Fall in der Gasphase, hinaus. Denn es wurde für die Bildung des Radikals **100** ein ΔG -Wert von 66.1 kcal/mol berechnet. Das bedeutet, dass diese Reaktion nicht bei Raumtemperatur ablaufen kann. Dies spricht auch wieder für die Aussage, dass die Reaktion eher über das deprotonierte Intermediat (37.1 kcal/mol) verläuft als über das protonierte (66.1 kcal/mol), da im Experiment ja Radikale ESR-spektroskopisch nachgewiesen werden konnten.

In der folgenden Abbildung 69 wurden die berechneten Übergangszustände zur Übersicht vergrößert dargestellt.

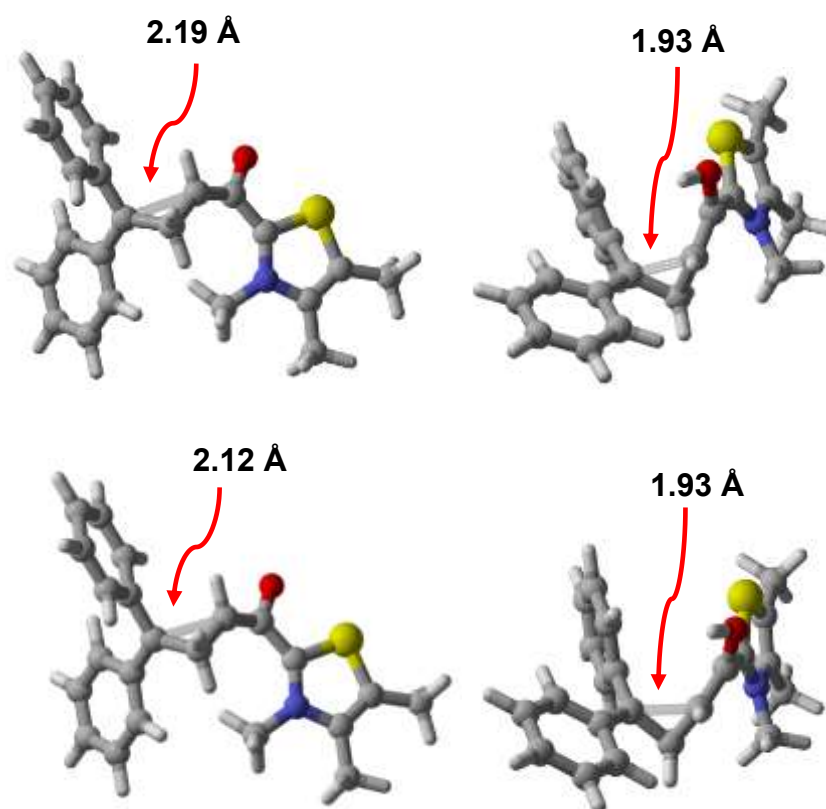


Abb. 69: Darstellung der Übergangszustände des Diphenylcyclopropylradikals (protoniert und deprotoniert) aus 3,4,5-Trimethylthiazolium Iodid **25** und Diphenylcyclopropylradikal **89** zur geöffneten Radikalstruktur (auf B3LYP/6-31G*/ Gasphase (oben) und B3LYP/6-31G*/ PCM=2-Propanol (unten) berechnet).

Teil II

**Synthese eines Vorläufermoleküls zur Untersuchung von nichtstatistisch-
dynamischen Effekten in Radikalurreaktionen**

6: Einleitung und Kenntnisstand Teil II

6.1: Nichtstatistisch-Dynamische Effekte^{[2][81]}

In den letzten Jahren wurde vermehrt festgestellt, dass bewährte Konzepte zum Verstehen von Reaktionsmechanismen, die auf der Grundlage von statistischen Modellen, wie z.B. der Übergangszustandstheorie (TST)^[82] oder der Rice-Ramsperger-Kassel-Marcus-Theorie^[83] basieren, nicht immer ausreichend sind, um Produktverhältnisse in mehrstufigen Reaktionen zu beschreiben.^[84]

Im klassischen Fall werden die erhaltenden Produktverhältnisse einer kinetisch kontrollierten Reaktion mit Hilfe des TST-Modells beschrieben. Hierbei werden zwei verschiedene Reaktionspfade verglichen, welche über zwei unterschiedliche Übergangszustände (TS1 und TS2) verlaufen. Es wird nun das Produkt gebildet, welches über den energetisch niedrigeren Übergangszustand verläuft. In dem in Abbildung 71 dargestellten Fall, würde sich das Produkt P2 bevorzugt bilden.

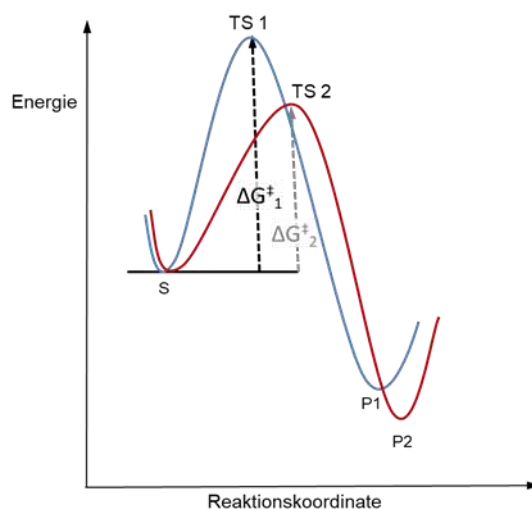


Abb. 71: Darstellung eines einstufigen Reaktionsdiagramms, indem zwei unterschiedliche Reaktionspfade verglichen werden. Es wird Produkt P2 bevorzugt gebildet, da es über den niedrigeren Übergangszustand verläuft.^[2]

Für den oben beschriebenen Fall, also eine einstufige Reaktion ohne Intermediat, kann das TST-Modell exakte Voraussagen bezüglich der Produktverhältnisse machen. Anders sieht dies bei mehrstufigen Reaktionen aus, die über ein Intermediat verlaufen (Abb. 72). Wird nun die Produktverteilung in Abbildung 72 betrachtet, könnte gedacht werden, dass hier ebenfalls das Produkt bevorzugt gebildet wird, welches über den niedrigeren Übergangszustand verläuft. Dies ist hier allerdings nicht der Fall, denn es könnte ebenso gut P2` bevorzugt gebildet werden. Es würde also zu einem unerwarteten Produktgemisch kommen. Das TST-Modell stößt bei mehrstufigen Reaktionen, die über ein Intermediat verlaufen, also an seine Grenzen. Warum ist das TST-Modell also keine gute Näherung für die oben genannte Reaktion? Der Grund ist der, dass in den statistischen Modellen angenommen wird, dass die

Verteilung der überschüssigen kinetischen Energie (IVR, intramolekulare Schwingungsrelaxation) im Intermediat schneller verläuft als die chemischen Transformationen, wie der Bindungsbruch und Bindungsbildung, stattfinden können.^[85] Wenn es nun so sein sollte, dass die IVR langsamer verlaufen würde, als die chemischen Transformationen, dann können die erhaltenden Produktselektivitäten nicht mehr mit dem klassischen TST-Modell beschrieben werden, da hier andere Faktoren die Produkteverhältnisse beeinflussen. Die Barrieren der Übergangszustände nach dem Intermediat spielen dann keine oder nur noch eine untergeordnete Rolle.

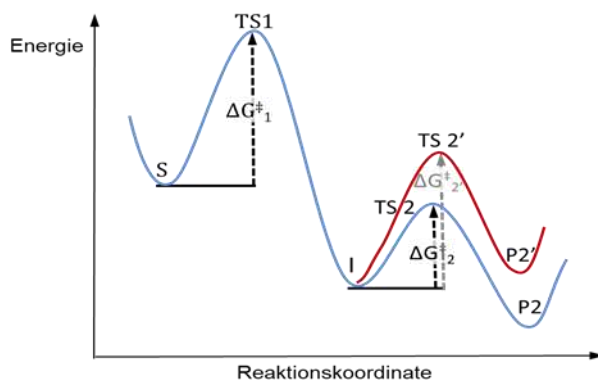


Abb. 72: Darstellung einer zweistufigen Reaktion. Nach dem Intermediat erfolgt eine Verzweigung der Reaktion.^[2]

Die Faktoren, die sich auf die Produktselektivitäten in mehrstufigen Reaktionen auswirken, wenn die IVR im Intermediat langsamer als die chemischen Transformationen verläuft, werden als nichtstatistisch-dynamische Effekte (ndE) bezeichnet.^[85] Es werden folgende zwei Effekte als nichtstatistisch-dynamische Effekte zusammengefasst. Der erste Effekt wird als direkte Trajektorien bezeichnet.^[86] Direkte Trajektorien sind Trajektorien, die entlang der Reaktionskoordinate keine Richtungsänderung bedürfen, auch wenn das heißt, dass sie das kinetisch oder thermodynamisch weniger bevorzugte Produkt bilden.^[86] Der zweite Effekt wird als Kopplung von Schwingungsmoden bezeichnet.^[86] Zum Beispiel führen im Intermediat die Kopplungen der Schwingungsmoden dazu, dass es zu einer Aktivierung der Schwingungsmode kommt, die mit den einzelnen Reaktionskoordinaten assoziiert ist.^[86]

Nichtstatistisch-dynamische Effekte können noch nicht explizit vorhergesagt werden. Die Vorhersagen zum Auftreten von ndE, können nur bei Reaktionen mit bestimmten PES-Profilen durchgeführt werden.^[87] Diese PES-Profile müssen einen hohen ersten Übergangszustand besitzen und einen zweiten deutlich niedrigeren Übergangszustand, als der erste bzw. eine fast nicht vorhandene Aktivierungsbarriere (Abb. 73). Durch das Durchlaufen der ersten energetisch hohen Barriere entsteht ein Intermediat mit hoher überschüssiger kinetischer Energie.^[87] Dieses Aufladen des Intermediates mit kinetischer Energie ist eine notwendige Voraussetzung für das Auftreten von ndE. Darüber hinaus muss dieser Energieüberschuss selektiv einem Reaktionspfad nach dem Intermediat zur Verfügung stehen und

nicht statistisch über alle Freiheitsgrade des Moleküls verteilt sein. Diese selektive Aktivierung bleibt erhalten, wenn die intramolekulare Schwingungsrelaxation (IVR) langsamer ist als die chemische Transformation.^[87]

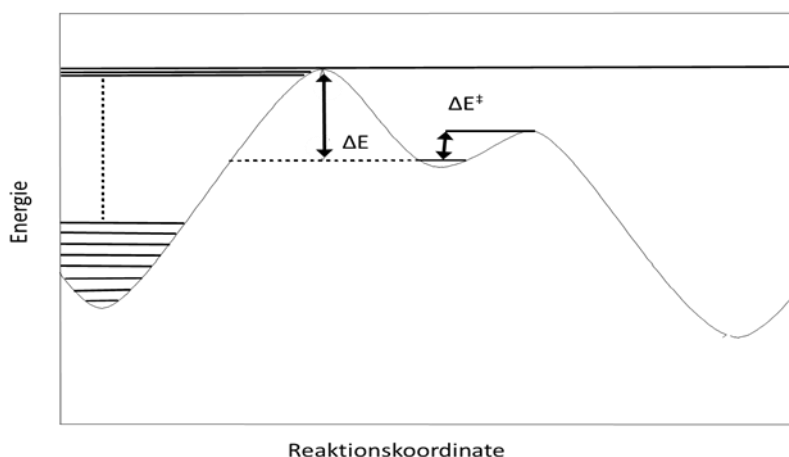


Abb. 73: Abbildung eines PES-Profil, welches Hinweise auf ndE enthält.^[2] Der erste Übergangszustand liegt energetisch höher als der zweite, welches eine Voraussetzung für das Auftreten von ndE ist.^[2]

6.2: Mögliche Konsequenzen von Nichtstatistisch-Dynamischen Effekten

Es gibt verschiedene mögliche Konsequenzen durch das Auftreten von nichtstatistisch-dynamischen Effekten (ndE). Eine mögliche Konsequenz ist das Auftreten von Produktverhältnissen, die dem Vorhersagen auf Basis der kinetischen Kontrolle widersprechen.

Im Folgenden werden Beispiele für das Auftreten von nicht vorhersagbaren Produktverhältnissen gegeben. In der Arbeitsgruppe von Singleton *et al.* wurde die Hydroborierung an einfachen terminalen Alkenen diesbezüglich untersucht.^[88] Bei der Hydroborierung, also der Anlagerung von BH_3 an einer Doppelbindung, können theoretisch zwei unterschiedliche Produkte entstehen: das Markovnikov-Produkt **1** und das *anti*-Markovnikov-Produkt **2**.



Abb. 74: Hydroborierung von einfachen terminalen Alkenen (Singleton *et al.*).^[88]

In Standardwerken der Bücher der organischen Chemie wird als bevorzugtes Produkt bei der Hydroborierung stets das *anti*-Markovnikov-Produkt **109** genannt. Als Grund hierfür wird der stabilere

Übergangszustand des *anti*-Markovnikovs-Produkts **109** im Gegensatz zum Übergangszustand des Markovnikov-Produkts **108** genannt.^{[88][89]} Singleton *et al.*^[90] führten verschiedene Hydroborierungen mit einfachen Alkenen experimentell durch. Hierbei kamen Produktverhältnisse zustande, die sich nicht mit den klassischen Modellen wie z.B. das TST-Modell beschreiben lassen. Zum Beispiel wurden für die Hydroborierung von Propen-*d*₆ mit 100 Äquivalenten BH₃-THF bei 21 °C ein Produktverhältnis von 90:10 von primären **111** und sekundären Alkoholen **112** erhalten. Das Verhältnis wurde per NMR-Spektroskopie ermittelt. Eigentlich hätte die Gruppe um Singleton *et al.* ein Verhältnis von 99:1 erwartet, welches sie computerchemisch berechnet hatten.^[90]

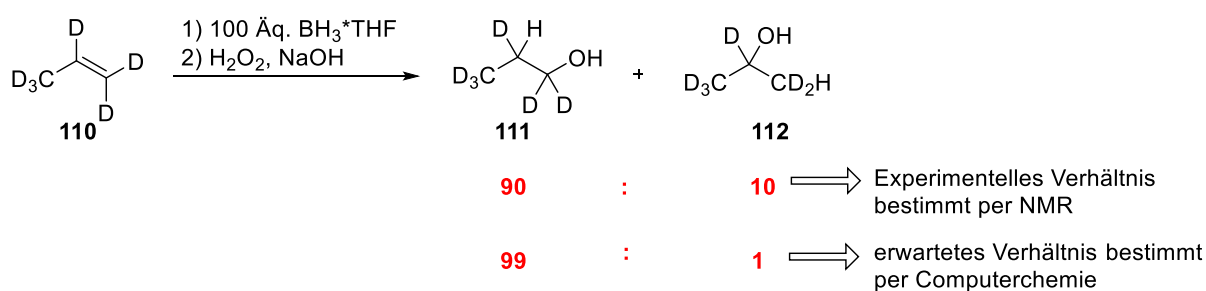


Abb. 75: Hydroborierung von Propen-*d*₆ mit BH₃-THF. Es wurden nicht erwartete Regioselektivitäten in der Reaktion erhalten. (Singleton *et al.*).^[90]

Diese Diskrepanz wurde mit Hilfe der ndE erklärt. Die Umsetzung zum sekundären Alkohol **112**, also die Regioselektivität der Reaktion, kommt durch Trajektorien zustande. Eine Erklärung hierfür ist in Abbildung **76** zu finden. Dort wurde ein Reaktionsdiagramm der Hydroborierung abgebildet. Es wurden in diesem Diagramm die Reaktionsenthalpie gegen die Reaktionskoordinate aufgetragen. Es ist in diesem Diagramm zu sehen, dass sich das Intermediat aus BH₃ und Alken fast ohne Energieaufwand bildet, da zu Beginn der Reaktion keine Energiebarriere existiert. Die Bildung des Intermediates (**INT**; Abb. **76**) verläuft auch mit einem Energiegewinn von 10-11 kcal/mol ab, wodurch viel überschüssige Energie im Intermediat (**INT**) vorhanden ist, da die folgende Energiebarriere sehr gering war. Da die Energiebarrieren für die Bildung der beiden Produkte (**M**, **A**; Abb. **76**) sehr niedrig waren, im Gegensatz zur Energiebarriere davor, kam es dazu, dass die überschüssige Energie aus dem Intermediat (**INT**) direkt dazu führt, dass die Produkte **M** und **A** gebildet werden und dass die Energie nicht dem Lösungsmittel abgegeben wurde, um diesen Überschuss an Energie auszugleichen. Das bedeutet, dass das Reaktionsdiagramm dieser Reaktion eher dafürspricht, dass die Produktverhältnisse mit den ndE erklärt werden können und nicht mit der klassischen Übergangszustandstheorie.

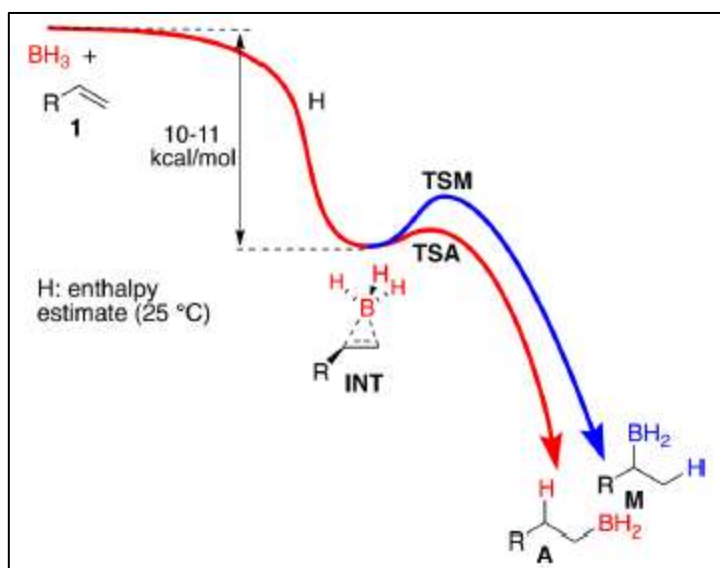


Abb. 76: Darstellung des berechneten Reaktionsdiagramms der Hydroborierung von einfachen terminalen Alkenen mit BH_3 (Singleton *et al.*).^[90]

Singleton *et al.* untersuchten ebenfalls die Ozonolyse von Vinylethern.^[90a] Hier traten ebenfalls Produktverhältnisse auf, die mit den normalen klassischen statistischen Modell nicht beschrieben werden konnte. In diesen Reaktionen wirkten also auch nsdE.

Nichtstatistisch-dynamische Effekte wurden auch in anderen Reaktionen beobachtet bzw. vermutet. Zum Beispiel bei der thermischen $\text{C}^2\text{-C}^6$ -Zyklisierung von Enyn-Allenen^[90b] oder bei der Diels-Alder Reaktion von Tetrazinen.^[90c]

Eine weitere Reaktion, bei der nichtstatistisch-dynamische Effekte wirken und mit denen die Produktverhältnisse beschrieben werden können, ist die thermische Zersetzung von 2,3-Diazabicyclo[2.2.1]hept-2-ene (DBH) **114** unter Freisetzung von Stickstoff. Bei dieser Reaktion wurde bevorzugt Bicyclo[2.1.0]pentan-*exo,exo*-2,3,-*d*₂ **117** gebildet (Abb. **77**) mit einer Präferenz von 5:1 im Gegensatz zum Produkt **116** (Abb. **77**). In der Arbeitsgruppe von Carpenter *et al.* wurde diese Reaktion untersucht.^[91]

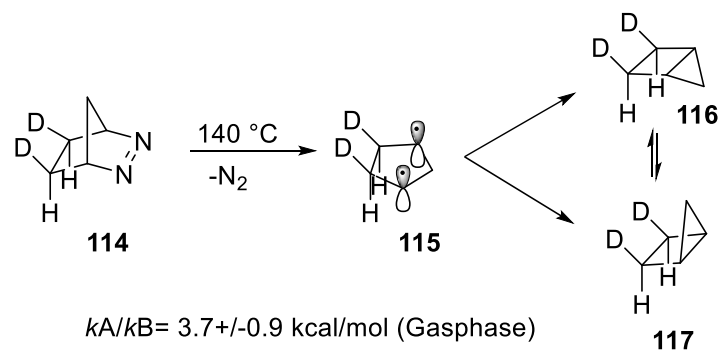


Abb. 77: Thermische Zersetzung von DHB **114** unter Freisetzung von Stickstoff (Carpenter *et al.*).^[91]

Dazu wurden computerchemische Studien durchgeführt. In der folgenden Abbildung **78** wurden die berechneten Reaktionsenthalpien gegen die Reaktionskoordinate aufgetragen. In diesem Diagramm ist zu erkennen, warum bevorzugt Bicyclo[2.1.0]pentan-*exo,exo*-2,3-*d*₂ **117** gebildet wird. Biradikal **115** wird mit einer hohen kinetischen Energie von ca. 14 kcal/mol gebildet. Diese überschüssige kinetische Energie kann nun dazu beitragen, dass das Produkt **117** bevorzugt gebildet werden kann.

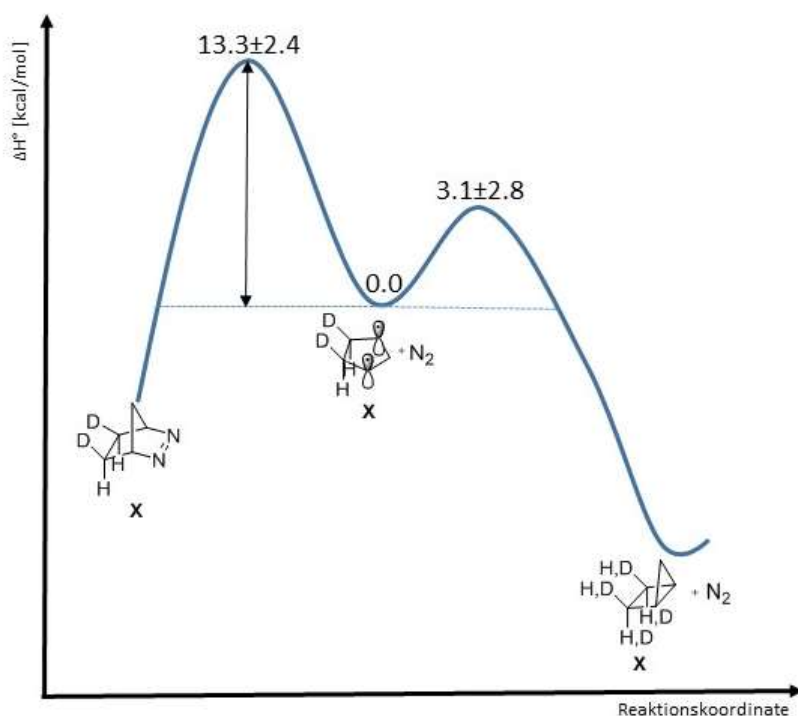


Abb. 78: Darstellung des berechneten Reaktionsdiagramms der Zersetzung von DHB **114** unter Freisetzung von Stickstoff. (Carpenter *et al.*^[91] und Review^[92]).

Eine weitere Möglichkeit, um die Änderung der Stereoisomerie in der oben beschriebenen Reaktion (thermische Zersetzung von 2,3-Diazabicyclo[2.2.1]hept-2-ene (DBH) **114**) zu erklären, ist das

sogenannte Phase-Space-Diagramm.^[93] In Abbildung 79 wurde ein solches Diagramm dargestellt. In diesen Diagrammen nehmen die Trajektorien die Form einer Helix an, da die Dynamik eines einfachen harmonischen Oszillators sowohl als Position der Masse gegen die Zeit als auch das Momentum gegen die Zeit aufgetragen wird. Wird diese Helix anschließend so dargestellt, dass Position gegen die Zeit aufgetragen wird, ergibt sich hieraus eine sinusförmiger Kurvenverlauf (siehe Abb. 79). Bei der Auftragung des Momentums gegen die Position ergibt sich das Phase-Space-Diagramm (blauer Ring, Abb. 79). Der Nutzen in solchen Phase-Space-Diagrammen liegt jetzt vor allem daran, dass sie die Phasen der Vibrationsbewegung beschreiben.

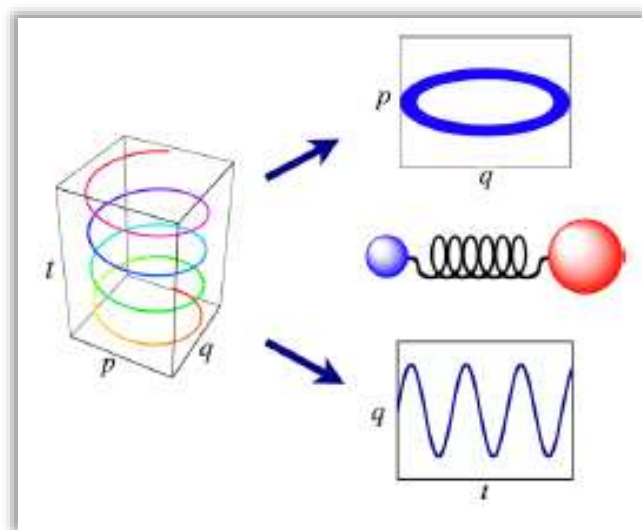


Abb. 79: Darstellung der Trajektorien als Helix und deren Projektionen in die tq - und pq -Ebene. (Carpenter et al.^[93] und Review Rehbein et al.^[92]).

In der folgenden Abbildung 80 wurde ein solches Phase-Space-Diagramm für die thermische Zersetzung von DHB 114 dargestellt. Die großen roten Kreise sowohl auf der linken als auch der rechten Seite des Diagramms stellen die „Ausgänge“ zu den beiden möglichen Produkten 116 und 117 dar. Der kleine rote Punkt markiert das Eintreten des Biradikals 115. Der rote Pfeil markiert die Vibrationsbewegung. Es wird also bevorzugt das Produkt 117 gebildet, bei dem es zu einer Inversion der Konfiguration kommt.

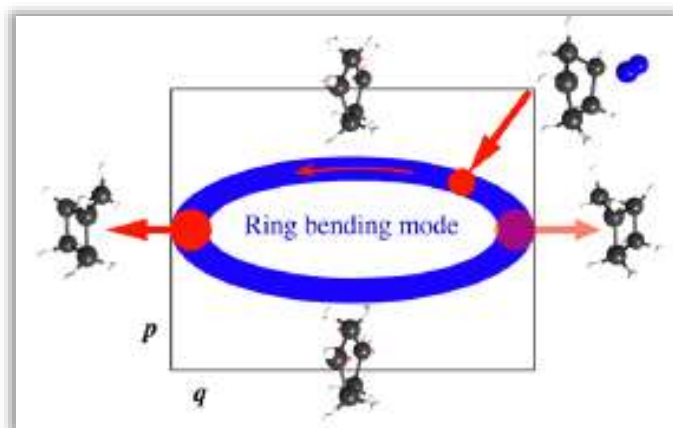


Abb. 80: Abbildung des Phase-Space-Diagramms der Zersetzung von DHB **114**. (Carpenter *et al.*^[93] und Review^[92]).

Eine weitere Konsequenz von nichtstatistisch-dynamischen Effekten in Reaktionen ist die Bildung von Produkten, die in einer oszillatorischen Art und Weise gebildet werden. Das bedeutet, dass sich das Verhältnis der Produkte 1 und 2 zyklisch mit der Zeit ändert (zumindest in den ersten Femtosekunden der Reaktion).

Ein Beispiel hierfür wurde in der Gruppe von Carpenter *et al.*^[94] untersucht: die Abspaltung eines Methylradikals aus dem Acetonradikal-Kation. Es ist bekannt, dass diese Abspaltung des Methylradikals nicht mit Hilfe der RRKM-Theorie beschrieben werden kann.^[94] Denn bei der Betrachtung von **120** ist zu sehen, dass beide Methylgruppen im Acetonradikal-Kation **120** symmetrisch sind und es bei der Abspaltung einer Methylgruppe keine Bevorzugung einer Gruppe geben sollte. Dies ist aber nicht der Fall, da vor allem die neu gebildete Methylgruppe (Abb. **81**, rote Markierung) aus dem Molekül **120** abgegeben wird.

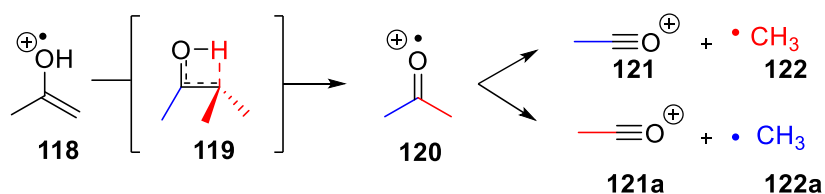


Abb. 81: Abspaltung der Methylgruppe **122/122a** aus dem Acetonradikal-Kation **120** unter oszillatorischer Art und Weise.^[94]

Dieses unerwartete Produktverhältnis wird mit Hilfe der nichtstatistisch-dynamischen Effekte beschrieben.

In der folgenden Abbildung **82** wurden die Produktverhältnisse der Abspaltung der Methylgruppe **122/122a** aus dem Acetonradikal-Kation **120** aufgezeigt (links). Die Produktverhältnisse wurden gegen die Zeit aufgetragen.

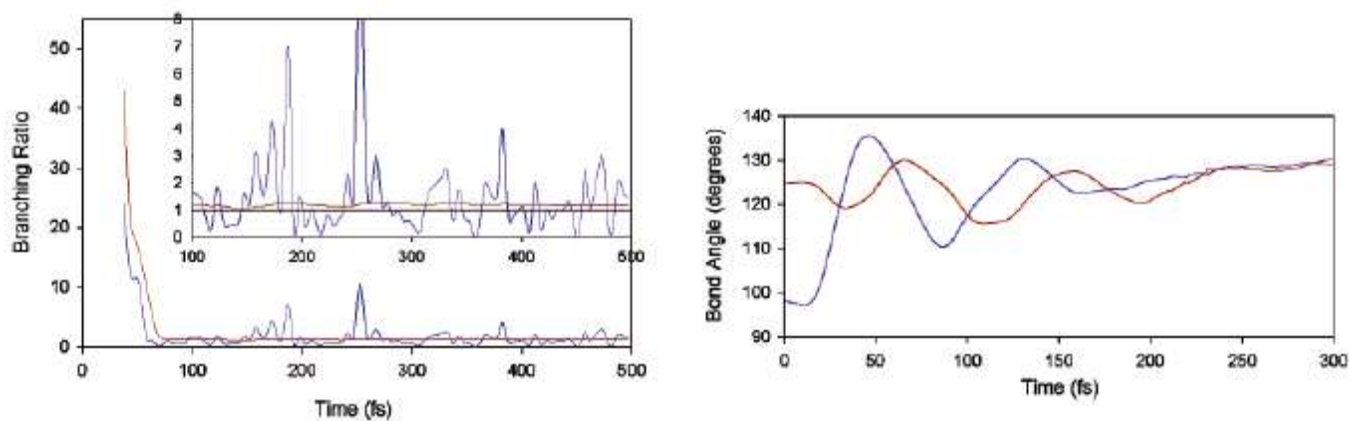


Abb. 82: Links: Auftragung der Produktverhältnisse gegen die Zeit der Abspaltung der Methylgruppe aus dem Acetonradikal-Kation **120**. Die Produktverhältnisse ändern sich oszillatorisch mit der Zeit. **Rechts:** Auftragung der Bindungswinkel der Methylgruppen im Intermediat **119** gegen die Zeit. Die rote Linie repräsentiert die neugebildete Methylgruppe. Die blaue Linie die bereits vorhandene Methylgruppe.^[94]

Aus dieser Abbildung **82** ist nun zu erkennen, dass sich die Produktverhältnisse oszillatorisch über die Zeit ändern, zumindest für die ersten 500 fs der Reaktion (Abb. **82**, links). Es ist außerdem zu sehen, dass zu Beginn der Reaktion nur die neugeformte Methylgruppe **122** aus dem Acetonradikal-Kation **120** bevorzugt abgespalten wird.

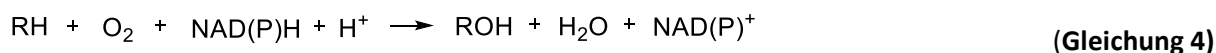
In Abbildung **82** wurden auf der rechten Seite die Bindungswinkel der neugebildeten Methylgruppe **122** und der bereits existierenden Methylgruppe im Übergangszustand **119** gegen die Zeit aufgetragen. Die rote Linie repräsentiert die neugebildete Methylgruppe und die blaue die bereits vorhandene Methylgruppe. Es ist zu erkennen, dass in den ersten Femtosekunden der Reaktion die neugebildete Methylgruppe einen Bindungswinkel von über 120° hat, im Gegensatz zur bereits vorhandenen Methylgruppe, die einen Winkel von 90° besitzt, was ebenfalls für die Bevorzugung der Abspaltung der neugebildeten Methylgruppe sprechen würde.

Eine dritte Konsequenz von nichtstatistisch-dynamischen Effekten ist, dass die Reaktionsgeschwindigkeiten weitaus höher sind als mit der Übergangszustandtheorie zu erwarten wäre.

6.3: Nichtstatistisch-Dynamische Effekte und die Cytochrom P-450 Oxidation^[81]

Die Cytochrom P-450 Enzyme kommen in vielen Lebewesen vor, sowohl in menschlichen und tierischen Zellen als auch in Bakterien und Pflanzen.^[95] Die Cytochrom P-450 Enzyme bestehen aus

400-530 Aminosäureeinheiten.^[95] Das aktive Zentrum des Enzyms besteht aus einer Häm-Einheit. Diese Enzyme können mit Hilfe von NAD(P)H und Sauerstoff Hydroxylierungsreaktionen katalysieren.



In der folgenden Abbildung **83** ist die Hydroxylierungsreaktion beispielhaft dargestellt. Die Hydroxylierungsreaktion verläuft in diesem postulierten Mechanismus über zwei Stufen: Die Abstraktion und der Rebound-Schritt.^[104] In der ersten Stufe, der durch Cytochrom P-450 katalysierten Hydroxylierung, kommt es zunächst zu einer homolytischen Spaltung der C-H-Bindung des Substrats durch den Eisenkomplex **123**, wodurch sich ein Radikal und der Eisenkomplex **124** bildet. Im Anschluss erfolgt der sogenannte Rebound-Schritt, bei dem es zu einer Übertragung der Hydroxylgruppe auf das Radikal kommt, wodurch sich ein Alkohol und Verbindung **125** bildet.

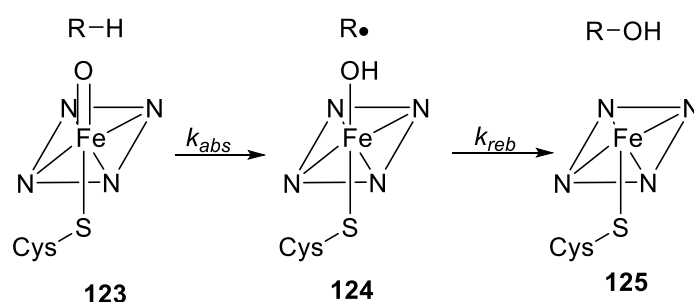


Abb. 83: Darstellung der Hydroxylierung durch Cytochrom P-450.^{[96][104]}

Die Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit für den Rebound-Schritt der Hydroxylierung wurde von Newcomb *et al.* mit Hilfe von sogenannten Radikaluhren bestimmt. Radikaluhren sind Verbindungen, die eingesetzt werden, um die Reaktionsgeschwindigkeiten von Reaktionen zu ermitteln.^[97] Radikaluhr-Reaktionen zählen zu den indirekten Methoden der Bestimmung der Kinetik einer Reaktion.^{[98][99][100]} Das bekannteste Beispiel für eine Radikaluhr bzw. eine Radikaluhr-Reaktion ist die Zyklisierung von 5-Hexenylradikal **126** zum Cyclopentylmethylradikal **127** über eine 5-*exo*-Zyklisierung (Abb. **84**).^{[98][99][100]} Weitere Radikaluhr-Reaktionen kommen durch Ringöffnung oder durch 1,2-Umlagerungen von radikalischen Verbindungen zustande (Abb. **84**).^{[98][99][100]}

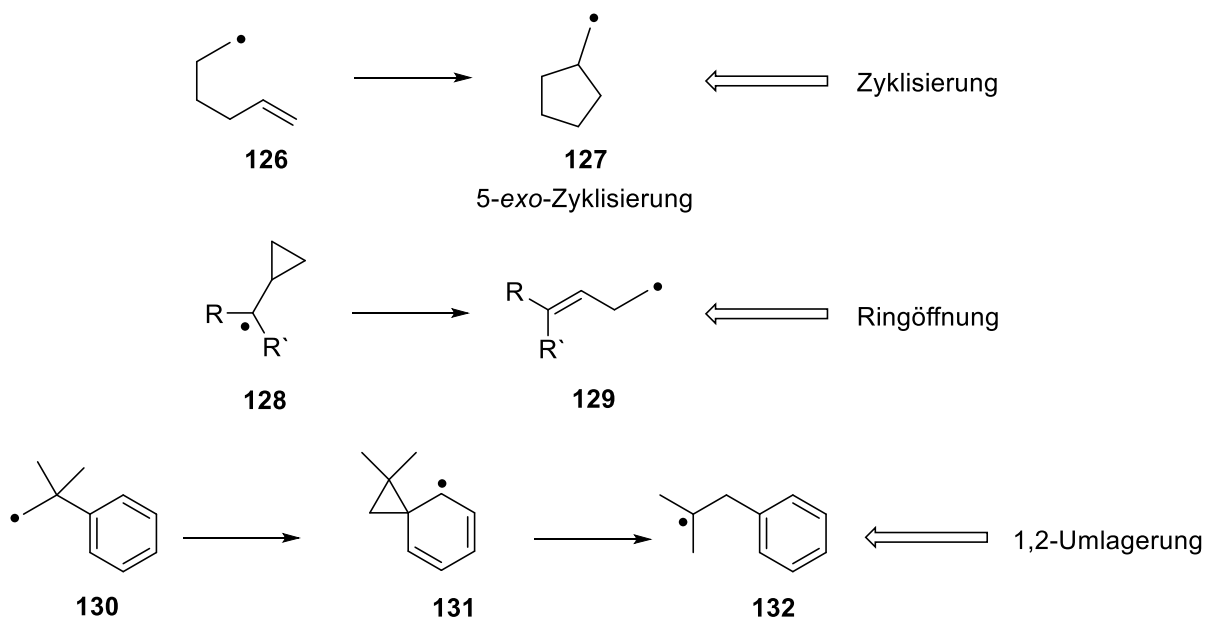


Abb. 84: Abbildung von drei gängigen Radikaluhr-Reaktionen (Zyklisierung, Ringöffnung, 1,2-Umlagerung).^{[98][99][100]}

Radikaluhren werden also eingesetzt, um unbekannte Reaktionsgeschwindigkeiten einer Reaktion zu bestimmen, indem ausgenutzt wird, dass die zu untersuchende Reaktion mit einer Reaktion von bekannter Geschwindigkeit verglichen wird (Radikaluhrreaktion). In der folgenden Abbildung **85** ist eine solche Reaktion zur Bestimmung einer Reaktionsgeschwindigkeit mit Radikaluhren dargestellt. Hier sollte die Geschwindigkeitskonstante des Rebound-Schrittes der P-450 Oxidation mit Hilfe einer von Newcomb *et al.*^[97] entwickelten Radikaluhr bestimmt werden.

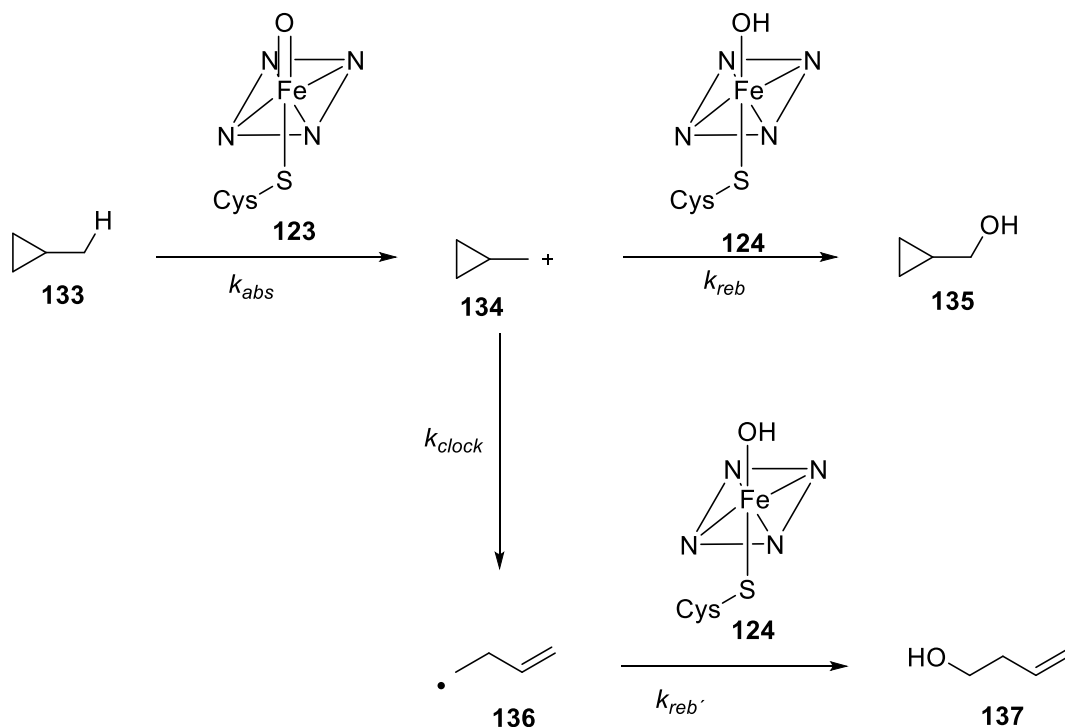


Abb. 85: Darstellung eines Einsatzes einer Radikaluhr zur Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit des Rebound-Schrittes in der Cytochrom P-450 Hydroxylierung.^{[97][101]}

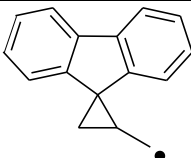
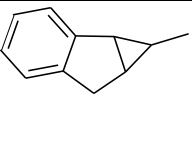
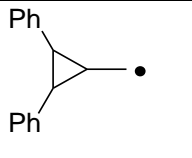
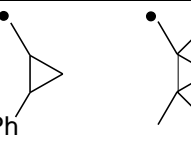
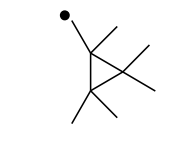
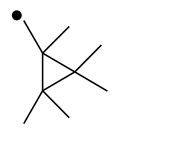
Um anschließend aus dieser durchgeführten Radikaluhrreaktion der Cytochrom P-450 Oxidation die Geschwindigkeitskonstante des Rebound-Schrittes bestimmen zu können, muss es zunächst einmal zu Produktgemischen kommen, da beide Produkte, sowohl das Produkt **135** der Hydroxylierung als auch das Produkt **137** der Radikaluhrreaktion, in die Berechnung der Geschwindigkeitskonstante eingehen. In Abbildung **86** wurde die Formel zur Berechnung der Geschwindigkeitskonstante des Rebound-Schrittes aufgezeigt. Zur Bestimmung von k_{reb} werden also die bekannte Geschwindigkeit der Radikaluhr (k_{clock}), die Produktverhältnisse von **135** und **137** und die Konzentration des Eisenkomplexes **124** benötigt.

$$k_{reb} = k_{clock} \cdot \frac{\left[\text{Cyclopropylmethanol (135)} \right]}{\left[\text{Dihydroxyalkene (137)} \right] \cdot \left[\text{Radical trap (124)} \right]}$$

Abb. 86: Formel zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten des Rebound-Schrittes der Cytochrom P-450 Oxidation.^[97]

In der Gruppe von Newcomb *et al.*^[102] wurden nach diesem oben erklärten Schema unterschiedliche ultraschnelle Radikaluhrreaktionen im Rebound-Schritt der Cytochrom P-450 Reaktion getestet, um die Geschwindigkeitskonstante des Rebound-Schrittes bestimmen zu können. In Tabelle 34 wurden die Ergebnisse dieser durchgeführten Radikaluhrreaktionen dargestellt. Beim Betrachten der Ergebnisse für die Geschwindigkeit des Rebound-Schrittes, für die in **Eintrag 1** und **2** eingesetzten Radikaluhren, fällt auf, dass die Reaktionsgeschwindigkeiten für Radikaluhr **138** bei 10^{13} s^{-1} und bei Radikaluhr **139** bei $1.4 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$ lagen. Diese Werte entsprechen der Geschwindigkeit einer molekularen Schwingung oder der Lebensdauer eines Übergangszustandes. Außerdem war es nicht möglich mit allen Radikaluhren, die getestet worden sind, eine einheitliche Geschwindigkeitskonstante für den Rebound-Schritt zu ermitteln.

Tabelle 34: Getestete Radikaluhren im Rebound-Schritt der P-450 Oxidation durch Newcomb *et al.*^[102]

Eintrag	1	2	3	4	5	6
Radikaluhr						
	138	139	140	141	142	143
k_{clock}	$4 \cdot 10^{12}$	$2.5 \cdot 10^{11}$	$3.0 \cdot 10^{11}$	$5.0 \cdot 10^{11}$	$2.0 \cdot 10^9$	$4.7 \cdot 10^9$
$k_{\text{reb}} [\text{s}^{-1}]$	10^{13}	$1.4 \cdot 10^{13}$	$7.0 \cdot 10^{12}$	$1.5 \cdot 10^{12}$	$2.5 \cdot 10^{11}$	$2.3 \cdot 10^{11}$

Diese erzielten Ergebnisse ließen vermuten, dass entweder bei der Radikaluhrreaktion von **138** ungewöhnliche Effekte auftreten oder aber in der P450 Oxidation selbst. Um die erste Hypothese hinsichtlich des Auftretens nichtstatistisch-dynamischer Effekte in der Radikaluhrreaktion von **138** zu testen, wurde ein Precursor **144** entwickelt (Abb. 87) der durch das Ausnutzen einer sehr schnellen Radikalreaktion (Norrish-Typ-II) die Möglichkeit bietet anhand des Produktspektrums Aussagen über das Auftreten nichtstatistisch-dynamischer Effekte zu treffen.

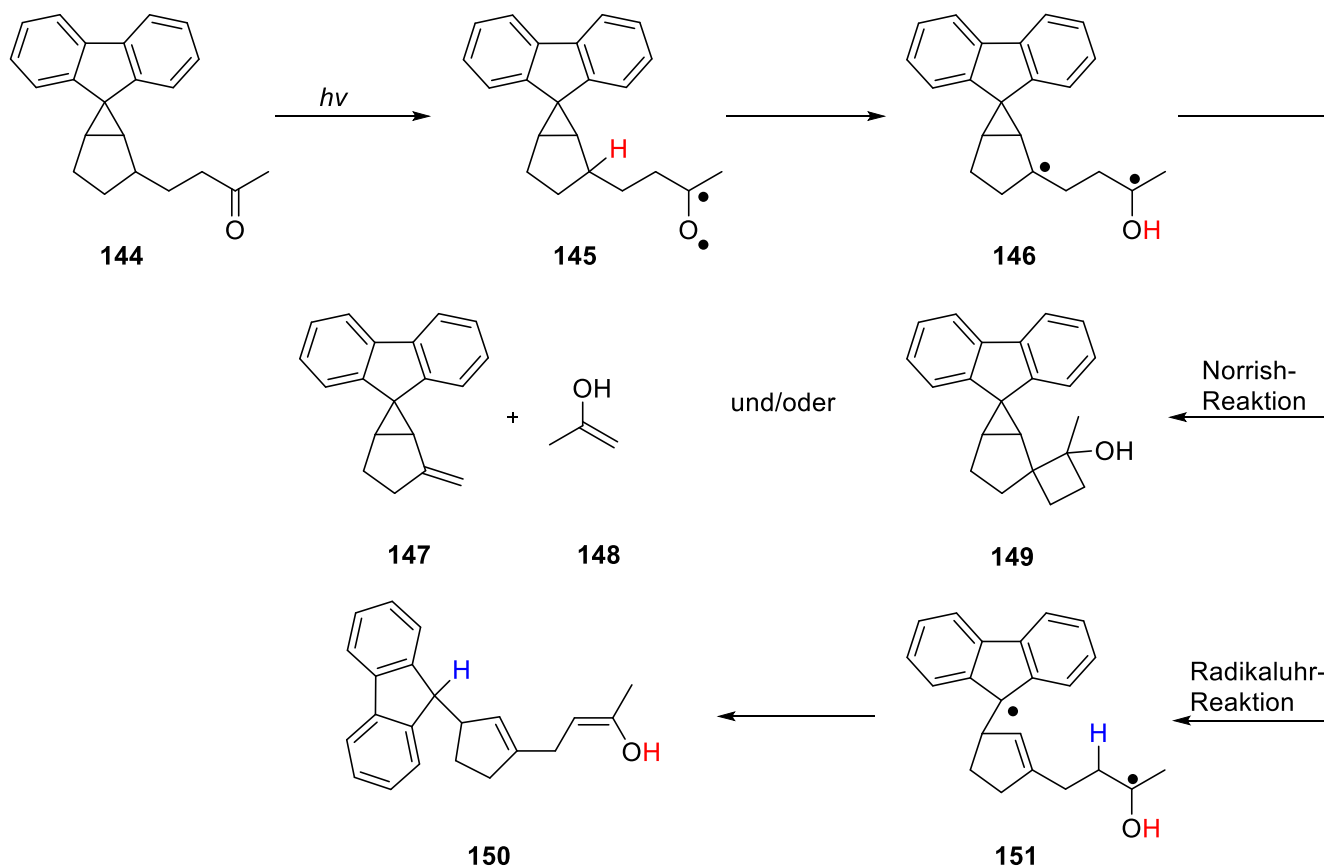


Abb. 87: Mögliche Konkurrenzreaktionen (Norrish-Reaktion, Radikaluhrreaktion) nach photochemischer Anregung des Precursors **144**. Das Existieren der beiden Konkurrenzreaktionen wurde bereits computerchemisch berechnet.^[103]

Das Design des Precursors **144** ist eine Modifikation der von Newcomb *et al.*^[104] getesteten Radikaluhr **138**. Da der Precursor **144** für die oben beschriebene Untersuchung photochemisch angeregt werden soll (Abb. **17**), um Norrish-Typ-II-Intermediate zu bilden, musste vorher geklärt werden, welche Region des Moleküls und bei welcher Wellenlänge das Molekül angeregt werden kann. Die Chromophore von **144** sind Fluoren und ein Methylketon. Aceton als einfachstes Derivat eines Methylketons besitzt im UV-Spektrum ein λ_{max} von 280 nm und Fluoren ein λ_{max} von 260 nm mit einer Lücke bei 280 nm. Das bedeutet, es besteht die Möglichkeit das Keton des Precursors **144** hier spezifisch anzuregen.

Der Precursor **144** sollte sich also durch photochemische Anregung das Biradikal **146** bilden können, welches dann in zwei unterschiedlichen Reaktionspfaden weiter reagieren kann. Der erste Reaktionsweg verläuft über eine Norrish-Reaktion und es sollten sich die Produkte **147** und **148** durch die Fragmentierung bilden und das Produkt **149** durch die Zyklisierung. Der zweite Reaktionsweg führt über die Radikaluhrreaktion, welche das Produkt **150** hervorbringen müsste. Um Produktverhältnisse sowohl aus Norrish-Reaktions-Produkten und Radikaluhrreaktionsprodukt zu erhalten, sollten beide Konkurrenzreaktionen ungefähr gleich schnell ablaufen. Hier konnten Computerchemische Studien (MD-Simulationen ausgehend vom Biradikal I) bereits zeigen, dass die Reaktionsgeschwindigkeiten der

Norrish-Fragmentierung kompetitiv sind zu der Radikaluhrreaktion.^[103] Aufgrund dieser computerchemischen Voraussagen sollte es möglich sein, nach der photochemischen Anregung des Precursors **144** Produktgemische aus **147**, **148** und **151**, **152** zu erhalten. Diese Produktverhältnisse könnten dann bei Normaldruck und anschließend bei unterschiedlichen Drücken bestimmt werden. Diese Produktverhältnisse sollten dann Auskunft geben können, inwieweit nichtstatistisch-dynamischen Effekte auf Basis einer langsamen IVR bei der Radikaluhr-Reaktion in weiterführenden Experimenten eine Rolle spielen. Da die IVR eine große Rolle bei den nichtstatistisch-dynamischen Effekten spielt, wäre es wichtig, wenn es möglich wäre, die Geschwindigkeit der IVR zu variieren. Eine Möglichkeit zur Variation der Geschwindigkeit wäre, die Reaktion in superkritischen Flüssigkeiten durchzuführen, da es in diesen Flüssigkeiten möglich wäre, den Druck zu ändern genauso wie der Druck zuvor in der Gasphase verändert worden ist.

7: Aufgabenstellung Teil II

7.1: Aufgabenstellung Nichtstatistisch-dynamische Effekte

Es sollte ein Vorläufermolekül **144**, das auf einer Radikaluhr von Newcomb *et al.*^[104] basiert, synthetisiert werden. Das Vorläufermolekül **144** sollte bei erfolgreicher Synthese auf nichtstatistisch-dynamische Effekte untersucht werden. Dieses Vorläufermolekül **144** sollte bereits in meiner Diplomarbeit dargestellt werden. Da **144** damals nicht erfolgreich hergestellt werden konnte, sollten die synthetischen Studien im Rahmen dieser Promotionsarbeit weitergeführt werden.

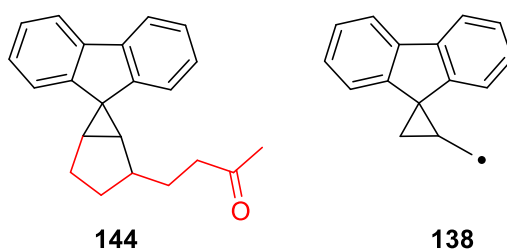


Abb. 88: Links: Vorläufermolekül **144**, das auf einer Radikaluhr von Newcomb^[104] basiert; Rechts: Radikaluhr von Newcomb *et al.*^[104]. Die Änderungen im Vorläufer **144** zur Radikaluhr **138** sind mit rot gekennzeichnet.

8: Ergebnisse und Diskussion Teil II

8.1: Nichtstatistisch-dynamische Effekte

In diesem Kapitel wurden die synthetischen Arbeiten weitergeführt, die bereits in der Diplomarbeit begonnen worden sind.^[2] Es sollte folgendes Vorläufermolekül **144** dargestellt werden, um dieses, bei erfolgreicher Synthese, auf nichtstatistisch-dynamische Effekte zu untersuchen. In Abbildung **89** wurde die Retrosynthese dieses Vorläufers **144** aufgezeigt.^[2]

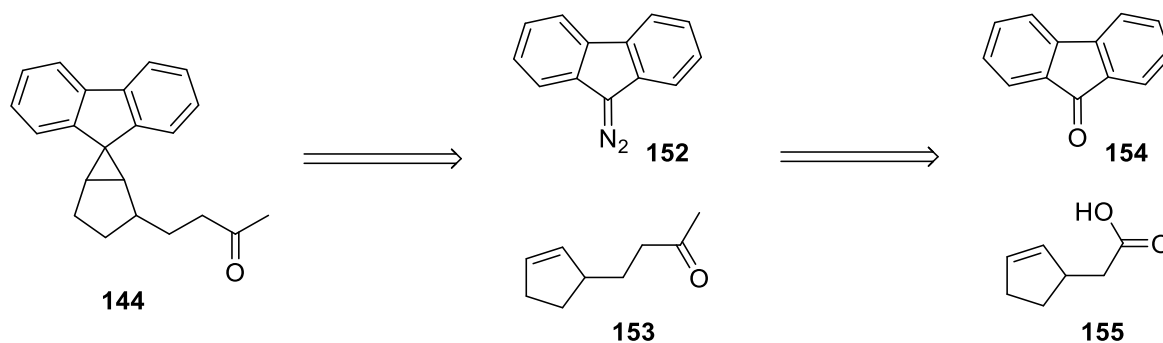


Abb. 89: Retrosynthese des Vorläufermoleküls **144**.^[2]

Der Vorläufer **144** sollte ausgehend von **152** und **153** dargestellt werden. Die Synthese von **152** wurde bereits in der Diplomarbeit^[2] erfolgreich durchgeführt nach einer Vorschrift von Zeng *et al.*^[105]. Das Cyclopentenfragment **153** konnte damals allerdings nicht synthetisiert werden^[2]. In dieser Arbeit sollte nun versucht werden, das Cyclopentenfragment **153** herzustellen, da an der Retrosynthese aus Abbildung **89** festgehalten werden sollte. Für die Retrosynthese sprachen erstens, dass es bereits gelungen war Verbindung **152** und Cyclopenten **156** in einer Cyclopropanierungsreaktion unter ZnBr_2 -Katalyse zu Verbindung **157** umzusetzen (Abb. **90**).^{[2][106]} Und zweitens, dass die Bildung des Cyclopropylringes so spät wie möglich in der Syntheseroute eingeführt werden sollte, da dieser gegenüber anderen Reaktionen äußerst labil sein würde.

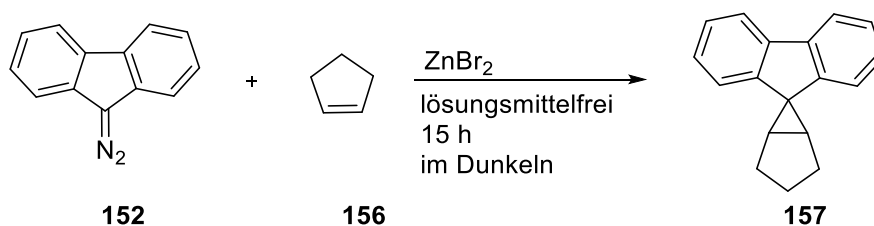


Abb. 90: Die Darstellung von **157** unter ZnBr_2 -Katalyse.^[206]

8.2: Erster Versuch zur Darstellung des Cyclopentenfragmentes 153

In Abbildung 91 ist der Synthesepfad für Verbindung 153 dargestellt. Verbindung 153 sollte ausgehend von 158 in 5 Stufen dargestellt werden.

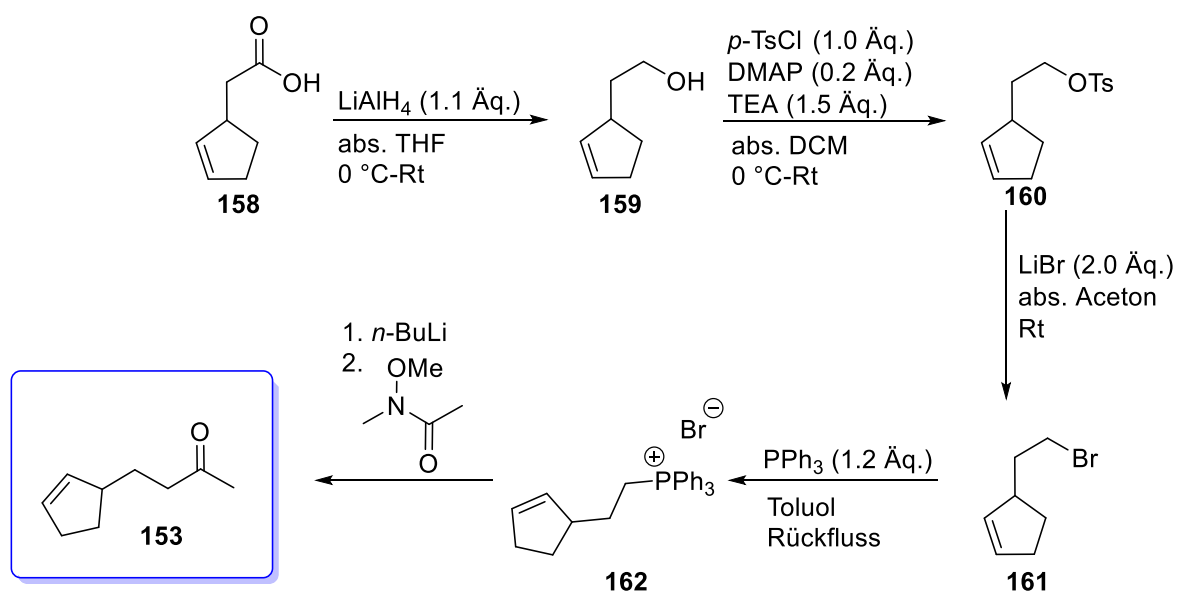


Abb. 91: Synthesesequenz zur Darstellung des Cyclopentenfragmentes 153.^{[107][4][5][6][11][7][12]}

Diese Syntheseroute wurde bereits in der Diplomarbeit^[2] begonnen und konnte bis Verbindung 162 erfolgreich durchgeführt werden. Allerdings konnte das Wittigsalz 162 mit einer Ausbeute von nur 2% isoliert werden^[2]. Deswegen wurde diese Syntheseroute in dieser Arbeit noch einmal wiederholt, um die Ausbeute des Wittigsalzes 162 zu steigern.

In den ersten drei Stufen dieser Syntheseroute wurde Verbindung 158 zunächst reduziert^[107], dann tosyliert^[5] und anschließend bromiert^[6], um Verbindung 161 zu erhalten.

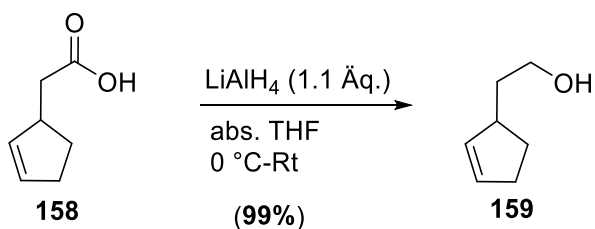


Abb.92: Darstellung des Alkohols 159 aus dem kommerziell erhältlichen Cyclopentenylacetat 158.^[107]

Hierzu wurde die Säure **158** mit 1.1 Äq. Lithiumaluminiumhydrid in abs. THF unter Feuchtigkeitsausschluss bei 0 °C versetzt^[107]. Nach beendeter Reaktion und Aufarbeitung nach Fieser^[4] wurde das Produkt **159** mit einer sehr guten Ausbeute von 99% erhalten.

Im nächsten Schritt wurde der erhaltende Alkohol **159** zum Tosylat **160** umgesetzt nach einer Vorschrift von Ding *et al.*^[5].

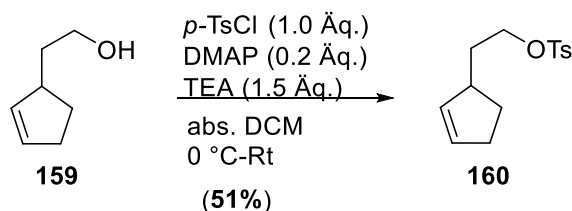


Abb. 93: Darstellung des Tosylates **160**.^[5]

Dazu wurde Verbindung **159** mit 1.0 Äq. *p*-TsCl, 0.2 Äq. DMAP und 1.5 Äq. TEA in abs. DCM bei 0 °C-Raumtemperatur versetzt. Nach säulenchromatischer Reinigung (Kieselgel, PE/EE 3:1) konnte das Produkt **160** als gelbliche, ölige Flüssigkeit mit einer Ausbeute von 51% erhalten werden.

Anschließend wurde das Tosylat **160** in einer Vorschrift von Armitage *et al.*^[6] zum Bromid **161** umgesetzt.

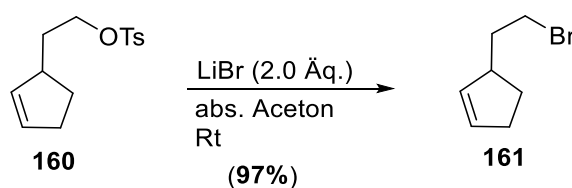


Abb. 94: Umsetzung des Tosylates **160** zum Bromid **161** nach einer Vorschrift von Armitage *et al.*^[6].

Verbindung **160** wurde mit 2.0 Äq. LiBr in abs. Aceton 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach beendeter Reaktion (DC-Kontrolle: PE/EE 3:2, KMnO₄-Detektion) und säulenchromatischer Reinigung (Kieselgel, PE/Et₂O 7:1) wurde das Bromid **161** mit einer sehr guten Ausbeute von 97% erhalten.

Zur Darstellung des Wittigsalzes **162** wurde das erhaltende Bromid **161** mit Triphenylphosphin **163** in abs. Toluol versetzt und zum Rückfluss erhitzt nach Byrne *et al.*^[12].

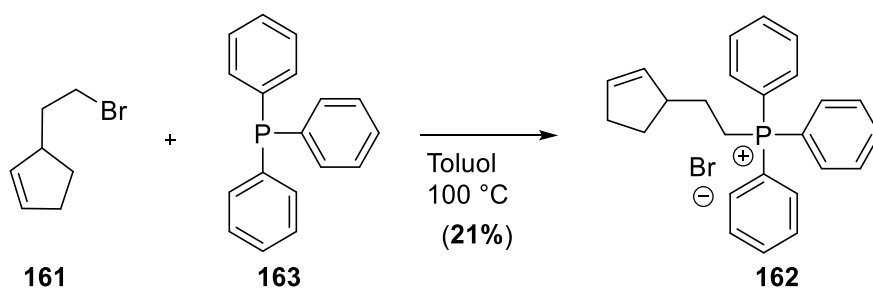


Abb. 95: Darstellung des Wittigsalzes **162** nach Byrne *et al.*^[12].

Das Wittigsalz **162** wurde mit 21%iger Ausbeute erfolgreich synthetisiert. D.h. die Ausbeute konnte um 19% im Gegensatz zur Diplomarbeit^[2] gesteigert werden.

In Tabelle **35** sind alle Versuche zur Darstellung des Wittigsalzes **162** aufgezeigt worden. Das Wittigsalz **162** konnte unter den Bedingungen in **Eintrag 1** und **2** erfolgreich mit 21% (**Eintrag 1**: LM Toluol, N₂, Rückfluss, 9 Tage) und 4% (**Eintrag 2**: LM: Toluol, N₂, Rückfluss, 4 Tage) umgesetzt werden. Aufgrund dieser erzielten Ergebnisse wurde die identische Reaktion nochmal mit absolutem Toluol wiederholt, um die Ausbeute gegebenenfalls zu steigern. Dies konnte allerdings nicht realisiert werden. Es wurde mit absolutem Toluol keine Umsetzung zum Wittigsalz **162** beobachtet (**Eintrag 3**). In **Eintrag 4** wurden die Ergebnisse der Reaktion von **161** und **163** unter lösemittelfreien Bedingungen durchgeführt.^[108] Es wurde ebenfalls kein Produkt **162** nachgewiesen. Ein Grund für den Nichtumsatz in **Eintrag 4** könnte der gewesen sein, dass sich die Edukte ohne Lösungsmittel vielleicht nicht richtig vermischten und sich so kein Produkt **162** bilden hätte können. Es wurde außerdem noch versucht andere Wittigsalze mit anderen Gegenionen zu synthetisieren, um die Ausbeute zu steigern. Es wurden Salze mit Iodid und Acetat als Gegenion versucht zu synthetisieren. Beide konnten allerdings nicht umgesetzt werden. Die Synthese des Wittigsalzes stellte sich als schwierig heraus. Es konnten zwar positive Ergebnisse in **Eintrag 1** und **2** erzielt werden allerdings war es nicht möglich die Ergebnisse aus **Eintrag 1** und **2** zu reproduzieren. Ein wirklicher Grund warum die Ergebnisse nicht wiederholt werden konnten, konnte nicht benannt werden, denn die durchgeführten Reaktionen wurden identisch wiederholt. Ein weiterer Grund für die Schwierigkeit der Synthese war die Reaktionszeit und das erzielte Ergebnis. Die Umsetzung zum Produkt **162** nahm zwar viel Zeit in Anspruch (9 bzw. 4 Tage Reaktionszeit) es konnten aber nur geringe Ausbeuten erzielt werden.

Tabelle 35: Übersicht über die Darstellung des Wittigsalzes **162**.^{[12][108]}

Eintrag	PPh ₃ [eq.]	LM	Bedingungen	Tage	Ergebnis [Produkt?]
1	1.2	Toluol	N ₂ /Rückfluss	9	21%
2	1.2	Toluol	N ₂ /Rückfluss	4	4%
3	1.2	abs. Toluol	N ₂ /Rückfluss	10	kein Produkt
4	1.0	-	N ₂ /140 °C	5	kein Produkt
5	1.1	Toluol	N ₂ /Rückfluss	7	kein Produkt

Trotzdem wurde aufgrund dessen, dass das Wittigsalz **162** erfolgreich synthetisiert werden konnte, im Anschluss mit diesem eine nichtklassische Wittigreaktion^[7] durchgeführt werden. Hierzu musste allerdings erst Verbindung **165** dargestellt werden. Die Verbindung **165** wurde bereits in der Diplomarbeit^[2] nach einer Vorschrift von Snapper *et al.*^[11] erfolgreich synthetisiert.

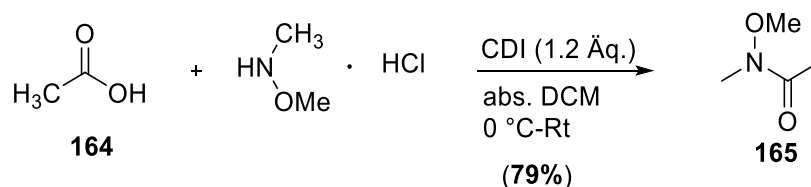


Abb. 96: Synthese des Weinrebamides **165**.^[11]

In dieser Reaktion wurde Essigsäure **164** in abs. DCM gelöst und auf 0 °C gekühlt und anschließend erst mit 1.2 Äq. CDI und daraufhin mit 1.5 Äq. *N,O*-Dimethylhydroxylamin Hydrochlorid versetzt. Nach beendeter Reaktion (DC-Kontrolle PE/EE 3:1) und Aufarbeitung wurde das Produkt **165** mit 79% Ausbeute erhalten.

Zum Schluss wurde die nicht-klassische Wittigreaktion nach einer Vorschrift von Murphy *et al.*^[7] durchgeführt. Hierzu wurde das Wittigsalz **162** in abs. THF unter Schlenkbedingungen gelöst und auf -10 °C gekühlt, bevor die Reaktionslösung mit *n*-BuLi (1.6 M Lösung in Hexan) versetzt wurde. Anschließend wurde das Weinrebamid **165** zur Lösung gegeben (bei -78 °C) und 20 Std. rühren gelassen (Raumtemperatur). Das Produkt konnte allerdings nicht synthetisiert werden. Ein Grund, warum diese nichtklassische Wittigreaktion nicht funktioniert haben könnte, könnte der sein, dass aufgrund der geringen Ausbeute des Wittigsalzes, von 21% nur sehr kleine Reaktionansätze durchgeführt werden konnten.

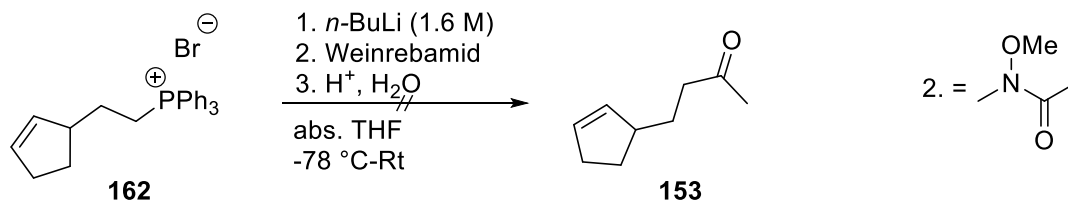


Abb. 97: Versuch zur Darstellung des Cyclopentenfragmentes **153** nach Murphy *et al.*^[7] durch eine nichtklassische Wittigreaktion.

Da es außerdem nicht möglich war die Synthese zur Darstellung des Wittigsalzes **162** zu reproduzieren, konnten keine weiteren Versuche zur Synthese des Cyclopentenfragmentes **153** mit dieser ersten Synthesesequenz durchgeführt werden und es wurde eine weitere Synthesesequenz zur Darstellung von **153** durchgeführt.

8.3: Zweiter Versuch zur Darstellung des Cyclopentenfragmentes **153**

In der folgenden Abbildung **98** wurde die zweite Syntheseroute zur Darstellung des Cyclopentenfragmentes **153** aufgezeigt.^{[8][108]}

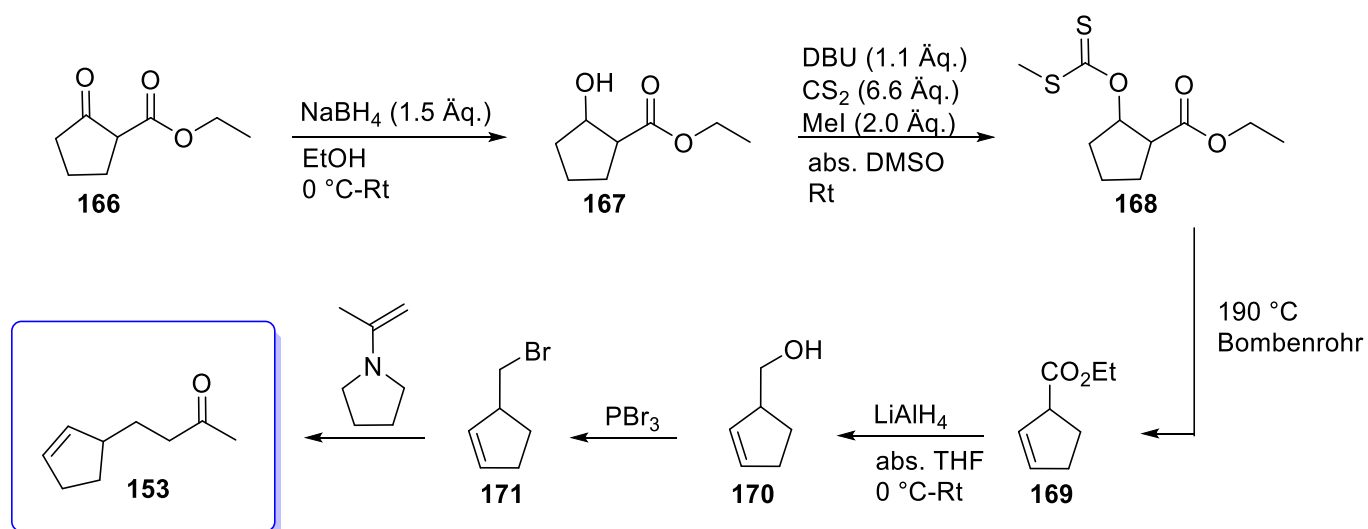


Abb. 98: Zweite Synthesesequenz zur Darstellung des Cyclopentenfragmentes **153**.^{[8][108a]}

Dieser Synthesepfad wurde, wie der erste Versuch zur Darstellung des Cyclopentenfragmentes **153**, bereits in der Diplomarbeit^[2] bis Verbindung **168** erfolgreich durchgeführt.^[2] Die Umsetzung des Xanthans **168** zu Verbindung **169** konnte damals aufgrund des nicht Vorhandenseins eines Bombenrohrs im AK Rehbein nicht erfolgreich durchgeführt werden.^[2] Ohne das Bombenrohr gelang es nicht die Lösung auf die gewünschte Temperatur zu bringen, da die Reaktionslösung sich durch das Erhitzen im

Kühler festgesetzt hatte, wodurch die Umsetzung zu **169** nicht funktioniert hatte. Deswegen wurde diese Syntheseroute in dieser Arbeit noch einmal wiederholt, um diese Reaktion im Bombenrohr durchführen zu können. Ausgehend von **166** sollte das Zielmolekül **153** in 6 Stufen synthetisiert werden. Bis Verbindung **169** ist die Synthese literaturbekannt.^[8] Die Umsetzung des Alkohols **170** zum Bromid **171** sollte mit PBr_3 durchgeführt werden. Im letzten Schritt sollte das Bromid **171** mit Hilfe einer Enamin-Alkylierung und anschließender Hydrolyse in das Produkt **153** umgewandelt werden.

Im ersten Schritt dieser Syntheseroute wurde β -Ketoester **166** mit 1.5 Äq. NaBH_4 bei 0 °C in Ethanol versetzt und zum Alkohol **167** reduziert nach Bunnage *et al.*^[108a].

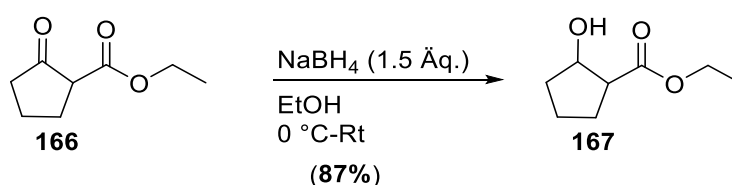


Abb. 99: Synthese des Alkohols **167** nach Bunnage *et al.*^[108a].

Das Produkt konnte mit einer Ausbeute von 87% erfolgreich isoliert werden. Anschließend wurde der Alkohol **167** zum Xanthan **168** umgesetzt nach Bartley *et al.*^[8].

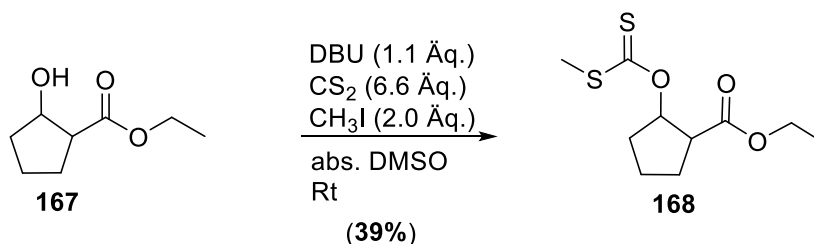


Abb. 100: Umsetzung des Alkohols **167** zum Xanthan **168** in einer Tschugaev-Reaktion.^[8]

Hierzu wurde der Alkohol **167** in abs. DMSO gelöst und mit 1.1 Äq. DBU bei Raumtemperatur versetzt. Daraufhin wurden zunächst 6.6 Äq. CS_2 und daraufhin 2.0 Äq. MeI zur Reaktionslösung gegeben. Nach beendeter Reaktion und säulenchromatographischer Reinigung (Kieselgel, PE/EE 9:1) wurde das Produkt **168** mit einer Ausbeute von 39% erhalten. Im nächsten Schritt wurde das Xanthan **168** in ein Bombenrohr gegeben und für 3.5 Stunden auf 190 °C erhitzt.^[8]

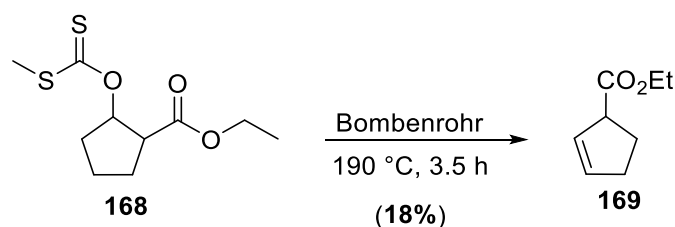


Abb. 101: Synthese des Esters **169** nach Bartley *et al.*^[8]

Nach säulenchromatographischer Reinigung konnte das Produkt **169** mit einer Ausbeute von 18% isoliert werden. Die geringe Ausbeute war vor allem auf die Reinigung und auf die Bildung von vielen Nebenprodukten während der Reaktion zurückzuführen, da es sich als schwierig herausstellte das Produkt von den Nebenprodukten zu trennen. Die Reduktion des Esters **169** zum Alkohol **170** wurde anschließend nach einer Vorschrift von Paquette *et al.*^[107] durchgeführt. Hierzu wurde der Ester **169** mit 1.1 Äq. Lithiumaluminiumhydrid in abs. THF bei 0 °C versetzt. Nach beendeter Reaktion und Aufarbeitung konnte das Produkt leider nicht dargestellt werden. Unter der Synthesesequenz 1 wurde bereits eine Reduktion von einer Säure zum Alkohol durchgeführt. Diese Umsetzung zum Alkohol **159** verlief positiv. Hier konnte die Säure **169** nicht zum Alkohol **170** umgesetzt werden. Der Unterschied zur Reduktion von **158** zu **159** war der, dass hier eine Methylengruppe weniger zwischen dem Cyclopentenylring und dem Ester **169** vorhanden war. Wahrscheinlich gelang es deswegen nicht **169** zum Alkohol **170** zu reduzieren.

Aufgrund dieser Probleme bei der Umsetzung dieser Synthese über eine nichtklassische Wittigreaktion zum Cyclopentenfragment **153**, wurde eine neue Syntheseroute durchgeführt.

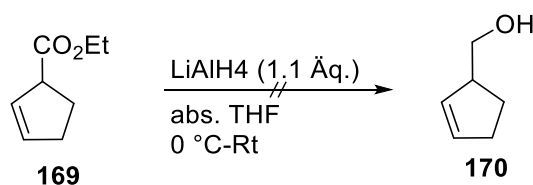


Abb. 102: Versuch zur Darstellung von **170** Synthesevorschrift erfolgte nach Paquette *et al.*^[107]

8.4: Dritter Versuch zur Darstellung des Cyclopentenfragmentes **153**

Das Zielmolekül **153** sollte mit der folgenden Syntheseroute dargestellt werden. Ausgehend von Verbindung **158** sollte das Cyclopentenfragment **153** in 6 Stufen synthetisiert werden können.^{[10][13]} Es wurde diese Synthesestrategie durchgeführt, da hier wieder die Säure **158** eingesetzt wurde, die wieder eine Methylengruppe mehr besaß, weil die vorher eingesetzten Verbindungen **169** und **170** mit einer

Methylengruppe weniger nicht die gewünschten Ergebnisse erzielen. Außerdem wurde diese Syntheseroute gewählt, da hier klassische organische Chemie Synthesen angewendet werden konnten, wie z.B. Arndt-Eistert, Reduktion, Oxidation und Grignard-Reaktion.

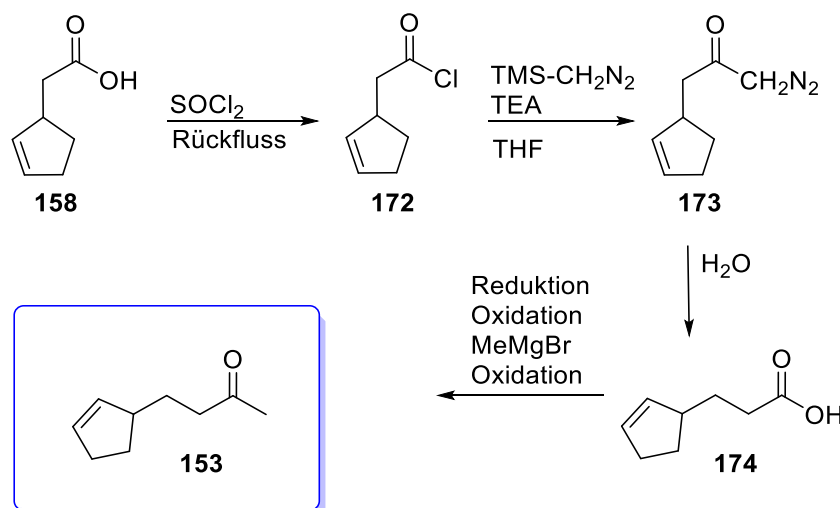


Abb. 103: Dritte Synthesesequenz zur Darstellung von **153**.^{[10][13]}

In der ersten Stufe sollte aus dem Cyclopentylacetat **158** das Säurechlorid **172** dargestellt werden nach einer Vorschrift von Callant *et al.*^[13]

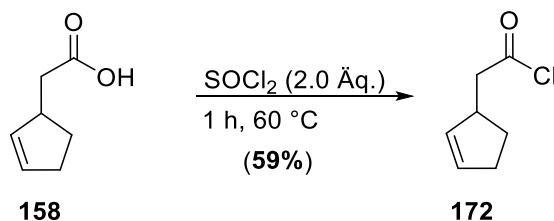


Abb. 104: Umsetzung des Cyclopentylacetates **158** zum Säurechlorid **172**. Nach einer Versuchsvorschrift von Callant *et al.*^[13]

Hierzu wurde Verbindung **158** mit 2.0 Äq. Thionylchlorid versetzt und eine Stunde auf 60 °C erhitzt. Zur Reinigung wurde das Säurechlorid **172** direkt aus der Reaktionslösung destilliert. Das Produkt **172** wurde als farblose Lösung mit einer Ausbeute von 59% erhalten.

In der zweiten Stufe dieser Synthesesequenz wurde das Säurechlorid **172** in abs. THF und unter Schlenkbedingungen in einer Arndt-Eistert Reaktion mit 1.0 Äq. TMS-Diazomethan (2 M in Hexan) und 1.0 Äq. TEA versetzt.^[10] Nach beendeter Reaktion (zwei Stunden Rühren bei Raumtemperatur)

wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und die erhaltende Substanz **173** wurde ohne Reinigung und Charakterisierung im nächsten Schritt eingesetzt (Abb. **105**).

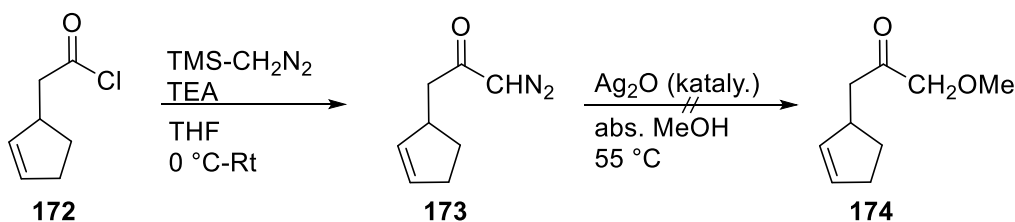


Abb. **105**: Versuch zur Darstellung von **174**.^[10]

Hierzu wurde Verbindung **172** in einer Vorschrift von Chapman *et al.*^[10] in abs. Methanol gelöst und auf 55 °C erhitzt. Anschließend wurde Silber(I)oxid zur Lösung gegeben, bis die N₂-Entwicklung nachließ. Nach beendeter Reaktion und Aufarbeitung konnte das gewünschte Produkt **174** nicht isoliert werden. Die Umsetzung von **173** zu **174** konnte entweder nicht funktioniert haben, da vielleicht die Umsetzung des Säurechlorids **172** zu Verbindung **173** schon vorher nicht funktioniert hatte. Da **173** ohne spektroskopische Überprüfung direkt in der Reaktion mit Methanol und Silber(I)oxid eingesetzt wurde. Oder die Umsetzung von **173** zu **174** war noch nicht vollständig, da es schwierig war, die N₂-Entwicklung von den „normalen“ Siedebälchen zu unterscheiden. Aufgrund der Schwierigkeiten mit der Umsetzung zum gewünschten Produkt **174** und dem Einsetzen von TMS-CH₂N₂ wurde diese Synthesesequenz nicht nochmal wiederholt, sondern es wurde eine weitere Sequenz zur Darstellung von **153** durchgeführt.

8.5: Vierter Versuch zur Darstellung des Cyclopentenfragmentes **153**

In dieser Synthesesequenz sollte das Cyclopentenfragment **153** ausgehend von Verbindung **175** in 4 Stufen dargestellt werden. Diese Synthesesequenz ist bis zur Verbindung **178** literaturbekannt^[9]. Bei erfolgreicher Synthese von **178** sollte das Zielmolekül **153** durch eine Grignard Reaktion und anschließender Oxidation dargestellt werden.

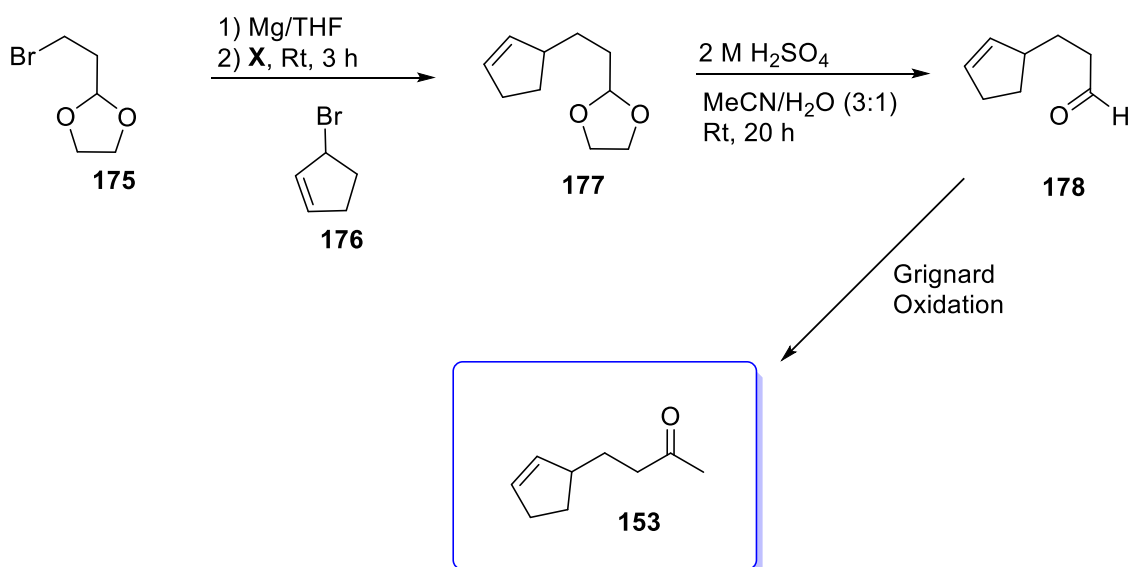


Abb. 106: Vierte Synthesesequenz zur Darstellung des Cyclopentenfragmentes **153**. Die Syntheseroute ist bis Verbindung **178** literaturbekannt.^[9]

Die literaturbekannte Route^[9] wurde zunächst mit 3-Bromocyclohexyl-1-en **179** ausprobiert, da 3-Bromocyclohexyl-1-en stabiler (sowohl luft- als auch lichtstabiler) als 3-Bromocyclopentyl-1-en **176** sein sollte. Dazu musste zunächst das Bromid **179** synthetisiert werden. Dies geschah nach einer Vorschrift von Langlois *et al.*^[109]. Nach erfolgreicher Synthese wurde das dargestellte Bromid **179** sofort in der nächsten Stufe als Rohprodukt eingesetzt. Das Dioxolan **180** (Abb. **107**) wurde in einer Grignard Reaktion mit einer Ausbeute von 5.5% erfolgreich dargestellt^[9]. Auch die Synthese des Aldehyds **181** konnte erfolgreich durchgeführt werden^[9]. Es konnte allerdings keine Ausbeute bestimmt werden, da es nicht möglich war, das THF vom Produkt zu entfernen.

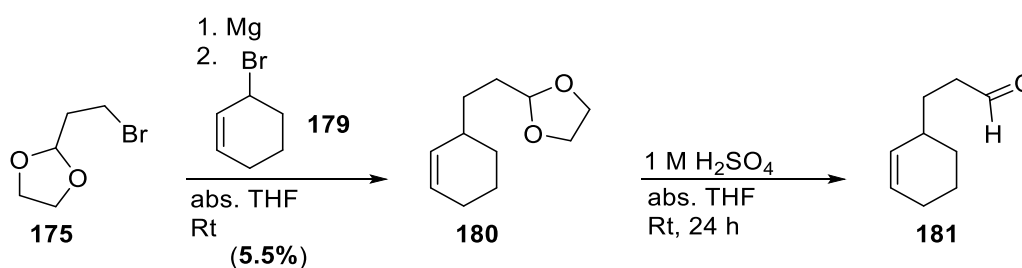


Abb. 107: Testen der literaturbekannten Syntheseroute^[9] mit 3-Bromocyclohexyl-1-en **179**.

Da die „Testreaktion“ mit 3-Bromocyclohexyl-1-en **179** erfolgreich durchgeführt werden konnte, sollte diese Synthesesequenz erneut mit 3-Bromocyclopentyl-1-en **176** durchgeführt werden, um das gewünschte Cyclopentenylfragment **153** zu erhalten. Allerdings gelang es nicht das Bromid **176** darzustellen,^[15] da es zu instabil war und noch im Reaktionskolben zerfiel (Indiz: Reaktionslösung färbte

sich von farblos zu schwarz). Selbst das Wiederholen der Reaktion unter Lichtausschluss brachte keine Verbesserung.

Da es sowohl in der Diplomarbeit^[2] als auch in dieser Arbeit nicht möglich war das Cyclopentenfragment **153** zu synthetisieren, wurde dieses Projekt (Darstellung eines Precursor **144** zum Testen von nichtstatistisch-dynamischen Effekten) beendet.

9: Ausblick Teil II

9.1: Ausblick über die nichtstatistisch-dynamischen Effekte: Synthese des Cyclopentenfragmentes 153

Bislang konnte sowohl in der Diplomarbeit^[2], als auch in dieser Arbeit das Cyclopentenfragment **153** nicht synthetisiert werden. Alle getesteten Syntheserouten verliefen ins Leere, weswegen dieses Projekt während dieser Arbeit an einem bestimmten Zeitpunkt beendet worden war. Falls dieses Projekt jedoch in der Zukunft vielleicht erneut bearbeitet werden sollte, könnte das Cyclopentenfragment **153** mit der Syntheseroute in Abbildung **108** dargestellt werden. Mit Hilfe dieser Synthesesequenz können Ester homologisiert werden.

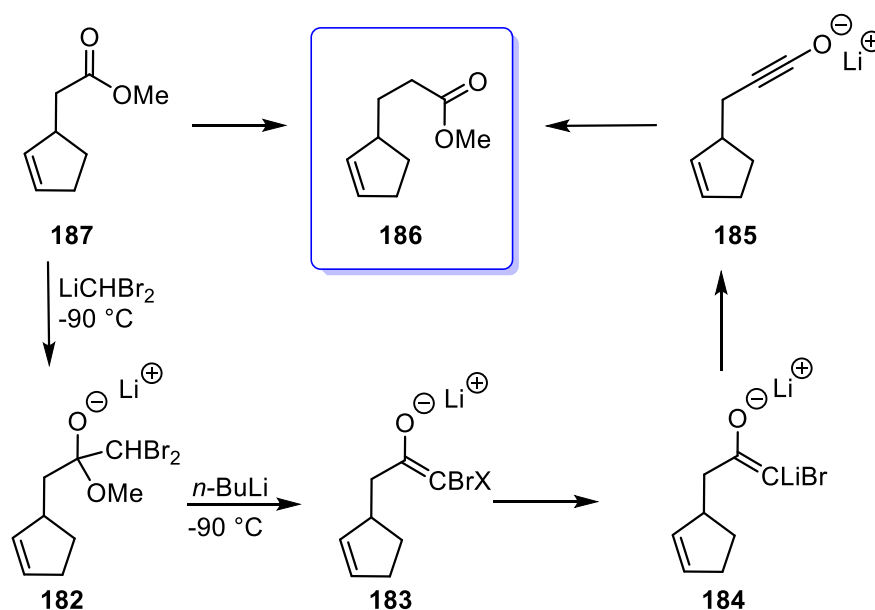


Abb. 108: Syntheseroute zur Darstellung von **153**. Diese Synthesesequenz ist bis Verbindung **186** literaturbekannt.^[109a]

Die Syntheseroute ist bis Verbindung **168** literaturbekannt^[109a]. Ausgehend vom Ester **158** sollte es möglich sein Verbindung **186** darzustellen.^[109a] Dazu sollte der Ester **187** zunächst mit Dibromomethylithium versetzt werden, wodurch sich das tetraedrische Intermediat **182** bilden sollte. Durch Zugabe von $n\text{-BuLi}$ sollte es zu einem Metall-Halogen austausch kommen und es würde sich Verbindung **183** bilden. Nach einer Umlagerung dieses Moleküls würde **184** gebildet und nach Aufarbeitung dieser Substanz **185** würde der um eine CH_2 -Gruppe verlängerte Ester **186** entstehen. Der Ester **187** wurde bereits in der Diplomarbeit^[2] nach einer Vorschrift von Steglich *et al.*^[110] (Veresterung nach Steglich) erfolgreich synthetisiert. Hier wurde das kommerziell erhältliche Cyclopentenylacetat **158** mit DCC, DMAP und Methanol in DCM bei 0°C -Raumtemperatur umgesetzt (Abb. **109**).

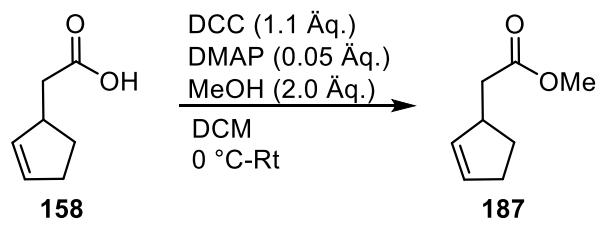


Abb. 109: Darstellung von **187**.^[110]

10: Experimentalteil

10.1: Geräte und Chromatographie

Die NMR-Proben wurden an der Universität Hamburg im Fachbereich Chemie in der NMR-Abteilung von Dr. Thomas Hackl und Dr. Young-Joo Lee durchgeführt. Hierzu standen folgende Geräte zur Verfügung: Ein Bruker AVANCEIII HD 600 MHz-Spektrometer, ein Bruker DRX 500 MHz-Spektrometer, ein Bruker AVANCE 400 MHz-Spektrometer, ein Bruker AVANCEII 400 MHz-Spektrometer und ein Bruker Fourier 300 MHz-Spektrometer.

Die relativen chemischen Verschiebungen wurden in ppm zu CDCl_3 ($^1\text{H-NMR}$: $\delta = 7.26$ ppm, $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 77.16$ ppm), $^i\text{PrOD-}d_8$ ($^1\text{H-NMR}$: $\delta = 5.12$ ppm), C_6D_6 ($^1\text{H-NMR}$: $\delta = 7.16$ ppm, $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 128.06$ ppm), $\text{DMSO-}d_6$ ($^1\text{H-NMR}$: $\delta = 2.50$ ppm, $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 39.52$ ppm) oder zu Octamethylcyclotetrasiloxan ($^1\text{H-NMR}$: $\delta = 0.09$ ppm) als internen Standard angegeben.^[111] Die Kopplungskonstanten J wurden in Hertz (Hz) angegeben. Es wurden folgende Multiplizitäten für die Signalaufspaltung verwendet: s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quintett, m = Multipllett, oder Kombinationen aus den aufgeführten Signalaufspaltungen.

Die ESR-Messungen wurden ebenfalls in der Abteilung von Dr. Thomas Hackl und Dr. Young-Joo Lee in Auftrag gegeben oder eigenständig durchgeführt. Es wurde ein Bruker Elexsys E500 CW ESR-Spektrometer zur Aufnahme der ESR-Spektren verwendet.

Die Massen-Proben wurden an der Universität Hamburg in der Abteilung Masse im Arbeitskreis von Dr. Maria Riedner durchgeführt. Hier wurden folgende Geräte genutzt: Ein ESI-TOF-Spektrometer (Agilent 6224 ESI-TOF) mit einem Massenbereich von 110-3200 m/z, ein EI-Spektrometer (Thermo ISQ LT EI, gekoppelt an einem Thermo Trace) mit einem Massenbereich von 40-800 m/z und ein ESI-Q-TOF (Bruker maXis ESI-Q-TOF, gekoppelt an einem Dionex Ultimate 3000 UPLC (HUPLC)).

Die IR-Spektren wurden an einem Alpha Platinum ATR-IR-Spektrometer der Firma Bruker aufgenommen.

Die CV-Messungen wurden in einer Glove Box der Firma Braun unter Stickstoffatmosphäre an einem Potentiostat BASi C3 Cell Stand im Arbeitskreis von Prof. Dr. Peter Burger durchgeführt.

Es wurde Kieselgel von Sigma Aldrich mit einer Korngröße 60 Å Partikelgröße 230-400 mesh für die Säulenchromatographie verwendet. Für die Dünnschichtchromatographie wurden mit Kieselgel beschichtete Aluminiumplatten der Firma Merck (Kieselgel 60 F₂₅₄) genutzt.

10.2: Lösungsmittel und Chemikalien

Kommerziell erhältliche absolute Lösungsmittel (Diethylether, ⁱPrOH, Aceton) wurden vor Gebrauch 5 Tage über aktiviertem Molsieb (3 oder 4 Å) und unter einer Stickstoffatmosphäre gelagert. Andere absolute Lösungsmittel wie THF, DCM und Toluol wurden aus einer SPS-Anlage der Firma Braun unter Stickstoff entnommen. Technische Lösungsmittel wurden vor Gebrauch mit Hilfe eines Rotationsverdampfers destilliert.

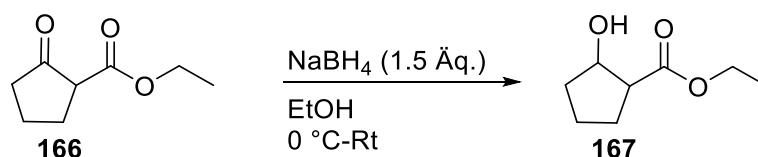
Alle kommerziell erhältlichen Chemikalien (Sigma Aldrich, TCI, Merck) wurden ohne weitere Reinigung verwendet, wenn nicht explizit anders erwähnt.

10.3: Entfernen von Sauerstoff aus Lösungen

Das Entfernen von Sauerstoff aus Lösungen wurde mit Hilfe der Freeze-Pump-Thaw-Methode (Einfrieren-Pumpen-Auftauen) herbeigeführt. Dazu wurden die Lösungen in Schlenkrohre überführt und unter Stickstoffzufuhr in flüssigem Stickstoff eingefroren. Nachdem die Lösung eingefroren war, wurde die Atmosphäre über der Lösung entfernt (Vakuum ziehen per Ölpumpe, ca. 1 Minute). Anschließend wurde erneut Stickstoff in das Schlenkrohr gegeben. Dieser eben beschriebene Prozess wurde dreimal wiederholt.

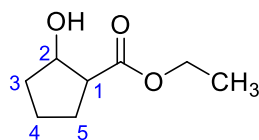
10.4: Durchgeführte Synthesen

10.4.1: Darstellung von Ethyl-2-hydroxycyclopentancarboxylat **167**^[108]



Die Reaktion wurde unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss durchgeführt. β -Ketoester **166** (5.00 g, 0.032 mol, 1.0 Äq.) wurde in Ethanol (100 mL, 3.13 mL/mmol **166**) gelöst. Und auf 0 °C gekühlt. Zu dieser farblosen Lösung wurde anschließend NaBH₄ (1.82 g, 0.048 mol, 1.5 Äq.) portionsweise gegeben. Die nun weiße Suspension wurde daraufhin 1.5 Stunden bei 0 °C-Rt gerührt (Ende der Reaktion: DC-Kontrolle: PE/EE 3:1). Nach beendeter Reaktion wurde die Suspension aufgearbeitet, hierzu wurde die Reaktionsmischung mit dest. Wasser (20 mL) versetzt. Die Phasen wurden anschließend voneinander getrennt und die wässrige Phase wurde mit Diethylether (3x 20 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden im Anschluss über MgSO₄ getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt. Es wurde eine farblose Flüssigkeit erhalten.

Ausbeute: Es wurden 4.44 g (28.1 mmol) einer farblosen Flüssigkeit erhalten. Dies entspricht einer Ausbeute von 87% bezogen auf **166**.



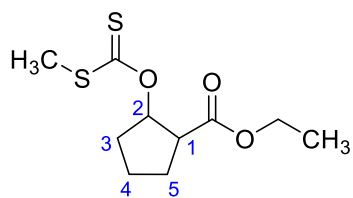
¹H-NMR: (CDCl₃, 300 MHz) δ[ppm]: 4.40–4.29 (m, 1H, H-2), 4.16–4.06 (m, 2H, OCH₂CH₃), 2.96 (s, 1H, OH), 2.66–2.56 (m, 1H, H-1), 2.05–1.80 (m, 3H, H-5, H-3), 1.78–1.67 (m, 2H, H-3, H-4), 1.65–1.50 (m, 1H, H-4), 1.22 (td, ³J= 7.1 Hz, 4.0 Hz, 3H, CH₃). **¹³C-NMR:** (CDCl₃, 100 MHz) δ[ppm]: 77.5, 76.3, 73.8, 60.7, 60.6, 52.8, 49.6, 34.3, 34.0, 27.4, 26.3, 22.2, 22.1, 14.3. **IR:** (ATR) Wellenzahl [cm⁻¹]: 3436, 2963, 2876, 1711, 1448, 1373, 1301, 1259, 1184, 1095, 1032, 890, 858, 545. **Masse:** (ESI, m/z): berechnet: 158.0943, gefunden: 181.0825 [M+Na]. **R_f:** (PE/EE 3:1, Vanillin-Reagenz-Detektion): 0.10.

10.4.2: Darstellung von 2-Methylsulfonylthiocarboxyoxycyclopentancarboxylsäureethylester **168**^[8]



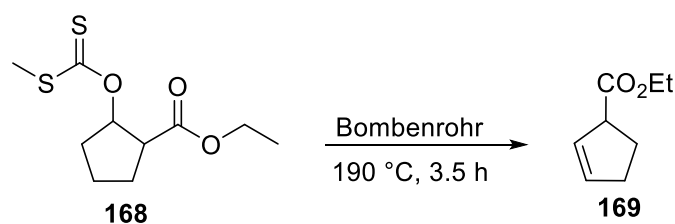
Die Reaktion wurde unter Schlenkbedingungen durchgeführt. Der Alkohol **167** (2.40 g, 0.015 mol, 1.0 Äq.) wurde in abs. DMSO (40.0 mL, 2.67 mL/mmol **167**) gelöst und mit DBU (2.51 g, 0.016 mol, 1.1 Äq.) bei Raumtemperatur versetzt. Die leicht gelbliche Lösung wurde nach beendeter Zugabe des DBUs eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde CS₂ (7.53 g, 0.099 mol, 6.6 Äq.) zur Reaktionslösung gegeben (Raumtemperatur). Die nun rote Lösung wurde erneut für 1.5 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, bevor sie mit MeI (4.25 g, 0.030 mol, 2.0 Äq.) versetzt wurde. Die Reaktionslösung färbte sich mit der Zugabe des MeI orange und wurde 12 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde die Reaktionslösung konzentriert, indem Lösungsmittel im Vakuum (40 °C, 13 mbar) entfernt wurde. Die konzentrierte Lösung wurde daraufhin mit Chloroform (100 mL) versetzt und die organische Phase wurde mit dest. Wasser (100 mL) gewaschen. Die wässrige Phase wurde mit Chloroform (1x 100 mL) extrahiert und die organische Phase wurde anschließend mit NaCl-Lösung (gesättigt, 100 mL) gewaschen. Die vereinigten organischen Phasen wurden über NaSO₄ getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wurde anschließend säulenchromatographisch gereinigt (Kieselgel, PE/EE 9:1). Es wurde eine gelbliche Flüssigkeit erhalten.

Ausbeute: Es wurden 1.45 g (5.84 mmol) vom Produkt **168** erhalten, welches einer Ausbeute von 39% entspricht (bezogen auf **167**).



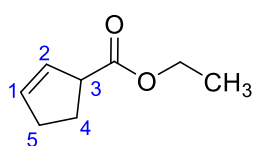
¹H-NMR: (CDCl₃, 300 MHz) δ[ppm]: 6.01–5.99 (m, 1H, H-2), 4.17–4.09 (m, 2H, OCH₂CH₃), 3.01–2.95 (m, 1H, H-1), 2.52 (s, 3H, SCH₃), 2.16–2.08 (m, 2H, H-3), 1.96–1.86 (m, 1H, H-5), 1.85–1.74 (m, 3H, H-5, H-4), 1.24 (t, ³J= 7.1 Hz, 3H, CH₃). **¹³C-NMR:** (CDCl₃, 100 MHz) δ[ppm]: 87.7, 86.2, 60.9, 50.6, 49.2, 32.7, 32.3, 29.5, 26.2, 24.2, 22.4, 19.2, 18.7, 14.4. **IR:** (ATR) Wellenzahl [cm⁻¹]: 2975, 1730, 1371, 1308, 1213, 1140, 1048, 964, 933, 858. **Masse:** (ESI, m/z): berechnet: 248.0541, gefunden: 271.0433 [M+Na]. **R_f:** (PE/EE 3:1, Vanillin-Reagenz-Detektion): 0.58.

10.4.3: Darstellung von Ethyl-2-cyclopenten-1-carboxylat **169**^[8]



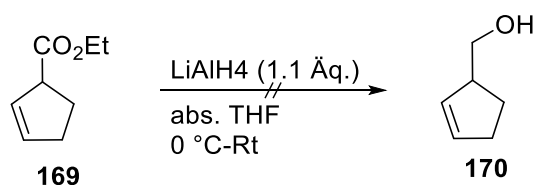
Verbindung **168** (1.06 g, 4.25 mmol, 1.0 Äq.) wurde in ein Bombenrohr gegeben und für 3.5 Stunden auf 190 °C erhitzt. Die Reaktionslösung färbte sich im Laufe der Reaktion von gelb zu braun. Nach beendeter Reaktion wurde das Rohprodukt säulenchromatographisch gereinigt (Kieselgel, PE/EE 3:1). Es wurde eine leicht bräunliche Flüssigkeit erhalten.

Ausbeute: Es wurden 0.11 g (0.78 mmol) des Produktes **169** erhalten. Das entspricht einer Ausbeute bezogen auf Verbindung **168** von 18%.



¹H-NMR: (CDCl₃, 300 MHz) δ[ppm]: 5.90–5.86 (m, 1H, HC=CH), 5.73–5.69 (m, 1H, HC=CH), 4.19–4.09 (m, 2H, OCH₂CH₃), 3.57–3.49 (m, 1H, H-3), 2.59–2.42 (m, 2H, H-5), 2.40–2.34 (m, 1H, H-4), 2.31 (d, ³J= 5.5 Hz, 1H, H-4), 1.25 (t, ³J= 7.1 Hz, 3H, CH₃). **¹³C-NMR:** (CDCl₃, 75 MHz) δ[ppm]: 214.5, 174.9, 173.9, 171.3, 165.5, 143.5, 136.9, 133.8, 128.7, 86.2, 81.6, 77.7, 60.6, 50.8, 32.7, 32.3, 28.9, 26.2, 23.6, 22.3, 22.1, 18.7, 14.3, 13.5. **IR:** (ATR) Wellenzahl [cm⁻¹]: 2976, 1730, 1710, 1393, 1221, 1138, 1055, 861, 741, 719, 675, 404. **Masse:** (ESI, m/z): berechnet: 140.0837, gefunden: 126.9672 [M-CH₃+H]. **R_f:** (PE/EE 3:1, KMnO₄-Detektion): 0.88.

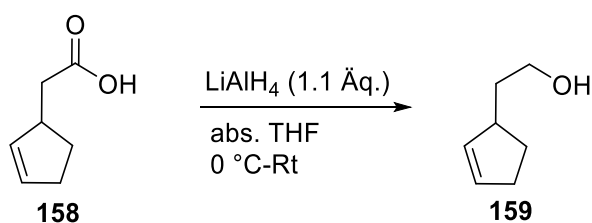
10.4.4: Versuch zur Darstellung von 2-Cyclopenten-1-methanol **170**^[107]



Diese Reaktion wurde unter Stickstoffbedingungen durchgeführt. Der Ester **169** (0.34 g, 2.43 mmol, 1.0 Äq.) wurde in abs. THF (20 mL, 8.23 mL/mmol **169**) gelöst und zu einer Suspension aus LiAlH_4 (0.10 g, 2.66 mmol, 1.1 Äq.) in abs. THF (20 mL, 7.51 mL/mmol LiAlH_4) bei 0 °C getropft. Nach beendeter Zugabe wurde die Reaktionsmischung über Nacht bei 0 °C-Rt gerührt. Die Reaktion wurde nach Fieser^[1] aufgearbeitet, dazu wurde die Suspension zunächst mit Ethylacetat (5 mL) und anschließend mit dest. Wasser (5 mL) versetzt, um LiAlH_4 -Reste zu beseitigen. Das ausgefallene Hydroxid wurde filtriert und mit Diethylether (3x 20 mL) gewaschen. Das Filtrat wurde über MgSO_4 getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Es wurde eine gelbliche Flüssigkeit erhalten. Bei dieser Flüssigkeit handelte es sich nicht, um das gewünschte Produkt **170**.

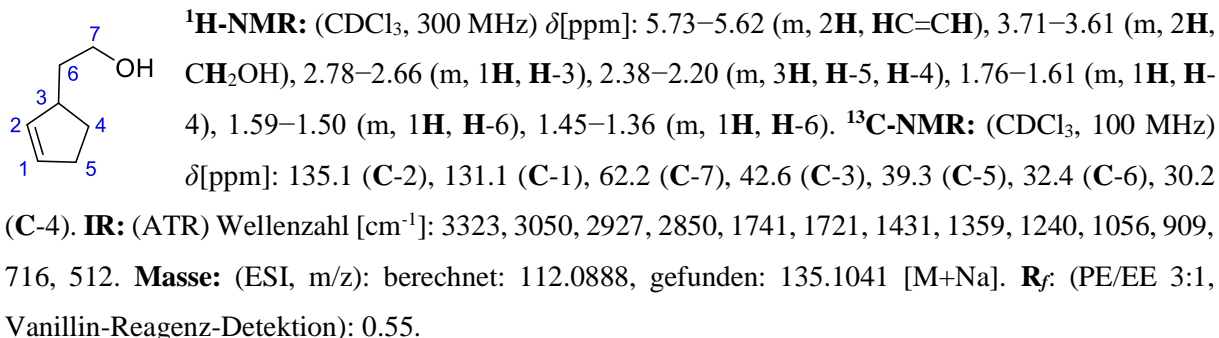
Ausbeute: Produkt **170** konnte nicht isoliert werden.

10.4.5: Darstellung von 3-(2-Hydroxyethyl)cyclopent-1-en **159**^[107]

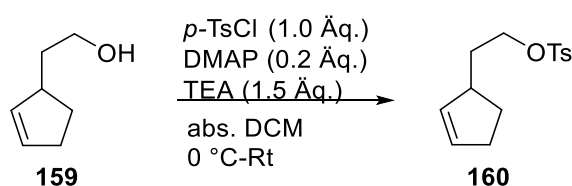


Die Reaktion wurde unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss durchgeführt. Cyclopentenylacetat **158** (5.00 g, 0.039 mol, 1.0 Äq.) wurde in abs. THF (20 mL, 0.51 mL/mmol **158**) gelöst. Diese farblose Lösung wurde anschließend zu einer Suspension aus LiAlH_4 (1.63 g, 0.043 mol, 1.1 Äq.) in abs. THF (20 mL, 0.47 mL/mmol LiAlH_4) bei 0 °C getropft. Nachdem alles Cyclopentenylacetat **158** dazugegeben war, wurde die weiße Reaktionsmischung bei 0 °C-Rt über Nacht gerührt. Die Aufarbeitung dieser Reaktion erfolgte nach Fieser^[4]. Zunächst wurde die Suspension mit Ethylacetat (20 mL) versetzt und anschließend mit dest. Wasser (10 mL). Der entstandene weiße Niederschlag wurde filtriert und mit Ethylacetat gewaschen. Die wässrige Phase wurde mit Ethylacetat (3x 20 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO_4 getrocknet und filtriert. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt. Es wurde eine farblose Flüssigkeit erhalten.

Ausbeute: Es wurden 4.41 g (39.3 mmol) des Produktes **159** erhalten, welches einer Ausbeute von 99% entspricht (bezogen auf **158**).

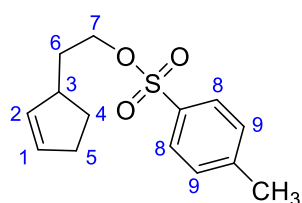


10.4.6: Darstellung von 2-Cyclopenten-1-ethanol-1-(4-methylbenzolsulfonat) **160**^[5]



Alkohol **159** (4.40 g, 0.039 mol, 1.0 Äq.), TEA (5.90 g, 0.059 mol, 1.5 Äq.) und DMAP (0.95 g, 0.008 mol, 0.2 Äq.) wurden in abs. DCM (20 mL, 0.51 mL/mmol **159**) gelöst und auf 0 °C gekühlt. *p*-TsCl (7.40 g, 0.039 mol, 1.0 Äq.) wurde ebenfalls in abs. DCM (40 mL, 1.03 mL/mmol *p*-TsCl) gelöst und zur erstgenannten Lösung aus Alkohol **159**, TEA und DMAP bei 0 °C getropft. Die Reaktionslösung färbte sich bei der Zugabe des *p*-TsCl gelblich. Nach beendeter Zugabe wurde die Reaktionslösung bei 0 °C-Rt über Nacht gerührt. Anschließend wurde die Lösung mit dest. Wasser (40 mL) versetzt. Die Phasen wurden getrennt und die organische Phase wurde mit zunächst gesättigter NaHCO₃-Lösung (2x 50 mL) und im Anschluss mit gesättigter NaCl -Lösung (1x 50 mL) gewaschen. Die organische Phase wurde über MgSO₄ getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch gereinigt (Kieselgel, PE/EE 3:1). Es wurde eine leicht gelbliche Flüssigkeit erhalten.

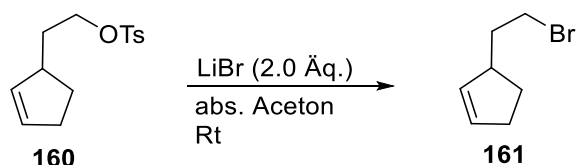
Ausbeute: Es wurden 5.35 g (20.1 mmol) von **160** erhalten. Dies entspricht einer Ausbeute von 51% bezogen auf **159**.



¹H-NMR: (CDCl₃, 300 MHz) δ[ppm]: 7.78 (d, ³J= 8.4 Hz, 2H, H-8), 7.34 (d, ³J= 8.0 Hz, 2H, H-9), 5.71–5.68 (m, 1H, HC=CH), 5.54–5.51 (m, 1H, HC=CH), 4.05 (td, ³J= 6.7 Hz, 2.0 Hz, 2H, H-7), 2.73–2.64 (m, 1H, H-3), 2.43 (s, 3H, CH₃), 2.33–2.17 (m, 2H, H-5), 2.00–1.91 (m, 1H, H-4), 1.78–1.70 (m, 1H, H-4), 1.64–1.55 (m, 1H, H-6), 1.35–1.26 (m, 1H, H-6).

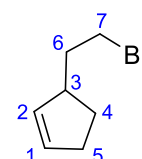
¹³C-NMR: (CDCl₃, 100 MHz) δ[ppm]: 133.6 (C-2), 131.5 (C-1), 129.9 (C-8), 127.9 (C-9), 69.7 (C-7), 41.9 (C-3), 34.9 (C-5), 31.9 (C-6), 29.6 (C-4), 21.8 (C-CH₃). **IR:** (ATR) Wellenzahl [cm⁻¹]: 2929, 1734, 1597, 1495, 1355, 1172, 1096, 1029, 954, 904, 813, 771, 661, 551. **Masse:** (ESI, m/z): berechnet: 266.0977, gefunden: 289.0870 [M+Na]. **R_f:** (PE/EE 3:1, UV-Detektion): 0.77.

10.4.7: Darstellung von 3-(2-Bromoethyl)cyclopent-1-en **161**^[6]

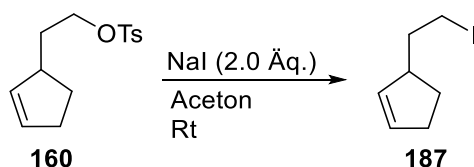


Tosylat **160** (2.2 g, 8.3 mmol, 1.0 Äq.) wurde in abs. Aceton (50 mL, 6.02 mL/mmol **160**) gelöst und mit LiBr (1.43 g, 0.02 mol, 2.0 Äq.) versetzt. Die Reaktionslösung wurde anschließend 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach beendeter Reaktion (DC-Kontrolle: PE/EE 3:2) wurde die weiße Suspension filtriert und mit dest. Wasser (60 mL) versetzt. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase wurde mit Diethylether (3x 30 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch gereinigt (Kieselgel, PE/Et₂O 7:1). Es wurde eine farblose Flüssigkeit erhalten.

Ausbeute: Es wurden 1.40 g (7.99 mmol) des Produktes **161** erhalten, welches einer Ausbeute von 97% entspricht (bezogen auf **160**).

 **¹H-NMR:** (CDCl₃, 300 MHz) δ[ppm]: 5.78–5.75 (m, 1H, HC=CH), 5.67–5.64 (m, 1H, HC=CH), 3.47–3.37 (m, 2H, H-7), 2.88–2.79 (m, 1H, H-3), 2.41–2.24 (m, 2H, H-5), 2.12–2.04 (m, 1H, H-4), 2.02–1.91 (m, 1H, H-4), 1.89–1.80 (m, 1H, H-6), 1.45–1.37 (m, 1H, H-6). **¹³C-NMR:** (CDCl₃, 125 MHz) δ[ppm]: 134.3, 133.6, 131.5, 131.1, 76.9, 66.0, 63.7, 44.4, 42.5, 41.5, 39.2, 36.3, 34.8, 33.9, 32.2, 32.0, 29.4, 29.2, 27.8, 22.8, 20.6, 19.6, 18.9, 14.5, 11.6. **IR:** (ATR) Wellenzahl [cm⁻¹]: 2987, 2901, 1405, 1250, 1075, 892, 880, 431. **R_f:** (PE/EE 3:2, KMnO₄-Detektion): 0.90.

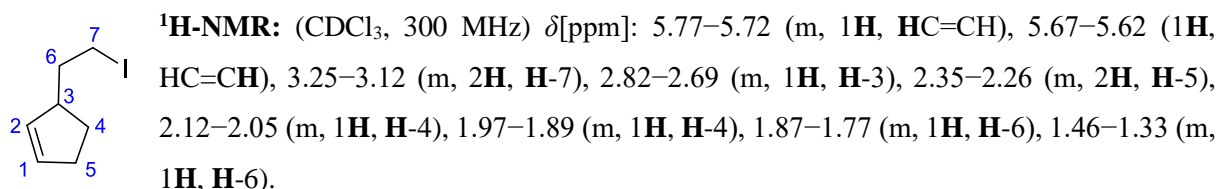
10.4.8: Darstellung von 3-(2-Iodoethyl)cyclopent-1-en **187**^[112]



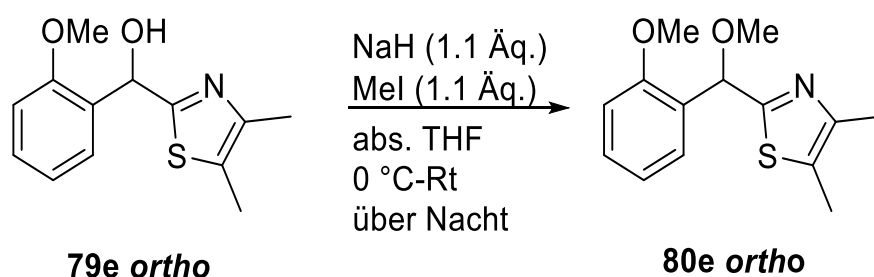
Diese Reaktion wurde unter Lichtausschluss durchgeführt (Kolben wurde mit Alufolie umwickelt). Tosylat **160** (2.5 g, 9.3 mmol, 1.0 Äq.) wurde bei Raumtemperatur in Aceton (20 mL, 2.15 mL/mmol **160**) gelöst. Anschließend wurde die gelbliche Lösung mit NaI (2.78 g, 18.6 mmol, 2.0 Äq.) versetzt. Die Reaktionslösung wurde daraufhin über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Nach beendeter Reaktion (DC-Kontrolle: PE/EE 3:1) wurde das ausgefallene Salz filtriert und das Filtrat wurde mit dest. Wasser (20 mL) versetzt. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase wurde mit Diethylether (3x 20 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet und filtriert. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch gereinigt (Kieselgel, PE/EE 3:1). Es wurde eine gelbliche Flüssigkeit erhalten.

Ausbeute: Es wurden 1.79 g (8.06 mmol) der Verbindung **187** erhalten, welches einer Ausbeute von 86% bezogen auf **160** entspricht.

Es wurde nur ein ¹H-NMR-Spektrum aufgenommen, da es sich um eine empfindliche Substanz handelte, die sofort in der nächsten Stufe eingesetzt wurde.

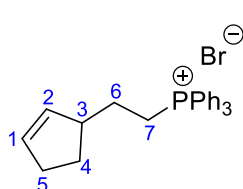


10.4.9: Darstellung von 2-(Cyclopentenyl)-ethyltriphosphonium Bromid **162**^[12]



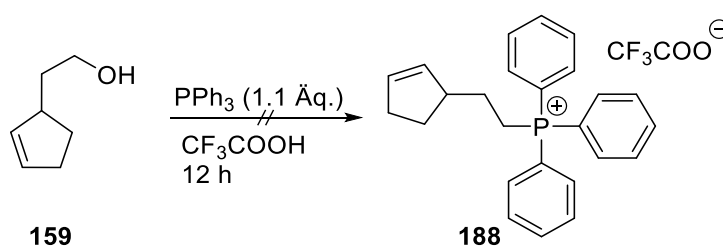
Bromid **161** (1.00 g, 5.70 mmol, 1.0 Äq.) und PPh₃ (1.79 g, 6.85 mmol, 1.2 Äq.) wurden in Toluol (10 mL, 1.75 mL/mmol **161**, 1.45 mL/mmol **163**) gelöst und 9 Tage zum Rückfluss erhitzt. Nach beendeter Reaktion wurde der gebildete Feststoff filtriert und im Vakuum getrocknet. Es wurde ein weiß, kristalliner Feststoff erhalten.

Ausbeute: Es wurden 0.51 g (1.17 mmol) vom Wittigsalz **162** erhalten. Dies entspricht einer Ausbeute von 21% bezogen auf **161**.



¹H-NMR: (CDCl₃, 300 MHz) δ[ppm]: 7.90–7.85 (m, 6H, PPh₃-H), 7.81–7.77 (m, 3H, PPh₃-H), 7.72–7.68 (m, 6H, PPh₃-H), 5.77–5.74 (m, 1H, HC=CH), 5.71–5.68 (m, 1H, HC=CH), 4.10–3.99 (m, 1H, H-7), 3.78–3.67 (m, 1H, H-7), 3.17–3.07 (m, 1H, H-3), 2.32–2.27 (m, 2H, H-5), 2.26–2.16 (m, 1H, H-4), 1.80–1.69 (m, 1H, H-4), 1.55–1.50 (m, 1H, H-6), 1.45–1.37 (m, 1H, H-6). **¹³C-NMR:** (CDCl₃, 100 MHz) δ[ppm]: 133.9 (C-2), 133.8 (C-1), 133.2 (C-Ar), 132.5 (C-Ar), 130.7 (C-Ar), 130.5 (C-Ar), 118.9 (C-Ar), 118.0 (C-Ar), 45.9 (C-7), 45.8 (C-3), 32.1 (C-5), 29.5 (C-4), 28.5 (C-6), weitere Signale: 28.4, 21.7, 21.2 (Toluol). **IR:** (ATR) Wellenzahl [cm⁻¹]: **Masse:** (ESI, m/z): berechnet: 436.0955, gefunden: 357.1770 [M-Br].

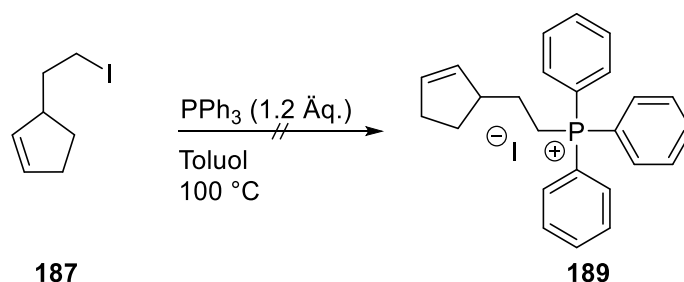
10.4.10: Versuch zur Darstellung von 2-(Cyclopentenyl)-ethyltriphosponium Trifluoroacetat **188**



Alkohol **159** (0.30 g, 2.67 mmol, 1.0 Äq.) und Triphenylphosphin **163** (0.76 g, 2.9 mmol, 1.1 Äq.) wurden in Trifluoressigsäure (1.0 mL, 0.37 mL/mmol **169**, 0.34 mL/mmol **163**) suspendiert und auf 60 °C für 7 Tage erhitzt. Anschließend wurde die Lösung in kaltes dest. Wasser (10 mL) überführt und die entstandene wässrige Phase wurde mit DCM extrahiert (3x 20 mL). Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet und filtriert. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Das Produkt **188** konnte nicht isoliert werden.

Ausbeute: Das Wittigsalz **188** konnte nicht dargestellt werden.

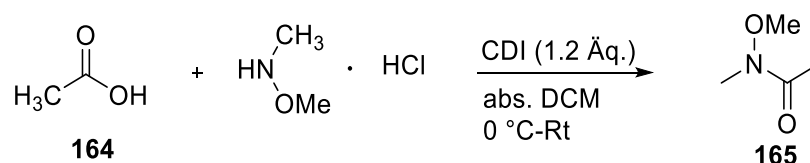
10.4.11: Versuch zur Darstellung von 2-(Cyclopentenyl)-ethyltriphosponium Iodid **189**



Die Reaktion wurde unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss durchgeführt. Das Iodid **187** (1.70 g, 7.66 mmol, 1.0 Äq.) und Triphenylphosphin **163** (2.40 g, 9.19 mmol, 1.2 Äq.) wurden in Toluol (10 mL, 1.31 mL/mmol **187**, 1.09 mL/mmol **163**) gelöst und auf 100 °C für 7 Tage erhitzt. Anschließend wurde die Reaktionslösung auf Raumtemperatur gekühlt und das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt. Der erhaltende Rückstand wurde in DCM gelöst und mit wenig Diethylether überschichtet. Die Etherphase wurde abgetrennt und das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Verbindung **189** konnte nicht erfolgreich dargestellt werden.

Ausbeute: Verbindung **189** wurde nicht isoliert.

10.4.12: Darstellung von *N*-methoxy-*N*-methylacetamid **165**^[11]



Säure **164** (0.30 g, 4.99 mmol, 1.0 Äq.) wurde in abs. DCM (20 mL, 4.00 mL/mmol **164**) gelöst und auf 0 °C gekühlt. Anschließend wurde CDI (0.97 g, 5.99 mmol, 1.2 Äq.) bei 0 °C dazugegeben und die Reaktionslösung wurde 30 min gerührt. Daraufhin wurde *N,O*-Dimethylhydroxylamin Hydrochlorid (0.73 g, 7.49 mmol, 1.5 Äq.) zur Lösung gegeben. Die farblose Reaktionslösung wurde über Nacht bei 0 °C-Rt gerührt. Nach beendeter Reaktion (DC-Kontrolle: PE/EE 3:1) wurde das ausgefallene Salz filtriert und das Filtrat zunächst mit verdünnter HCl (1 M, 10 mL) und dann mit gesättigter NaCl-Lösung (10 mL) gewaschen. Die organische Phase wurde über MgSO₄ getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt. Es wurde eine leicht gelbliche Flüssigkeit erhalten.

Ausbeute: Es wurden 0.41 g (3.98 mmol) von **165** erhalten. Das entspricht einer Ausbeute von 79% (bezogen auf **164**).

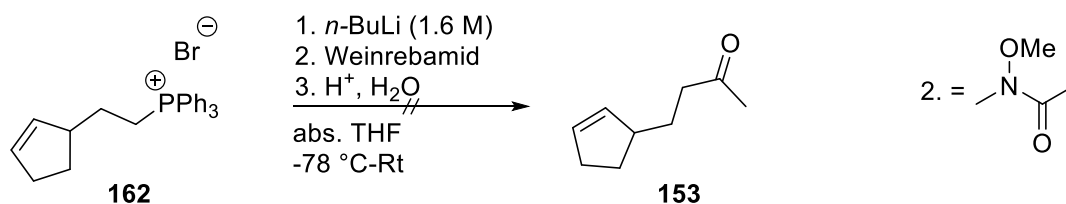
¹H-NMR: (CDCl₃, 400 MHz) δ[ppm]: 3.67 (s, 3H, NOCH₃), 3.15 (s, 3H, NCH₃), 2.10 (s, 3H, COCH₃).

¹³C-NMR: (CDCl₃, MHz) δ[ppm]: 61.2 (C-OCH₃), 32.1 (C-NCH₃), 19.9 (C-CH₃), weitere Signale 53.5

(DCM). IR: (ATR) Wellenzahl [cm⁻¹]: 2971, 2940, 1661, 1412, 1380, 1181, 1028, 966, 931, 732, 583,

495, 436. Masse: (ESI, m/z): berechnet: 103.0633, gefunden: 126.9676 [M+Na]. R_f: (PE/EE 3:1, Vanillin-Reagenz-Detektion): 0.42.

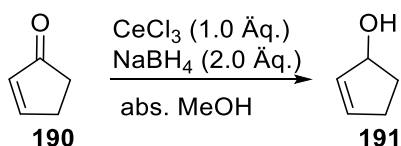
10.4.13: Versuch zur Darstellung von 2-Oxo-5-(2-Cyclopentenyl)pentan **153**^[7]



Die Reaktion wurde unter Schlenkbedingungen durchgeführt. Wittigsalz **162** (0.40 g, 0.92 mmol, 2.0 Äq.) wurde in abs. THF (10 mL, 10.93 mL/mmol **162**) gelöst und auf -10 °C gekühlt. Die Suspension wurde mit *n*-BuLi (0.087 g, 1.371 mmol, 2.1 Äq.) versetzt und bei -15 °C für 40 min gerührt, wobei sich die Reaktion von gelb zu orange verfärbte. Anschließend wurde das Weinrebamid **165** (0.05 g, 0.46 mmol, 1.0 Äq.), gelöst in abs THF (3 mL, 6.56 mL/mmol **165**), bei -78 °C zur Reaktionsmischung getropft. Die Reaktion wurde 20 Stunden bei -78 °C-Rt gerührt. Nach beendeter Reaktion (DC-Kontrolle: PE/EE 3:1) wurde die Reaktion aufgearbeitet. Hierzu wurde verdünnte HCl (2 M, 10 mL) zur Lösung gegeben, wobei sie sich von orange/braun zu orange/gelb verfärbte. Anschließend wurde Diethylether (10 mL) zur Reaktionslösung gegeben. Die Phasen wurden getrennt. Die wässrige Phase wurde mit Diethylether (3x 20 mL) extrahiert. Die organischen Phasen wurden mit dest. Wasser (1x 20 mL) gewaschen. Die vereinigten organischen Phasen wurden daraufhin über MgSO₄ getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch gereinigt (Kieselgel, PE/Et₂O 9:1). Es wurde eine gelbliche Flüssigkeit erhalten, bei der es sich nicht um das gewünschte Produkt handelte.

Ausbeute: Das Produkt **153** konnte nicht isoliert werden.

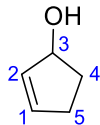
10.4.14: Darstellung von 3-Hydroxycyclopenten **191**



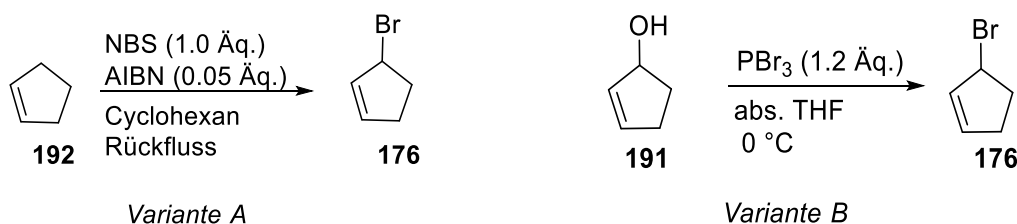
Diese Reaktion wurde unter Luftausschluss durchgeführt. CeCl₃ (2.1 g, 8.5 mmol, 1.0 Äq.) wurden in MeOH (20 mL, 2.35 mL/mmol CeCl₃) gelöst. Zu dieser Lösung wurde Cyclopentenon **190** (0.7 g, 8.5 mmol, 1.0 Äq.) gegeben. Die farblose Lösung wurde 5 min bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde NaBH₄ (0.64 g, 17.0 mmol, 2.0 Äq.) vorsichtig und portionsweise zur Lösung gegeben. Die weiße Suspension wurde daraufhin 15 min bei Raumtemperatur gerührt. Im Anschluss wurde dest. Wasser topfenweise zur Mischung gegeben, bis eine klare Lösung entstand. Die Phasen wurden getrennt. Die Lösung wurde mit Diethylether (3x 20 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über

MgSO₄ getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt. Es wurde eine farblose Flüssigkeit erhalten.

Ausbeute: Es wurden 0.68 g (8.08 mmol) des Produktes **191** erhalten, welches einer Ausbeute von 96% bezogen auf Verbindung **190** entspricht.

 **¹H-NMR:** (CDCl₃, 300 MHz) δ[ppm]: 5.99–5.95 (m, 1H, HC=CH), 5.84–5.80 (m, 1H, HC=CH), 4.86 (d, ³J= 6.3 Hz, 1H, H-3), 2.55–2.42 (m, 1H, H-5), 2.32–2.17 (m, 2H, H-5, H-4), 1.74–1.62 (m, 1H, H-4). **¹³C-NMR:** (CDCl₃, 100 MHz) δ[ppm]: 135.7 (C-2), 133.7 (C-1), 78.1 (C-3), 33.8 (C-5), 31.4 (C-4). **IR:** (ATR) Wellenzahl [cm⁻¹]: 3335, 2941, 2853, 1638, 1358, 1114, 1042, 966, 724. **Masse:** (EI-DIP, m/z): berechnet: 84.0575, gefunden: 85.17 [M+H].

10.4.15: Darstellung von 3-Bromocyclopenten **176**^[15]



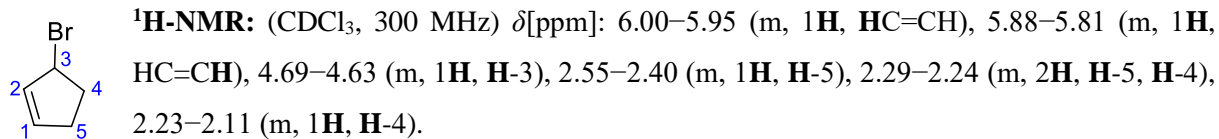
Variante A:

Diese Reaktion wurde unter Luft- und Lichtausschluss durchgeführt. Cyclopenten **192** (1.00 g, 0.015 mol, 1.0 Äq.) wurde zu einer Suspension aus AIBN (0.12 g, 0.75 mmol, 0.05 Äq.) und NBS (2.61 g, 0.015 mol, 1.0 Äq.) in Cyclohexan (20 mL, 1.33 mL/mmol **192**) gegeben. Die weiße Suspension wurde anschließend zwei Stunden zum Rückfluss erhitzt. Daraufhin wurde die Mischung filtriert und Cyclohexan wurde im Vakuum entfernt. Es wurde eine bräunliche Flüssigkeit erhalten.

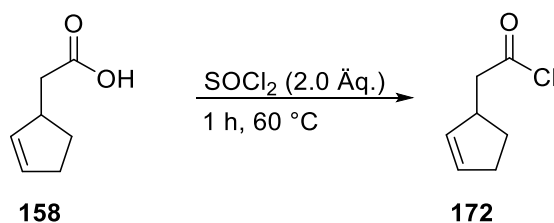
Variante B:

Diese Reaktion wurde unter Luft- und Lichtausschluss durchgeführt. Alkohol **192** (0.50 g, 5.94 mmol, 1.0 Äq.) wurde in abs. THF (10 mL, 1.68 mL/mmol **192**) gelöst und auf 0 °C gekühlt. PBr₃ (1.93 g, 7.13 mmol, 1.2 Äq.) wurde tropfenweise und langsam zum Alkohol **192** bei 0 °C gegeben. Nach beendeter Zugabe wurde die Reaktionslösung zwei Stunden bei 0 °C gerührt. Anschließend wurde gesättigte NaHCO₃-Lösung (10 mL) zur Reaktion gegeben. Die Phasen wurden getrennt. Die organische Phase wurde mit dest. Wasser (20 mL) gewaschen. Die wässrige Phase wurde mit Diethylether (3x 20 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet und filtriert. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Es wurde eine bräunliche Flüssigkeit als Rohprodukt erhalten.

Ausbeute: Die Ausbeute konnte nicht bestimmt werden, da das Produkt sehr luft- und lichtempfindlich war und sofort nach der Darstellung zerfiel. Deswegen wurde auch nur ein $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (vom Rohprodukt) aufgenommen.

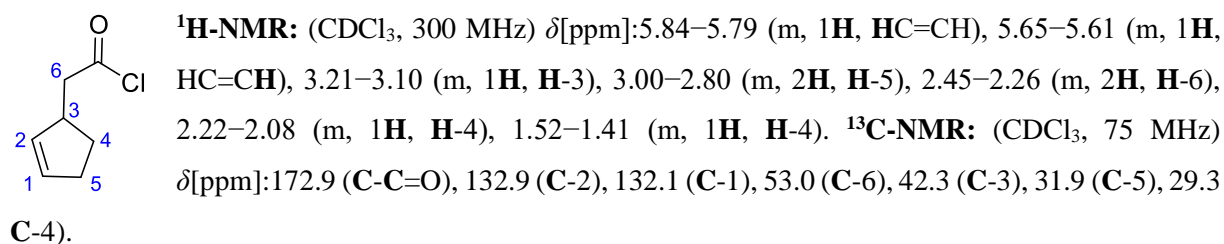


10.4.17: Darstellung von 2-Cyclopent-2-en-1-yl)acetylchlorid **172**^[13]

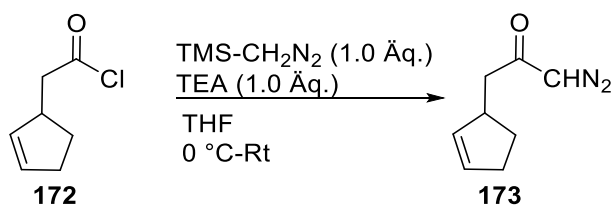


Die Reaktion wurde unter Schlenkbedingungen durchgeführt. Cyclopentenylnacetat **158** (1.00 g, 7.93 mmol, 1.0 Äq.) und SOCl_2 (1.89 g, 15.9 mmol, 2.0 Äq.) wurden für eine Stunde auf 60 °C erhitzt. Die Lösung färbte sich nach Zugabe des SOCl_2 gelblich. Nach beendeter Reaktion wurde das Säurechlorid **X** destilliert (65 °C, 20 mbar). Es wurde eine farblose Flüssigkeit erhalten.

Ausbeute: Es wurden 0.68 g (4.70 mmol) vom Produkt **172** erhalten, welches einer Ausbeute von 59% entspricht (bezogen auf **158**).



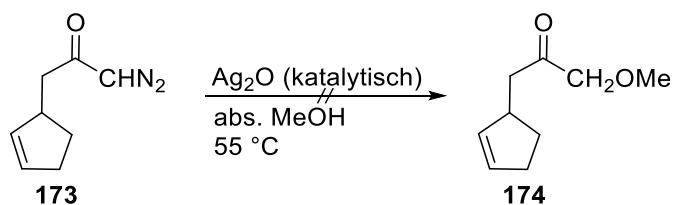
10.4.18: Darstellung von Cyclopent-2-en-1-yl-diazomethylketon **173**^[10]



Die Reaktion wurde unter Schlenkbedingungen durchgeführt. TMS-Diazomethan (0.15 g, 1.38 mmol, 1.0 Äq., 2 M in Hexan) und TEA (0.13 g, 1.38 mmol, 1.0 Äq.) wurden in abs. THF (10 mL, 7.25 mL/mmol TMS-Diazomethan) gelöst und auf 0 °C gekühlt. Zu dieser gelben Lösung wurde anschließend Säurechlorid **172** (0.20 g, 1.38 mmol, 1.0 Äq.) tropfenweise gegeben. Daraufhin wurde die Reaktionslösung zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach beendeter Reaktion wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Es wurde eine beige gelbe Flüssigkeit als Rohprodukt erhalten.

Ausbeute: Es wurde keine Ausbeute bestimmt, da das Rohprodukt **173** ohne Charakterisierung und Reinigung in der nächsten Stufe eingesetzt wurde.

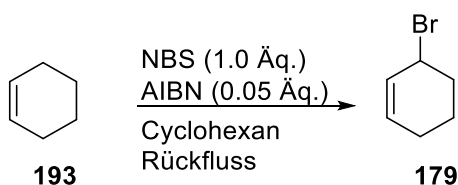
10.4.19: Versuch zur Darstellung von Methyl-2-(Cyclopent-2-en-1-yl)acetat **174**^[10]



Diese Reaktion wurde unter Schlenkbedingungen durchgeführt. Diazoketon **173** wurde in abs. Methanol (5 mL) gelöst und auf 55 °C erhitzt. Anschließend wurden kleine Portionen Ag₂O (katalytisch) zur Lösung gegeben, um den Stickstoff vom Diazoketon zu entfernen. Nachdem der Stickstoff entweicht war, wurde HCl (Tropfen) zur Reaktionslösung gegeben. Daraufhin wurde die nun bräunliche Lösung auf dest. Wasser (10 mL) gegeben. Die Phasen wurden getrennt. Die wässrige Phase wurde mit Chloroform (3x 10 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden zunächst mit dest. Wasser (1x 10 mL) und im Anschluss mit gesättigter NaCl-Lösung (1x 10 mL) gewaschen. Zum Schluss wurden die organischen Phasen über MgSO₄ getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Es wurde eine gelbliche Flüssigkeit erhalten, bei dem es sich nicht um das gewünschte Produkt **174** handelte.

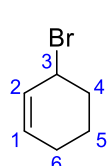
Ausbeute: Das Produkt **174** konnte nicht isoliert werden.

10.4.20: Darstellung von 3-Bromocyclohexen **179**^[109]



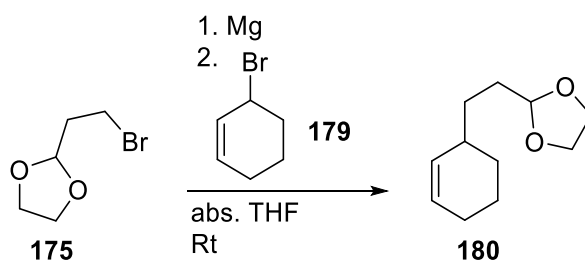
Diese Reaktion wurde unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss durchgeführt. Cyclohexen **193** (1.00 g, 0.012 mol, 1.0 Äq.) wurde zu einer Suspension aus AIBN (0.098 g, 0.60 mmol, 0.05 Äq.) und NBS (2.16 g, 0.012 mol, 1.0 Äq.) in Cyclohexan (20 mL, 1.67 mL/mmol **193**) gegeben. Die weiße Suspension wurde zwei Stunden zum Rückfluss erhitzt. Anschließend wurde die Mischung filtriert und Cyclohexan wurde im Vakuum entfernt. Es wurde eine farblose Flüssigkeit erhalten, die sehr instabil war.

Ausbeute: Es konnte keine Ausbeute bestimmt werden, da das erhaltende Produkt **179** nicht luft- und lichtstabil war, und sehr schnell nach erfolgreicher Synthese wieder zerfiel. Aus den eben genannten Gründen wurde nur ein $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum vom Rohprodukt aufgenommen.



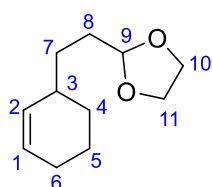
$^1\text{H-NMR}$: (CDCl_3 , 300 MHz) δ [ppm]: 5.93–5.88 (m, 1H, HC=CH), 5.83–5.77 (m, 1H, HC=CH), 4.57–4.81 (m, 1H, H-3), 2.26–2.11 (m, 3H, H-6, H-5), 2.09–2.03 (m, 1H, H-5), 2.01–1.86 (m, 2H, H-4).

10.4.21: Darstellung von 2-(2-Cyclohex-2-enylethyl)-1,3-dioxolan **180**^[9]



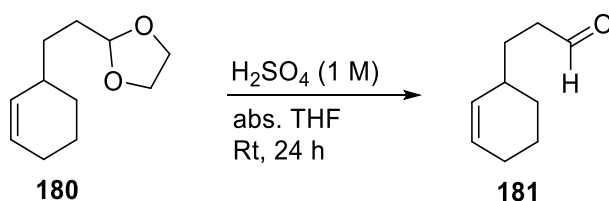
2-(2-Bromomethyl)-1,3-dioxolan **175** (2.17 g, 0.012 mmol, 1.0 Äq.) wurde in abs. THF (20 mL/ 1.67 mL/mmol **175**) gelöst und zu einer Suspension aus Magnesiumspänen (0.38 g, 0.016 mmol, 1.3 Äq.) in abs. THF (10 mL/ 625 mL/mmol **175**) getropft. Die Reaktionslösung wurde solange bei Raumtemperatur gerührt, bis alles Magnesium aufgelöst war. Anschließend wurde Verbindung **179** (1.96 g, 0.012 mmol, 1.0 Äq.) zur Lösung getropft. Daraufhin wurde die Reaktionslösung 18 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Im Laufe der 18 Stunden hatte sich die Lösung grünlich verfärbt und wurde zum Beenden der Reaktion, in auf 0 °C gekühlte, gesättigte NH_4Cl -Lösung (30 mL) gegossen. Zur Aufarbeitung wurden die Phasen getrennt und die wässrige Phase wurde mit Diethylether (2x 20 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit gesättigter NaCl -Lösung (20 mL) gewaschen, filtriert und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Es wurde eine gelbe Flüssigkeit als Rohprodukt erhalten, welche säulenchromatographisch (Kieselgel, PE/EE 3:1) gereinigt wurde. Es wurde anschließend eine leicht gelbliche Flüssigkeit erhalten.

Ausbeute: Es wurden 0.12 g (0.66 mmol) von **180** erhalten, welches einer Ausbeute von 5.5% bezogen auf Verbindung **179** entspricht.

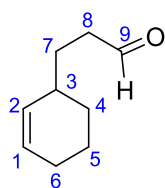


¹H-NMR: (CDCl₃, 300 MHz) δ[ppm]: 5.70–5.64 (m, 1H, HC=CH), 5.60–5.55 (m, 1H, HC=CH), 4.85 (t, ³J= 4.8 Hz, 1H, H-9), 3.99–3.95 (m, 2H, H-11), 3.87–3.82 (m, 2H, H-10), 2.11–2.04 (m, 1H, H-3), 1.99–1.94 (m, 2H, H-6), 1.76–1.67 (m, 3H, H-5, H-4), 1.54–1.43 (m, 1H, H-4), 1.41–1.33 (m, 1H, H-7), 1.28–1.17 (m, 1H, H-7). **¹³C-NMR:** (CDCl₃, 125 MHz) δ[ppm]: 131.8 (C-2), 127.3 (C-1), 104.9 (C-9), 65.0 (C-10, C-11), 35.1 (C-3), 31.5 (C-6), 30.6 (C-8), 29.1 (C-7), 25.5 (C-4), 21.6 (C-5). **Masse:** (EI-DIP, m/z): berechnet: 182.2630, gefunden: 182.24 [M]. **R_f:** (PE/EE 3:1, UV): 0.76.

10.4.22: Darstellung von 3-(Cyclohex-2enyl)-propionaldehyd **181**^[9]

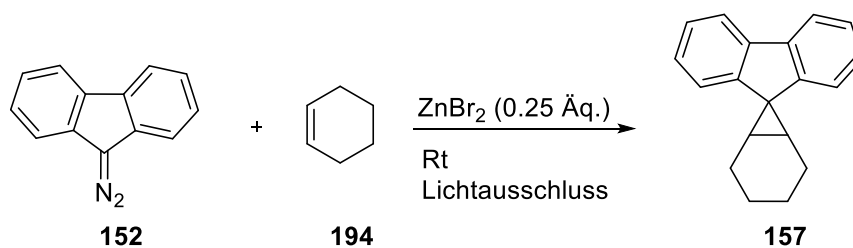


Dioxalan **180** (0.12 g, 0.66 mmol, 1.0 Äq.) wurde in abs. THF (20 mL/ 30.3 mL/mmol **180**) gelöst und tropfenweise mit 1 M H₂SO₄ (5 mL) versetzt. Die Reaktionslösung wurde anschließend 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach beendeter Reaktion wurde die Lösung mit gesättigter NHCO₃-Lösung (20 mL) gequenchet. Die Phasen wurden daraufhin getrennt und die wässrige Phase wurde mit Diethylether (2x 10 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit gesättigter NaCl-Lösung (10 mL) gewaschen und im Anschluss über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt. Es wurde eine farblose Flüssigkeit als Rohprodukt erhalten.



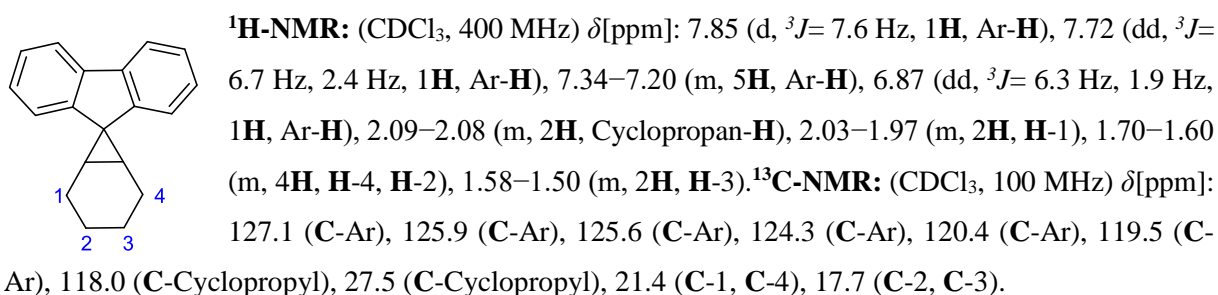
¹H-NMR: (CDCl₃, 300 MHz) δ[ppm]: 9.78 (t, ³J= 1.8 Hz, 1H, CHO), 5.74–5.68 (dq, ³J= 9.6 Hz, ³J= 3.5 Hz, 1H, H-1), 5.55–5.51 (m, 1H, H-2), 2.47 (td, ³J= 7.7 Hz, ³J= 1.8 Hz, 2H, H-8), 2.15–2.05 (m, 1H, H-3), 2.01–1.94 (m, 2H, H-6), 1.83–1.68 (m, 3H, H-5, H-4), 1.66–1.59 (m, 1H, H-4), 1.56–1.47 (m, 1H, H-7), 1.27–1.14 (m, 1H, H-7). **¹³C-NMR:** (CDCl₃, 125 MHz) δ[ppm]: 202.9 (C-9), 130.9 (C-2), 128.1 (C-1), 41.6 (C-3), 34.7 (C-6), 28.8 (C-8), 28.4 (C-7), 25.4 (C-4), 21.4 (C-5).

10.4.23: Darstellung von Spiro(bicyclo[3.1.0]hexan-6,9'-[9H]-fluoren 157^[106]

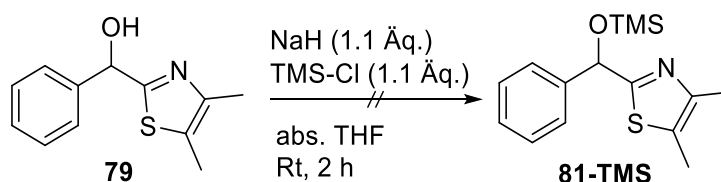


Diese Reaktion wurde unter Schlenkbedingungen und Lichtausschluss durchgeführt. Cyclohexen **194** (5 mL) wurde mit getrocknetem Zinkbromid (0.015 g, 0.065 mmol, 0.25 Äq.) versetzt und bei Raumtemperatur gerührt. Diazofluoren **152** (0.05 g, 0.26 mmol, 1.0 eq.) wurde in Cyclohexen (1 mL, 3.85 mL/mmol **152**) gelöst und unter Lichtausschluss zur Lösung aus Zinkbromid in Cyclohexen getropft. Nach beendeter Zugabe wurde die Reaktionslösung 15 Stunden bei Raumtemperatur im Dunkeln gerührt. Anschließend wurde Cyclohexen im Vakuum entfernt. Es wurde ein oranger Rückstand erhalten, der säulenchromatographisch gereinigt wurde (Kieselgel, PE/EE 3:1).

Ausbeute: Es wurden leicht gelbliche Kristalle (0.005 g, 0.020 mmol) erhalten. Dies entspricht einer Ausbeute von 7.8% bezogen auf **152**.



10.4.24: Versuch zur Darstellung von 2-((Phenyl(trimethylsilyl)oxy)methyl)-4,5-dimethylthiazol 81-TMS

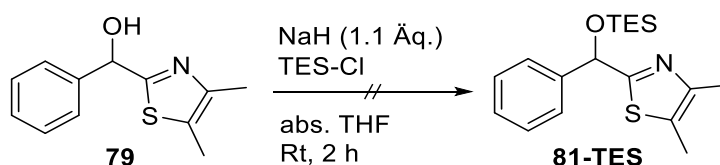


Die Reaktion wurde unter Schlenkbedingungen durchgeführt. Zunächst wurde NaH (60%-ige Mineralölsuspension, 0.10 g, 2.51 mmol, 1.1 Äq.) in abs. THF (10 mL) suspendiert. Zu dieser Suspension wurde Carbinol **79** (0.50 g, 2.28 mmol, 1.0 Äq.) bei Raumtemperatur gegeben, wobei sich die Suspension gelb verfärbte. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch 45 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Daraufhin wurde die Reaktionslösung mit TMS-Cl (0.32 mL, 2.51 mmol, 1.1

Äq.) versetzt und erneut 45 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Im Anschluss wurde Diethylether (100 mL) zur Reaktionslösung gegeben. Die organische Phase wurde zunächst mit Natriumcarbonatlsg. (10%-ige, 20 ml) und gesättigter NaCl-Lsg. (20 ml) gewaschen und anschließend über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt. Es wurde ein leicht gelbliches, viskoses Öl erhalten, bei dem es sich nicht um das Produkt **81-TMS** handelte.

Ausbeute: Das Produkt **81-TMS** konnte nicht isoliert werden.

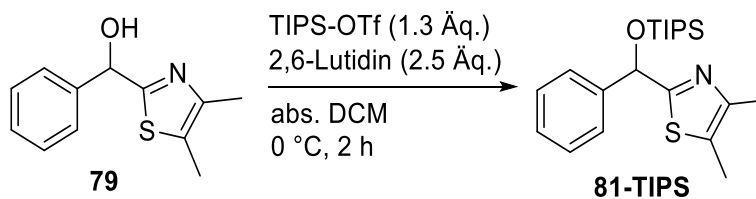
10.4.25: Versuch zur Darstellung von 2-((Phenyl(triethylsilyl)oxy)methyl)-4,5-dimethylthiazol **81-TES**



Die Reaktion wurde unter Schlenkbedingungen durchgeführt. NaH (60%-ige Mineralölsuspension, 0.016 mg, 0.500 mmol, 1.1 Äq.) wurde in abs. THF (10 mL) suspendiert. Anschließend wurde diese Suspension mit Carbinol **79** (0.10 g, 0.46 mmol, 1.0 Äq.) versetzt und 45 Minuten bei Raumtemperatur gerührt, wobei sich die Reaktionslösung gelb färbte. Daraufhin wurde TES-Cl (0.076 g, 0.085 mL, 0.500 mmol, 1.1 Äq.) zur Lösung gegeben und diese wurde erneut 45 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Zur Aufarbeitung der Reaktion, wurde die Reaktionslösung zunächst mit Diethylether (50 mL) versetzt und anschließend wurde die organische Phase mit Natriumcarbonatlsg. (10%-ige, 10 mL) und gesättigter NaCl-Lsg. (10 ml) gewaschen. Nach Trocknung der organischen Phase über Magnesiumsulfat wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und es wurde eine leicht gelbliche, ölige Flüssigkeit erhalten, wobei es sich nicht um das gewünschte Produkt **81-TES** handelte.

Ausbeute: Das Produkt **81-TES** konnte nicht isoliert werden.

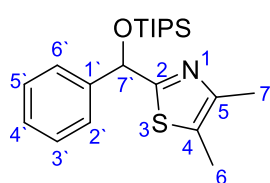
10.4.26: Darstellung von 2-((Phenyl(triisopropylsilyl)oxy)methyl)-4,5-dimethylthiazol **81-TIPS**



Carbinol **79** (0.10 g, 0.46 mmol, 1.0 Äq.) wurde in abs. DCM (10 mL/ 21.7 mL/mmol **79**) gelöst und auf 0 °C gekühlt. Die Lösung wurde im Anschluss zunächst mit 2,6-Lutidin (0.12 g, 1.14 mmol, 2.5

Äq.) und dann mit TIPS-OTf (0.18 g, 0.59 mmol, 1.3 Äq.) versetzt. Die farblose Reaktionslösung wurde nach beendeter Zugabe zwei Stunden bei 0 °C gerührt. Anschließend wurde die Lösung in gesättigte NHCO₃-Lösung (10 mL) gegossen. Nach Trennung der Phasen wurde die wässrige Phase mit Diethylether (2x 20 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit gesättigter NaCl-Lösung (20 mL) gewaschen und daraufhin über MgSO₄ getrocknet und filtriert. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Das erhaltende Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (Kieselgel, PE/EE 3:1 + 1% Triethylamin) gereinigt. Es wurde eine farblose viskose Flüssigkeit erhalten.

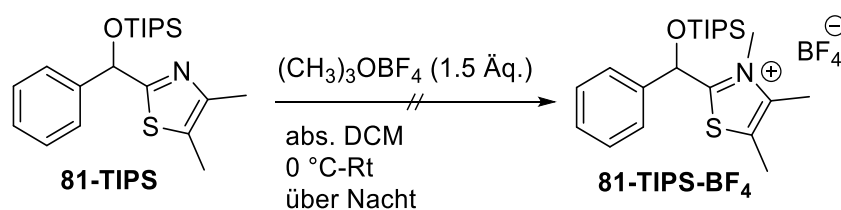
Ausbeute: Es wurden 0.09 g (0.24 mmol) vom Produkt **81-TIPS** erhalten. Dies entspricht einer Ausbeute von 54% bezogen auf **79**.



¹H-NMR: (CDCl₃, 300 MHz) δ[ppm]: 7.53 (d, ³J= 7.1 Hz, 2H, Ar-H), 7.34–7.20 (m, 3H, CHCl₃-Signal enthalten, Ar-H), 6.04 (s, 1H, HCOTIPS), 2.27 (s, 3H, CH₃), 2.23 (s, 3H, CH₃), 1.02–0.98 (m, 18H, TIPS-H). **¹³C-NMR:** (CDCl₃, 125 MHz) δ[ppm]: 128.5, 126.2, 18.0, 12.3. **Masse:** (ESI, m/z):

berechnet: 375.2052, gefunden: 376.2146 [M+H]. **R_f**: (PE/EE 3:1, UV): 0.85.

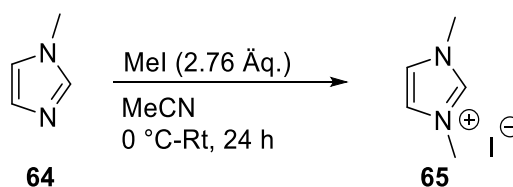
10.4.27: Versuch zur Darstellung von 3,4,5-Trimethyl-2-((phenyl(triisopropylsilyloxy)methyl)thiazol-3-ium) Tetrafluoroborat **81-TIPS-BF₄**^[69]



Die Reaktion wurde unter Schlenkbedingungen durchgeführt. Verbindung **81-TIPS** (0.09 g, 0.24 mmol, 1.0 Äq.) wurde in abs. DCM (10 mL/ 41.7 mL/mmol **81-TIPS**) gelöst und auf 0 °C gekühlt. Anschließend wurde die Lösung mit Meerweinsalz (0.05 g, 0.36 mmol, 1.5 Äq.) bei 0 °C versetzt und über Nacht bei 0 °C-Raumtemperatur gerührt. Nach beendeter Reaktion wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt.

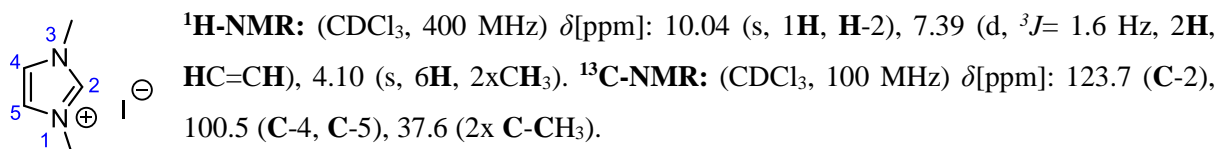
Ausbeute: Das Produkt **81-TIPS-BF₄** konnte nicht isoliert werden.

10.4.28: Darstellung von 1,3-Dimethylimidazolium Iodid **65**^[58]

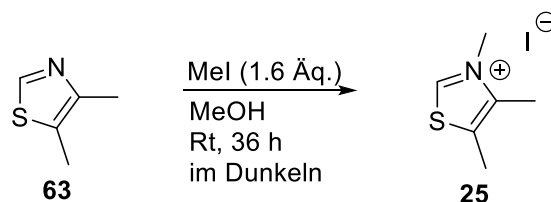


Diese Reaktion wurde nach einer Vorschrift von Tromp *et al.*^[58] durchgeführt. Es wurde 1-Methylimidazol **64** (4.80 mL, 4.97 g, 60.5 mmol, 1.0 Äq.) in Acetonitril (60 mL, 0.99 ml/mmol **64**) gelöst und bei 0 °C mit Methyljodid (4.20 mL, 9.53 g, 67.2 mmol, 1.1 Äq.) versetzt und eine Stunde bei ebendieser Temperatur gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und das erhaltende gelbe Öl wurde mit Diethylether (3 x 15 mL) gewaschen. Da noch Edukt-Reste **X** im NMR zu sehen waren, wurde der Rückstand in Acetonitril (60 mL) gelöst und erneut mit Methyljodid (6.30 mL, 14.3 g, 101 mmol, 1.66 Äq.) versetzt bei 0 °C. Die Reaktionslösung wurde im Anschluss 24 Stunden bei 0 °C-Rt gerührt, bevor das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt wurde. Der Rückstand wurde erneut mit Diethylether gewaschen (4x 25 mL). Es wurde ein gelber, stark hygroskopischer Feststoff erhalten.

Ausbeute: Es wurden 6.85 g (30.6 mmol) des Produktes **65** erhalten, dies entspricht einer 51% bezogen auf **64**.

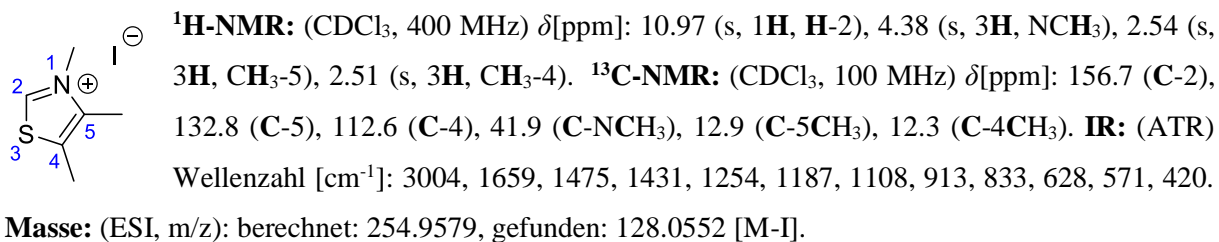


10.4.29: Darstellung von 3,4,5-Trimethylthiazolium Iodid **25**^[56]

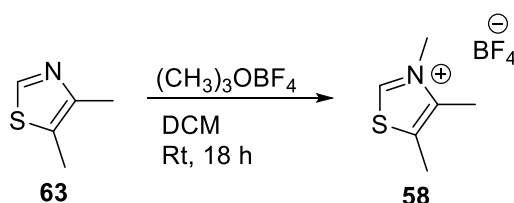


Diese Reaktion wurde nach Vorschriften von Chen *et al.*^[56] und Kena Diba *et al.*^[56b] durchgeführt. 4,5-Dimethylthiazol **63** (1 mL, 0.94 g, 9.45 mmol, 1.0 Äq.) wurde in abs. Methanol (6 mL, 0.63 mL/mmol **63**) gelöst und mit MeI (5.00 mL, 2.19 g, 15.5 mmol, 1.6 Äq.) versetzt. Die Reaktionsmischung wurde 36 Stunden bei Raumtemperatur im Dunkeln gerührt. Anschließend wurde die Mischung filtriert und der Rückstand wurde mit Ethylacetat (3x 10 mL) gewaschen. Nach Trocknung des Feststoffes im Hochvakuum wurde ein weißer, kristalliner Feststoff erhalten.

Ausbeute: Es wurden 1.10 g (4.31 mmol) von **25** erhalten, welches einer Ausbeute von 52% entspricht (bezogen auf **63**).

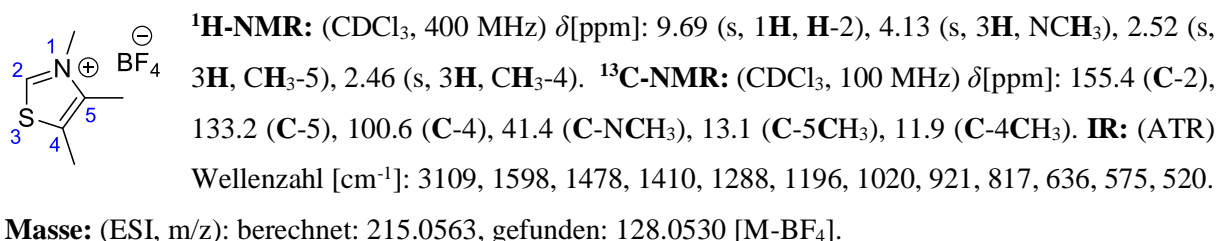


10.4.30: Darstellung von 3,4,5-Trimethylthiazolium Tetrafluoroborat **58**^[57]

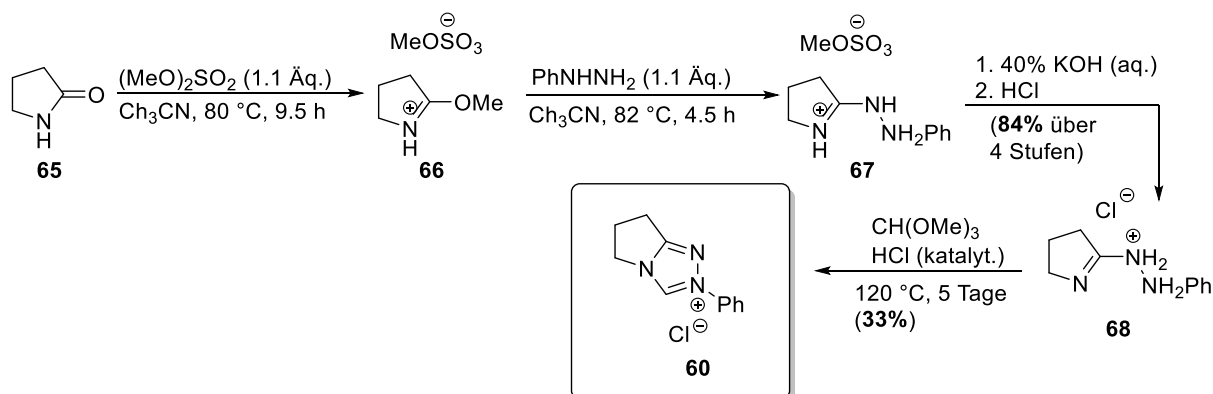


Die Reaktion wurde nach einer Vorschrift von Normand *et al.*^[57] durchgeführt. 4,5-Dimethylthiazol **63** (0.48 g, 4.30 mmol, 1.05 Äq.) wurde in DCM (10 mL, 2.33 mL/mmol **63**) bei Raumtemperatur gelöst. Anschließend wurde die Lösung bei selbiger Temperatur mit Trimethyloxonium Tetrafluoroborat (0.60 g, 4.10 mmol, 1.0 Äq.) portionsweise versetzt. Die Reaktionsmischung wurde 18 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach den 18 Stunden wurde die jetzige Lösung aufgearbeitet. Dazu wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand wurde mit Diethylether (3x 5 mL) gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Es wurde ein weißlicher bis leicht gelblicher Feststoff erhalten.

Ausbeute: Es wurden 0.76 g (3.53 mmol) von **58** erhalten. Das entspricht einer Ausbeute von 87% bezogen auf **63**.

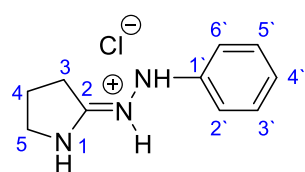


10.4.31: Darstellung von 2-Phenyl-6,7-dihydro-5H-pyrrolo(2,1-c)[1,2,4]triazol-2-ium Chlorid **60**^[59]



Diese Reaktion wurde nach einer Vorschrift von Rovis *et al.*^[59] durchgeführt. Hierzu wurde eine Lösung aus γ -Butyrolactam **65** (10.1 g, 118 mmol, 1.0 Äq.) in Acetonitril (230 mL, 1.9 mL/ mmol **65**) mit Dimethylsulfat (16.0 g, 127 mmol, 1.1 Äq.) bei Raumtemperatur versetzt. Nach vollständiger Zugabe wurde die Reaktionslösung bei 80°C für 9.5 Stunden gerührt. Nachdem die Lösung auf Raumtemperatur abgekühlt war, wurde Phenylhydrazin (13.6 g, 126 mmol, 1.1 Äq.) zu **66** gegeben und die Reaktionslösung wurde für 4.5 Stunden bei 82°C erhitzt. Anschließend wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und **67** wurde als rot-brauner Rückstand erhalten. Im Anschluss wurde dieser Rückstand **67** in DCM (250 mL) gelöst und mit 40%-iger KOH-Lösung (100 mL) versetzt. Daraufhin wurden die Phasen getrennt und die wässrige Phase wurde mit DCM (2 x 200 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit dest. Wasser (100 mL) gewaschen, über MgSO_4 getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt. Der erhaltende Rückstand wurde in 1 M HCl (100 mL in Methanol) gelöst und die Lösung wurde 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Im Anschluss wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand wurde in einer Lösung aus 1:2 Acetonitril (80 mL) und Toluol (160 mL) suspendiert. Die Suspension wurde dann filtriert und der erhaltende Rückstand wurde mit Toluol (3x 15 mL) gewaschen. Der Rückstand wurde anschließend im Vakuum getrocknet und es wurde ein brauner Feststoff erhalten.

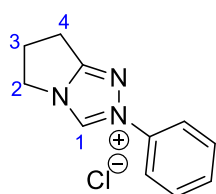
Ausbeute: Es wurden 21.1 g (99.5 mmol) von **68** als braunen Feststoff erhalten. Dies entspricht einer Ausbeute von 84% bezogen auf **65**.



¹H-NMR (400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ [ppm]: 11.46 (s, 1H, NH), 10.06 (s, 1H, NH), 8.66 (s, 1H, NH), 7.23–7.28 (m, 2H, H-3', H-5'), 6.84–6.92 (m, 3H, H-2', H-4', H-6'), 3.55 (t, $^3J = 7.1$ Hz, 2H, H-5), 2.97 (t, $^3J = 7.9$ Hz, 2H, H-3), 2.17 (q, $^3J = 7.5$ Hz, 2H, H-4). ¹³C-NMR (100 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ [ppm]: 170.5 (C-2'), 146.3 (C-1'), 129.1 (C-3', C-5'), 120.8 (C-4'), 113.4 (C-2', C-6'), 46.9 (C-5), 28.5 (C-3), 20.7 (C-4).

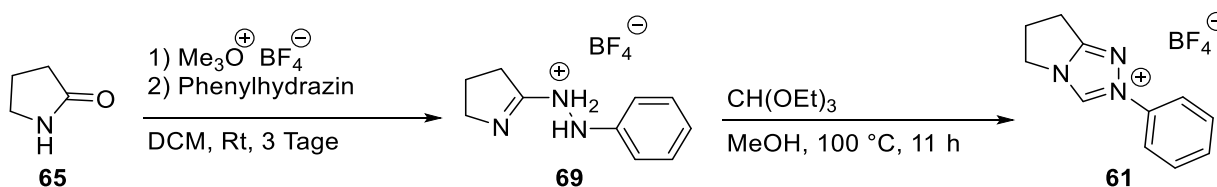
Verbindung **68** (21.1 g, 99.5 mmol, 1.0 Äq.) wurde mit Trimethylorthoformat (200 mL, 2.0 mL/ mmol **68**) und 1 M HCl (10 mL in Methanol) versetzt und die Reaktionslösung wurde für 5 Tage auf 120 °C erhitzt. Anschließend wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der erhaltende Rückstand wurde aus Toluol und Acetonitril umkristallisiert. Es wurde ein bräunlicher Feststoff erhalten, der im Hochvakuum getrocknet wurde.

Ausbeute: Es wurden 7.4 g (3.0 mmol) von Verbindung **60** erhalten, welches einer Ausbeute von 33% bezogen auf **68** entspricht.



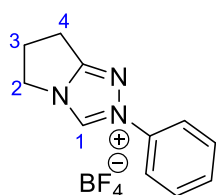
¹H-NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆) δ[ppm]: 11.01 (s, 1H, H-1), 7.93 (dd, ³J= 8.5 Hz, 1.3 Hz, 2H, Ar-H), 7.72–7.59 (m, 3H, Ar-H), 4.42 (m, 2H, H-2), 3.21 (t, ³J= 7.7 Hz, 2H, H-4), 2.75 (q, 2H, H-3). ¹³C-NMR (75 MHz, DMSO-*d*₆) δ[ppm]: 162.9 (C-1), 138.5 (C-Ar), 135.6 (C-Ar), 130.2 (C-Ar), 120.6 (C-Ar), 46.9 (C-2), 26.6 (C-4), 21.3 (C-3). IR: (ATR) Wellenzahl [cm⁻¹]: 3383, 2901, 2749, 1600, 1522, 1498, 1386, 1229, 1045, 969, 777, 689, 503, 476. Masse: (ESI, m/z): berechnet: 221.0720, gefunden: 186.1028 [M+Cl].

10.4.32: Darstellung von 2-Phenyl-6,7-dihydro-5H-pyrrolo[2,1-c][1,2,4]triazol-2-ium Tetrafluoroborat **61**^[59]



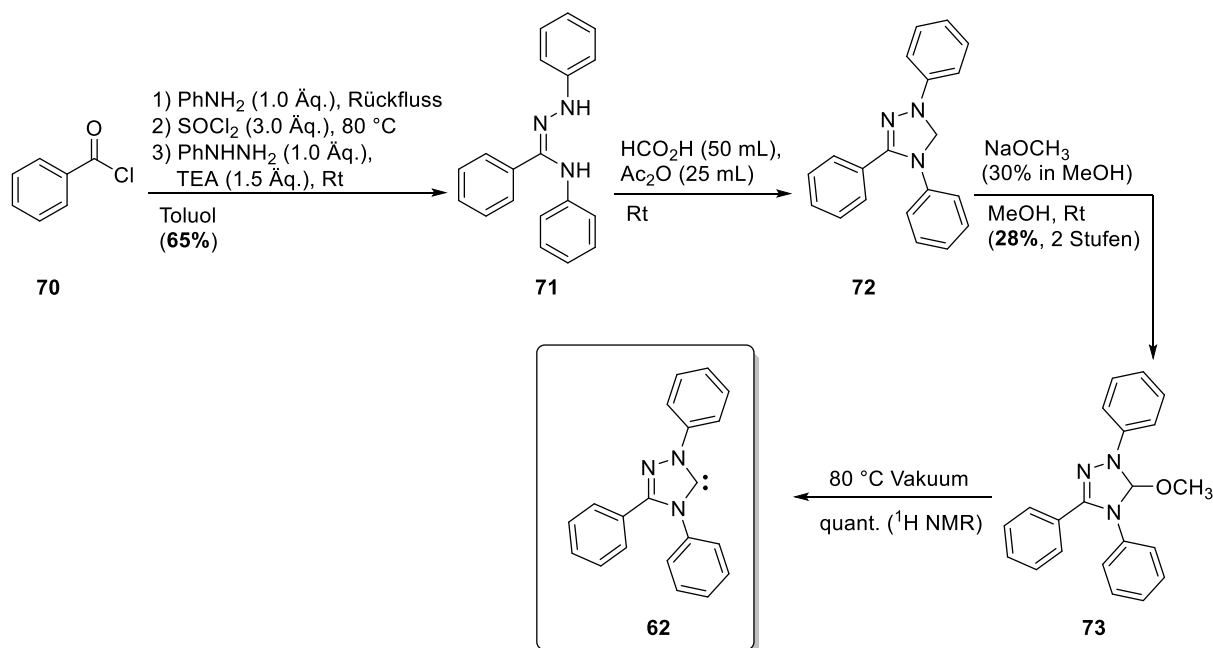
Pyrrolidinon **65** (0.85 g, 0.76 mL, 10.0 mmol, 1.0 Äq.) wurde in Dichlormethan (80 mL, 8 mL/mmol Pyrrolidinon **65**) gelöst und mit Trimethyloxonium Tetrafluoroborat (1.62 g, 11.0 mmol, 1.1 Äq.) bei Raumtemperatur versetzt. Die Reaktionsmischung wurde 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, wobei sich eine farblose Lösung bildete. Anschließend wurde Phenylhydrazin (1.08 g, 0.98 mL, 10.0 mmol, 1.0 Äq.) zur Reaktionslösung gegeben. Die Reaktionslösung färbte sich bei der Zugabe des Phenylhydrazins rot. Daraufhin wurde die Lösung 48 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Im Anschluss wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und es wurde ein rotes viskoses Öl erhalten, welches direkt ohne Charakterisierung und Reinigung weiterverwendet wurde. Das rote viskose Öl wurde in Methanol (5 mL) gelöst und mit Trimethylorthoformat (20 mL) versetzt. Die rote Lösung wurde anschließend auf 100 °C für 11 Stunden erhitzt, wobei ein Niederschlag ausfiel. Dieser Feststoff wurde filtriert und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: Es wurden 1.379 g (0.006 mol) von 2-Phenyl-6,7-dihydro-5H-pyrrolo[2,1-c][1,2,4]triazol-2-ium Tetrafluoroborat **61** erhalten. Das entspricht einer Ausbeute von 62% über zwei Stufen bezogen auf Verbindung **65**.



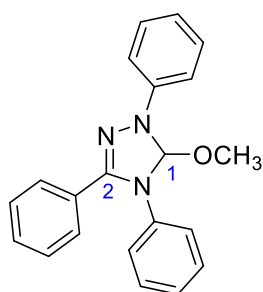
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, DMSO- d_6) δ [ppm]: 10.70 (s, 1H, H-1), 7.90 (dd, $^3J = 8.4$ Hz, 1.3 Hz, 2H, Ar-H), 7.73–7.60 (m, 3H, Ar-H), 4.41 (m, 2H, H-2), 3.21 (t, $^3J = 7.7$ Hz, 2H, H-4), 2.75 (p, $^3J = 7.6$ Hz, 2H, H-3). $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, DMSO- d_6) δ [ppm]: 163.0 (C-1), 138.4 (C-Ar), 135.6 (C-Ar), 130.4 (C-Ar), 130.3 (C-Ar), 120.6 (C-Ar), 46.9 (C-2), 26.6 (C-4), 21.3 (C-3). **IR:** (ATR) Wellenzahl [cm^{-1}]: 3139, 2972, 1601, 1462, 1385, 1292, 1227, 1027, 973, 773, 689, 521. **Masse:** (m/z): berechnet: 273.1060 gefunden: 186.1038 [M^+-BF_4].

10.4.33: Darstellung von 1,3,4-Triphenyl-4,5-dihydro-1H-1,2,4-triazol-5-yliden **62**^[60]



Diese Reaktion wurde nach einer Vorschrift von Enders *et al.*^[60] durchgeführt. Hierzu wurde Benzoylchlorid **70** (3.8 g, 0.03 mol, 1.0 Äq.) in Toluol (50 mL, 1.7 mL/mmol **70**) gelöst und auf 0 °C gekühlt. Anschließend wurde Anilin (2.5 g, 0.03 mol, 1.0 Äq.) tropfenweise innerhalb von 90 min bei 5–10 °C dazugegeben. Nach beendeter Zugabe des Anilins wurde die Lösung 17 Stunden zum Rückfluss erhitzt. Daraufhin wurde die Reaktionslösung auf Raumtemperatur gekühlt und mit Thionylchlorid (9.80 g, 82.4 mmol, 3.0 Äq.) versetzt. Die nun weiße Suspension wurde für sieben Stunden auf 80 °C erhitzt. Im Anschluss an die sieben Stunden hatte sich die weiße Suspension in eine gelbe Lösung umgewandelt und das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt. Es wurde ein beiger Rückstand erhalten, der in abs. THF (50 ml) gelöst und mit Triethylamin (4.10 g, 40.5 mmol, 1.5 Äq.) versetzt wurde. Anschließend

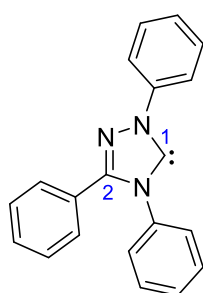
wurde Phenylhydrazin (2.90 g, 26.8 mol, 1.0 Äq.) tropfenweise und unter Kühlung zur Reaktionslösung gegeben und die Lösung wurde bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Dann wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der gelbe, ölige Rückstand wurde mit Essigsäure (2%, 10 mL) versetzt und solange auf 70 °C erhitzt, bis sich das Öl unter Rühren und Kratzen verfestigte. Der erhaltende gelbe Feststoff wurde mit dest. Wasser (1x 10 mL) und mit Methanol (1x 10 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet um **71** zu erhalten. Im Anschluss wurde Verbindung **71** bei Raumtemperatur zu einer Lösung aus Ac₂O (25 mL) und HCO₂H (50 mL), welche vor der Zugabe von **71** für 15 min auf 60 °C erhitzt wurde, gegeben. Nach vollständiger Zugabe von **71** wurde die orange Suspension 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Daraufhin wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und das erhaltende gelb-orange Öl **72** wurde im nächsten Schritt ohne Reinigung und Charakterisierung verwendet. Verbindung **72** wurde dann in Methanol (40 mL) gelöst und die Lösung wurde auf 0 °C gekühlt. Zu dieser gelb-orangen Lösung wurde NaOMe (30% Lösung in Methanol, 30 mL) tropfenweise bei 0 °C gegeben. Die nun gelbe Suspension wurde zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde der erhaltende Rückstand gesammelt und mit Methanol (1x 10 mL) gewaschen. Verbindung **73** wurde aus Methanol umkristallisiert. Das weiß-gelbliche Produkt **13** wurde mit einer Ausbeute von 28% (1.64 g, 4.99 mmol) über zwei Stufen erhalten.



¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆) δ[ppm]: 7.65–7.60 (m, 4H, Ar-H), 7.31–7.27 (m, 2H, Ar-H), 7.02–7.00 (m, 5H, Ar-H), 6.90 (q, *J* = 6.6 Hz, 5.9 Hz, 4H, Ar-H), 6.82 (dd, *J* = 8.3 Hz, 6.3 Hz, 1H, Ar-H), 6.58 (s, 1H, H-1), 3.03 (s, 3H, OCH₃). **¹³C-NMR** (100 MHz, C₆D₆) δ[ppm]: 129.5 (C-Ar), 129.3 (C-Ar), 129.1 (C-Ar), 128.7 (C-Ar), 125.1 (C-Ar), 123.2 (C-Ar), 120.6 (C-Ar), 113.6 (C-Ar), 101.1 (C-1), 46.9 (C-OCH₃). **IR:** (ATR) Wellenzahl [cm⁻¹]: 1732, 1650, 1593, 1489, 1354, 1258, 1154, 1034, 912, 879, 836, 745, 689, 596, 501. **Masse:** (ESI, *m/z*): berechnet: 329.1528 gefunden: 330.1062 [M+H].

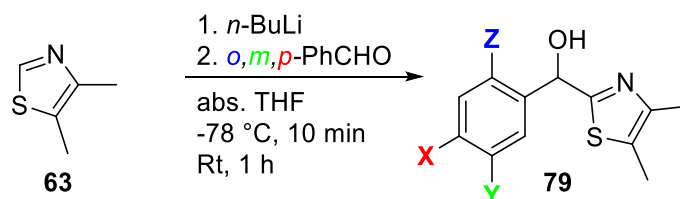
Um Verbindung **62** zu erhalten wurde Verbindung **73** (39.5 mg, 0.12 mmol, 1.0 Äq.) auf 90 °C (lösungsmittelfrei) und unter Rühren für 24 Stunden im Vakuum erhitzt.

Ausbeute: Verbindung **62** wurde in quant. Umsatz laut ¹H-NMR erhalten. Die analytischen Daten stimmen mit denen aus der Literatur^[60] überein. Eine weitere Charakterisierung der Verbindung **62** war nicht möglich, da es sich bei dieser Substanz um eine sehr instabile Verbindung handelte.



¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆) δ[ppm]: 8.67 (brs, 2H, Ar-H), 7.35–7.33 (m, 2H, Ar-H), 7.27–7.22 (m, 2H, Ar-H), 7.18 (m, 2H, Ar-H, vom C₆D₆-Signal überlagert), 7.06–7.01 (m, 1H, Ar-H), 6.88–6.94 (m, 6H, Ar-H).

10.4.34: Darstellung der Breslowintermediate



para-Verbindungen:

- 1) X= OMe, Y= H, Z= H
- 2) X= Hal (F, Cl, Br), Y= H, Z= H
- 3) X= H, Y= H, Z= H
- 4) X= Me, Y= H, Z= H

meta-Verbindungen:

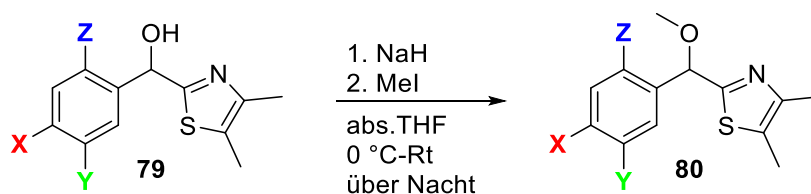
- 1) X= H, Y= OMe, Z= H
- 2) X= H, Y= Hal (Cl, Br), Z= H
- 3) X= H, Y= Me, Z= H

ortho-Verbindungen:

- 1) X= H, Y= H, Z= OMe
- 2) X= H, Y= H, Z= Hal (Cl, Br)
- 3) X= H, Y= H, Z= Me

10.4.34.1: Allgemeine Arbeitsvorschrift 1^[76]

4,5-Dimethylthiazol **63** (1.0 Äq.) wurde in abs. THF (10 mL/mmol **63**) gelöst und auf -78 °C gekühlt. *n*-BuLi (1.2 Äq., 1.6 M in Hexan) wurde bei -78 °C zur Lösung getropft (Lösung färbte sich gelb/orange). Anschließend wurde XPhCHO, gelöst in abs. THF (0.5 mL/mmol XPhCHO), zur Reaktionslösung bei -78 °C tropfenweise gegeben. Die Reaktionslösung wurde daraufhin für 10 min bei -78 °C gerührt. Im Anschluss wurde das Kältebad (Aceton/Trockeneis) entfernt und die Reaktionslösung wurde eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Daraufhin wurde die Reaktion mit gesättigter NH₄Cl-Lsg. gequencht. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase wurde mit Et₂O (3 x 20 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden dann über MgSO₄ getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Der erhaltende gelbe Feststoff wurde aus PE/Et₂O (1:1) umkristallisiert.



para-Verbindungen:

- 1) X= OMe, Y= H, Z= H
- 2) X= Hal (F, Cl, Br), Y= H, Z= H
- 3) X= H, Y= H, Z= H
- 4) X= Me, Y= H, Z= H

meta-Verbindungen:

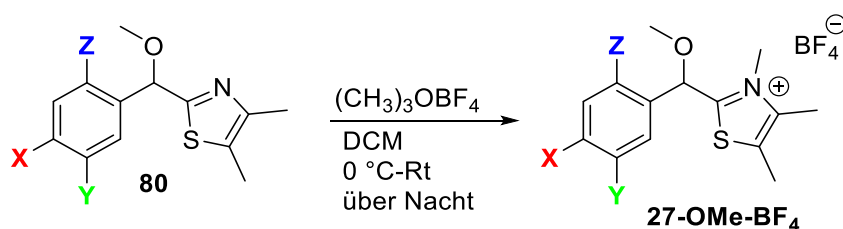
- 1) X= H, Y= OMe, Z= H
- 2) X= H, Y= Hal (Cl, Br), Z= H
- 3) X= H, Y= Me, Z= H

ortho-Verbindungen:

- 1) X= H, Y= H, Z= OMe
- 2) X= H, Y= H, Z= Hal (Cl, Br)
- 3) X= H, Y= H, Z= Me

10.4.34.2: Allgemeine Arbeitsvorschrift 2^{[69][79]}

NaH (1.1 Äq., 60%-ige Mineralöl Suspension) wurde in abs. THF (5 mL/mmol NaH) suspendiert. Zu dieser Suspension wurde die Carbinol-Lsg. (1.0 Äq. Carbinol in THF; 2 mL THF/mmol Carbinol) über eine Spritze bei 0 °C getropft. Die Suspension wurde daraufhin 10 min gerührt, bis die H₂-Entwicklung nachgelassen hatte. Anschließend wurde MeI (1.1 Äq.) bei 0 °C über eine Spritze zur Lösung getropft. Nach beendeter Zugabe wurde die Reaktionslösung über Nacht bei 0 °C-Raumtemperatur gerührt. Daraufhin wurde die Reaktionslösung mit gesättigter NH₄Cl-Lsg. gequenchet. Die Phasen wurden getrennt. Die wässrige Phase wurde mit DCM (3 x 20 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt. Das erhaltende Rohprodukt wurde ohne weitere Reinigung im folgenden Versuch eingesetzt.



para-Verbindungen:

- 1) X= OMe, Y= H, Z= H
- 2) X= Hal (F, Cl, Br), Y= H, Z= H
- 3) X= H, Y= H, Z= H
- 4) X= Me, Y= H, Z= H

meta-Verbindungen:

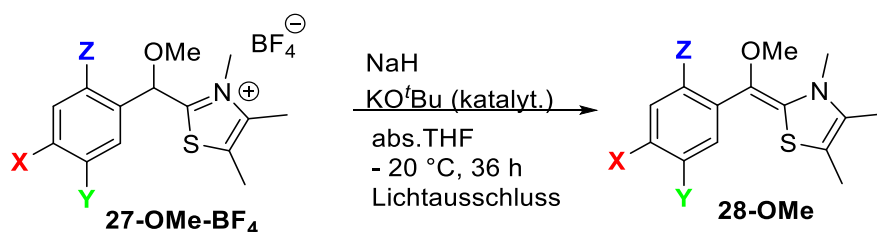
- 1) X= H, Y= OMe, Z= H
- 2) X= H, Y= Hal (Cl, Br), Z= H
- 3) X= H, Y= Me, Z= H

ortho-Verbindungen:

- 1) X= H, Y= H, Z= OMe
- 2) X= H, Y= H, Z= Hal (Cl, Br)
- 3) X= H, Y= H, Z= Me

10.4.34.3: Allgemeine Arbeitsvorschrift 3^[69]

Thiazol (1.0 Äq.) wurde in DCM (10 mL/ mmol Thiazol) gelöst und auf 0 °C gekühlt. Anschließend wurde die Lösung mit Trimethyloxonium Tetrafluoroborat (1.5 Äq.) bei 0 °C versetzt. Die Reaktion wurde daraufhin über Nacht bei 0 °C-Raumtemperatur gerührt. Im Anschluss wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und das erhaltende Produkt wurde zur Reinigung mit Et₂O (3 x 5 mL) gewaschen (Ultraschallbad).



para-Verbindungen:

- 1) X = OMe, Y = H, Z = H
- 2) X = Hal (F, Cl, Br), Y = H, Z = H
- 3) X = H, Y = H, Z = H
- 4) X = Me, Y = H, Z = H

meta-Verbindungen:

- 1) X = H, Y = OMe, Z = H
- 2) X = H, Y = Hal (Cl, Br), Z = H
- 3) X = H, Y = Me, Z = H

ortho-Verbindungen:

- 1) X = H, Y = H, Z = OMe
- 2) X = H, Y = H, Z = Hal (Cl, Br)
- 3) X = H, Y = H, Z = Me

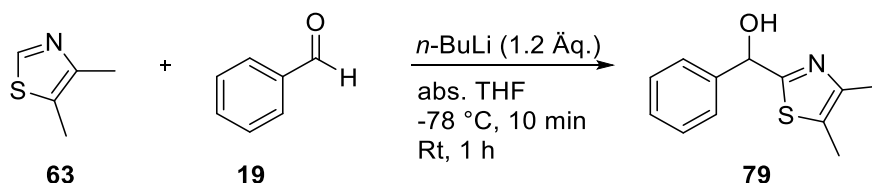
10.4.34.4: Allgemeine Arbeitsvorschrift 4^{[69][70]}

Die Reaktion wurde unter Sauerstoff-, Feuchtigkeits- und Lichtausschluss und nach einer Vorschrift von Mayr *et al.*^{[69][70]} durchgeführt. NaH (1.1 Äq., 60% in Mineralöl) wurde in ein Schlenkrohr (1. Schlenkrohr, umwickelt mit Alufolie) gegeben und mit PE versetzt (3x 1 mL) und suspendiert, um das Mineralöl zu entfernen (PE (mit Mineralöl) wurde per Spritze entfernt; NaH wurde im Vakuum getrocknet (3 x)). Anschließend wurde NaH (ohne Mineralöl) in abs. THF (1 mL) aufgenommen. Die weiße Suspension wurde vom Sauerstoff befreit (3x freeze-pump-thaw-Methode) und im Anschluss mit Kalium-*tert*-Butoxid (katalytisch: 5 mg) bei $-20\text{ }^\circ\text{C}$ versetzt und gerührt. In einem zweitem Schlenkrohr (2. Schlenkrohr) wurde Verbindung X eingewogen und mit abs. THF (2 mL) versetzt. Die leicht bräunliche Lösung wurde anschließend entgast (3x freeze-pump-thaw-Methode). Daraufhin wurde die Lösung aus dem 2. Schlenkrohr per Spritze bei $-20\text{ }^\circ\text{C}$ zur Suspension aus dem 1. Schlenkrohr gegeben. Die Reaktionslösung wurde dann eine Stunde unter Lichtausschluss und bei $-20\text{ }^\circ\text{C}$ gerührt, bevor sie für 16 Stunden im Kühlfach ($-20\text{ }^\circ\text{C}$) gelagert wurde.

NMR-Messung:

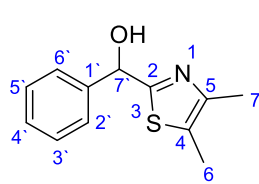
Aus der oben genannten Reaktionslösung wurde ein Teil der Lösung entnommen (1 mL) (nach den 16 Stunden) und per Spritze in ein anderes Schlenkrohr (3. Schlenkrohr, umwickelt mit Alufolie) überführt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde in C_6D_6 aufgenommen und in ein vorher präpariertes NMR-Röhrchen gegeben. Dazu wurde das NMR-Röhrchen mit einem Septum verschlossen und mit Stickstoff befüllt (3x Vakuum ziehen, 3x Stickstoff einfüllen (alles per Spritze)).

10.4.35: Darstellung von (4,5-Dimethylthiazol-2-yl-phenyl)-methanol **79**



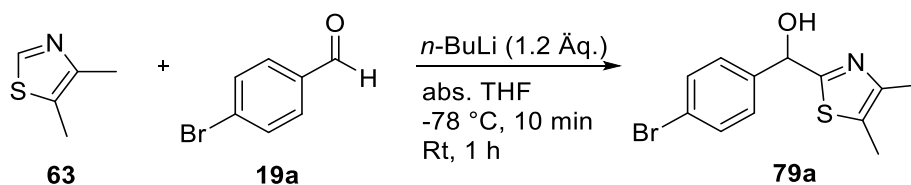
Diese Reaktion wurde nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift **1** durchgeführt. 4,5-Dimethylthiazol **63** (1.00 g, 0.94 mL, 8.84 mmol, 1.0 Äq.) wurde mit *n*-BuLi (0.68 g, 10.6 mmol, 1.2 Äq., 1.6 M in Hexan) und Benzaldehyd **19** (1.12 g, 10.6 mmol, 1.2 Äq.) in abs. THF versetzt. Es wurde ein beige/weißer Feststoff erhalten.

Ausbeute: Es wurden 1.22 g (5.56 mmol) des Produktes **79** erhalten. Dies entspricht einer Ausbeute von 63% bezogen auf Thiazol **63**.



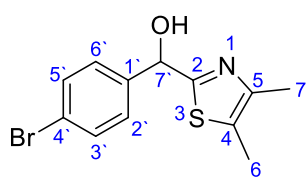
¹H-NMR: (CDCl₃, 400 MHz) δ[ppm]: 7.39–7.38 (m, 2H, Ar-H), 7.28–7.21 (m, 3H, Ar-H), 5.86 (s, 1H, HCOH), 5.17 (bs, 1H, OH), 2.18 (s, 3H, CH₃C=CCH₃), 2.14 (s, 3H, CH₃C=CCH₃). ¹³C-NMR: (CDCl₃, 100 MHz) δ[ppm]: 170.7 (C-2), 147.7 (C-4'), 142.2 (C-5), 128.9 (C-4), 128.4 (C-2', C-6'), 127.4 (C-1'), 126.9 (C-3', C-5'), 73.5 (C-7'), 14.8 (C-7), 11.7 (C-6). IR: (ATR) Wellenzahl [cm⁻¹]: 3084, 2918, 1559, 1453, 1385, 1309, 1252, 1160, 1058, 1042, 886, 748, 705, 612, 503. Masse: (ESI, m/z): berechnet 219.0718, gefunden: 202.0713 [C₁₂H₁₁NS⁺-HOH].

10.4.36: Darstellung von (4-Bromphenyl)-(4,5-dimethylthiazol-2-yl)-methanol **79a**



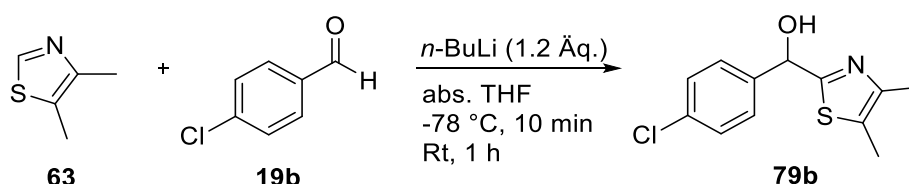
Für diese Reaktion wurde die Allgemeine Arbeitsvorschrift **1** verwendet. Hierzu wurde 4,5-Dimethylthiazol **63** (1.00 g, 0.94 mL, 8.84 mmol, 1.0 Äq.) erstens mit *n*-BuLi (0.68 g, 10.6 mmol, 1.2 Äq., 1.6 M in Hexan) und zweitens mit *p*-Br-Benzaldehyd **19a** (1.96 g, 10.6 mmol, 1.2 Äq.) versetzt. Es wurde ein leicht gelblicher Feststoff erhalten.

Ausbeute: Es wurden 1.88 g (6.30 mmol) von **79a** erhalten, welches einer Ausbeute von 72% bezogen auf Thiazol **63** entspricht.



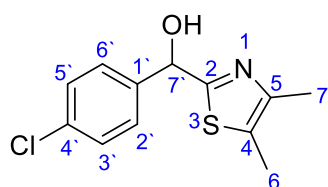
¹H-NMR: (CDCl₃, 300 MHz) δ[ppm]: 7.51 (d, ³J= 8.4 Hz, 2H, Ar-H), 7.36 (d, ³J= 8.6 Hz, 2H, Ar-H), 5.89 (s, 1H, HCOH), 3.63 (bs, 1H, OH), 2.29 (s, 6H, CH₃C=CCH₃). **¹³C-NMR:** (CDCl₃, 100 MHz) δ[ppm]: 169.3 (C-2), 147.9 (C-4'), 141.2 (C-5), 132.1 (C-4), 128.6 (C-2', C-6'), 127.9 (C-1'), 122.6 (C-3', C-5'), 73.1 (C-7'), 14.9 (C-7), 11.8 (C-6). **IR:** (ATR) Wellenzahl [cm⁻¹]: 3134, 2918, 1589, 1557, 1468, 1397, 1307, 1283, 1230, 1178, 1062, 1007, 880, 824, 744, 515. **Masse:** (ESI, m/z): berechnet: 296.9823, gefunden: 297.9810 [M+H], 281.9785 [M+-OH].

10.4.37: Darstellung von (4-Chlorphenyl)-(4,5-dimethylthiazol-2-yl)-methanol **79b**



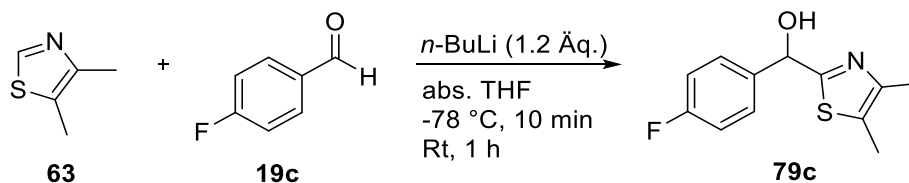
Zur Durchführung dieser Reaktion wurde die Allgemeine Arbeitsvorschrift **1** benutzt. Es wurden 4,5-Dimethylthiazol **63** (1.00 g, 0.94 mL, 8.84 mmol, 1.0 Äq.) mit *n*-BuLi (0.68 g, 10.6 mmol, 1.2 Äq., 1.6 M in Hexan) und *p*-Cl-Benzaldehyd **19b** (1.49 g, 10.6 mmol, 1.2 Äq.) in abs. THF versetzt. Es wurde ein leicht gelblicher Feststoff erhalten.

Ausbeute: Es wurden 0.79 g (3.11 mmol) der Verbindung **79b** isoliert. Das entspricht einer Ausbeute von 36% (bezogen auf **63**).



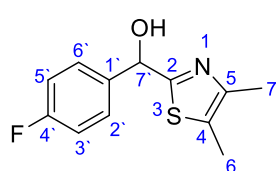
¹H-NMR: (CDCl₃, 300 MHz) δ[ppm]: 7.42 (d, ³J= 8.5 Hz, 2H, Ar-H), 7.35 (d, ³J= 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 5.91 (s, HCOH), 3.65 (bs, 1H, OH), 2.29 (s, 6H, CH₃C=CCH₃). **¹³C-NMR:** (CDCl₃, 100 MHz) δ[ppm]: 169.4 (C-2), 147.6 (C-4'), 140.4 (C-5), 134.1 (C-4), 128.8 (C-2', C-6'), 127.9 (C-1'), 127.5 (C-3', C-5'), 72.6 (C-7'), 14.6 (C-7), 11.4 (C-6). **IR:** (ATR) Wellenzahl [cm⁻¹]: 3133, 2918, 1561, 1488, 1412, 1277, 1240, 1163, 1067, 1013, 881, 734, 686, 524, 471. **Masse:** (ESI, m/z): berechnet: 253.0328, gefunden: 254.0375 [M+H].

10.4.38: Darstellung von (4-Fluorphenyl)-(4,5-dimethylthiazol-2-yl)-methanol **79c**



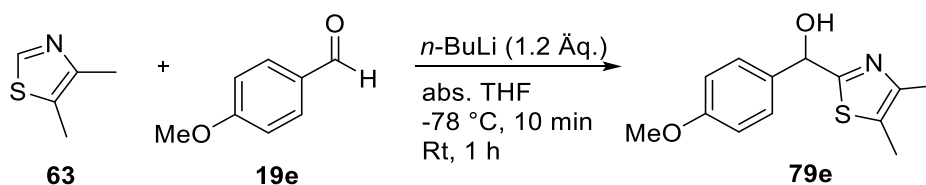
Die Reaktion wurde nach der Allgemeinen Arbeitsvorschrift **1** durchgeführt. Dazu wurde 4,5-Dimethylthiazol **63** (1.00 g, 0.94 mL, 8.84 mmol, 1.0 Äq.) mit *n*-BuLi (0.68 g, 10.6 mmol, 1.2 Äq., 1.6 M in Hexan) und *p*-F-Benzaldehyd **19c** (1.32 g, 10.6 mmol, 1.2 Äq.) versetzt. Es wurde ein gelber Feststoff erhalten.

Ausbeute: Es wurden 1.66 g (6.99 mmol) des Produktes **79c** erhalten, welches einer Ausbeute von 79% bezogen auf Thiazol **63** entspricht.



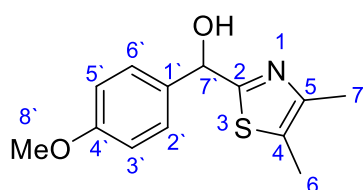
¹H-NMR: (CDCl₃, 400 MHz) δ[ppm]: 7.46–7.41 (m, 2H, Ar-H), 7.07–7.01 (m, 2H, Ar-H), 5.91 (s, 1H, HCOH), 4.22 (bs, 1H, OH), 2.28–2.27 (m (2xs überlagert), 6H, CH₃C=CCH₃). **¹³C-NMR:** (CDCl₃, 100 MHz) δ[ppm]: 169.2 (C-2), 163.9 (C-4'), 161.5 (C-4'), 147.7 (C-5), 137.7 (C-1'), 128.5 (C-4), 128.4 (C-2'), 127.5 (C-6'), 115.7 (C-1'), 115.5 (C-3'), 72.9 (C-7'), 14.7 (C-7), 11.5 (C-6). **IR:** (ATR) Wellenzahl [cm⁻¹]: 3092, 2987, 2919, 1600, 1504, 1199, 1154, 1069, 842, 747, 686, 623, 573, 508, 418. **Masse:** (ESI, m/z): berechnet: 237.0624, gefunden: 220.0703 [M⁺-OH].

10.4.39: Darstellung von (4-Methoxyphenyl)-(4,5-dimethylthiazol-2-yl)-methanol **79e**



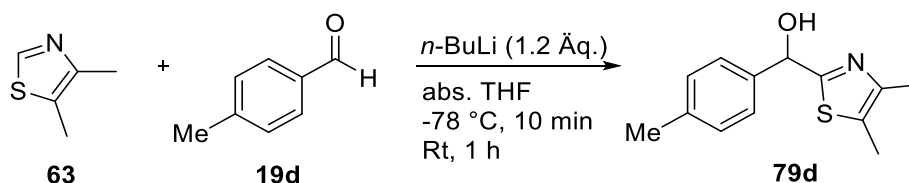
Für diese Reaktion wurde die Allgemeine Arbeitsvorschrift **1** angewendet. Thiazol **63** (1.00 g, 0.94 mL, 8.84 mmol, 1.0 Äq.) wurde erstens mit *n*-BuLi (0.68 g, 10.6 mmol, 1.2 Äq., 1.6 M in Hexan) und zweitens mit *p*-OMe-Benzaldehyd **19e** (1.44 g, 10.6 mmol, 1.2 Äq.) in abs. THF versetzt. Es wurde ein braun, beigefeststoff erhalten.

Ausbeute: Es wurden 2.18 g (8.74 mmol) von Verbindung **79e** isoliert. Das entspricht einer Ausbeute von 99% bezogen auf **63**.



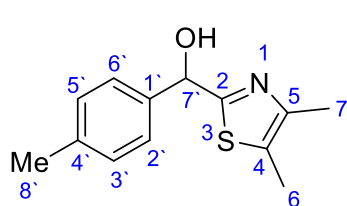
¹H-NMR: (CDCl₃, 300 MHz) δ[ppm]: 7.39 (d, ³J= 8.5 Hz, 2H, Ar-H), 6.90 (d, ³J= 8.8 Hz, 2H, Ar-H), 5.88 (s, 1H, HCOH), 3.80 (s, 3H, OCH₃), 2.28 (s, 6H, CH₃C=CCH₃). **¹³C-NMR:** (CDCl₃, 100 MHz) δ[ppm]: 169.9 (C-2), 159.7 (C-4'), 147.6 (C-5), 134.2 (C-4), 128.0 (C-2', C-6'), 127.1 (C-1'), 114.1 (C-3', C-5'), 73.2 (C-7'), 55.7 (C-8'), 14.7 (C-7), 11.4 (C-6), weitere Signale: 55.4. **IR:** (ATR) Wellenzahl [cm⁻¹]: 3121, 3005, 2837, 1681, 1599, 1507, 1237, 1158, 1072, 1034, 880, 821, 687, 585, 515. **Masse:** (ESI, m/z): berechnet: 249.0823, gefunden: 232.0748 [M⁺-OH].

10.4.40: Darstellung von (4-Methylphenyl)-(4,5-dimethylthiazol-2-yl)-methanol **79d**



Diese Reaktion wurde nach der Allgemeinen Arbeitsvorschrift **1** durchgeführt. Hierzu wurde 4,5-Dimethylthiazol **63** (1.00 g, 0.94 mL, 8.84 mmol, 1.0 Äq.) mit *n*-BuLi (0.68 g, 10.6 mmol, 1.2 Äq., 1.6 M in Hexan) und *p*-Me-Benzaldehyd **19d** (1.27 g, 10.6 mmol, 1.2 Äq.) versetzt. Es wurde ein leicht gelber Feststoff erhalten.

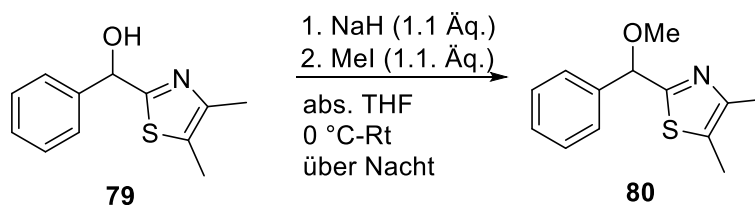
Ausbeute: Es wurden 1.29 g (5.53 mmol) von **79d** erhalten. Dies entspricht einer Ausbeute von 63% (bezogen auf Thiazol **63**).



¹H-NMR: (CDCl₃, 400 MHz) δ[ppm]: 7.37 (d, ³J= 7.9 Hz, 2H, Ar-H), 7.15 (d, ³J= 7.9 Hz, 2H, Ar-H), 5.92 (s, 1H, HCOH), 5.77 (bs, 1H, OH), 2.34 (s, 3H, Ar-CH₃), 2.25–2.21 (m (2xs), 6H, CH₃C=CCH₃). **¹³C-NMR:** (CDCl₃, 100 MHz) δ[ppm]: 170.7 (C-2), 147.3 (C-4'), 139.1 (C-5), 137.7 (C-4), 129.2 (C-2', C-6'), 126.8 (C-1'), 126.4 (C-3', C-5'),

72.9 (C-7'), 21.2 (C-8'), 14.4 (C-7), 11.3 (C-6). **IR:** (ATR) Wellenzahl [cm⁻¹]: 3163, 2944, 1559, 1511, 1284, 1234, 1168, 1063, 880, 821, 771, 725, 685, 570, 494. **Masse:** (ESI, m/z): berechnet: 233.0874; gefunden: 216.0846 [M+-OH].

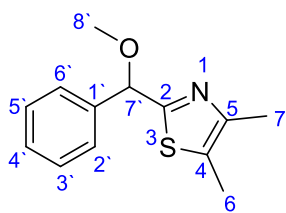
10.4.41: Darstellung von 2-(Methoxy(phenyl)methyl)-4,5-dimethylthiazol **80**



Für die Reaktion wurde die Allgemeine Arbeitsvorschrift **2** angewendet. Carbinol **79** (0.70 g, 3.20 mmol, 1.0 Äq.) wurde zu einer Suspension aus NaH (0.08 g, 3.50 mmol, 1.1 Äq.) in abs. THF gegeben. Anschließend wurde MeI (0.49 g, 3.50 mmol, 1.1 Äq.) per Spritze bei 0 °C zur oben genannten Suspension gegeben.

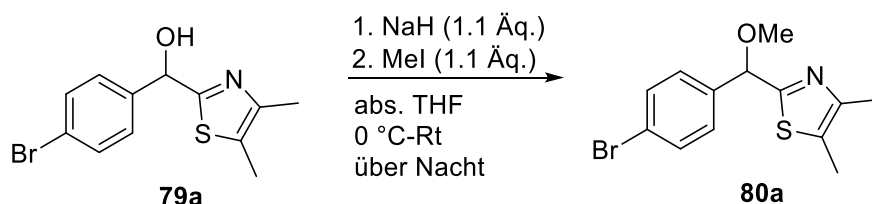
Es wurde eine gelb-braune, ölige Flüssigkeit erhalten.

Ausbeute: Es wurden 0.62 g (2.66 mmol) des Produktes **80** erhalten. Dies entspricht einer Ausbeute von 84% (bezogen auf Verbindung **79**).



¹H-NMR: (CDCl₃, 300 MHz) δ[ppm]: 7.46 (dd, ³J= 8.1 Hz, 1.4 Hz, 2H, Ar-H), 7.38–7.29 (m, 3H, Ar-H), 5.47 (s, 1H, HCOMe), 3.45 (s, 3H, OCH₃), 2.29 (d, J= 1.6 Hz, 6H, CH₃C=CCH₃). **¹³C-NMR:** (CDCl₃, 150 MHz) δ[ppm]: 167.7 (C-2), 147.7 (C-4'), 139.9 (C-5), 128.7 (C-4), 128.3 (C-2', C-6'), 127.2 (C-1'), 126.9 (C-3', C-5'), 83.1 (C-7'), 57.4 (C-8'), 14.7 (C-7), 11.4 (C-6). **Masse:** (ESI, m/z): berechnet: 233.0874, gefunden: 234.0833 [M+H].

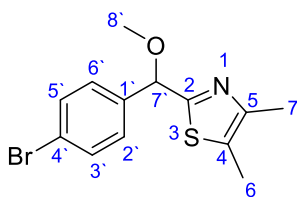
10.4.42: Darstellung von 2-((4-Bromphenyl)(methoxy)methyl)-4,5-dimethylthiazol **80a**



Diese Reaktion wurde nach der Allgemeinen Arbeitsvorschrift **2** durchgeführt. Carbinol **79a** (0.70 g, 2.34 mmol, 1.0 Äq.) wurde zu einer Suspension aus NaH (0.06 g, 2.58 mmol, 1.1 Äq.) in abs. THF bei 0 °C getropft. Im Anschluss wurde MeI (0.36 g, 2.58 mmol, 1.1 Äq.) zur eben genannten Suspension per Spritze bei 0 °C gegeben.

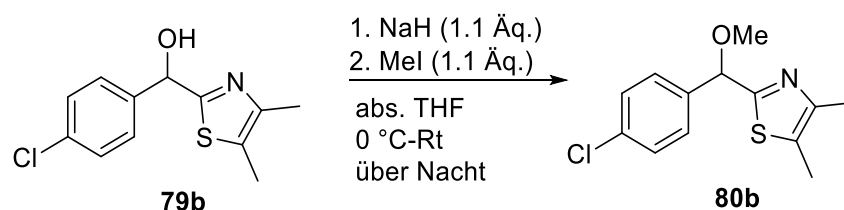
Es wurde eine braune, ölige Substanz erhalten.

Ausbeute: Es wurden 0.36 g (1.15 mmol) von **80a** erhalten, welches einer Ausbeute von 49% bezogen auf Carbinol **79a** entspricht.



¹H-NMR: (CDCl₃, 400 MHz) δ[ppm]: 7.48 (d, ³J= 8.5 Hz, 2H, Ar-H), 7.34 (d, ³J= 8.4 Hz, 2H, Ar-H), 5.43 (s, 1H, HCOMe), 3.44 (s, 3H, OCH₃), 2.30-2.28 (2x s, 6H, CH₃C=CCH₃). **¹³C-NMR:** (CDCl₃, 100 MHz) δ[ppm]: 167.1 (C-2), 147.9 (C-4'), 139.1 (C-5), 131.8 (C-4), 128.6 (C-2', C-6'), 127.5 (C-1'), 122.3 (C-3', C-5'), 82.5 (C-7'), 68.1 (C-7), 57.6 (C-8'), 11.5 (C-6). **Masse:** (ESI, m/z): berechnet: 310.9979, gefunden: 281.9786 [C₁₂H₁₁BrNS+].

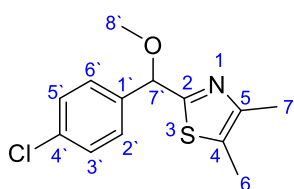
10.4.43: Darstellung von 2-((4-Chlorphenyl)(methoxy)methyl)-4,5-dimethylthiazol 80b



Es wurde die Allgemeine Arbeitsvorschrift **2** für diese Umsetzung angewendet. Carbinol **79b** (0.50 g, 1.97 mmol, 1.0 Äq.) wurde zur Suspension aus NaH (0.05 g, 2.17 mmol, 1.1 Äq.) in abs. THF bei 0 °C gegeben. Daraufhin wurde MeI (0.31 g, 2.17 mmol, 1.1 Äq.) per Spritze und bei 0 °C zur Suspension getropft.

Es wurde eine braune, ölige Substanz erhalten.

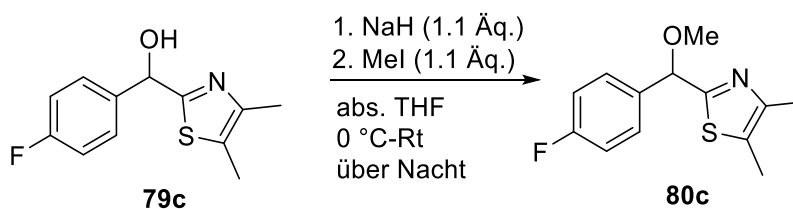
Ausbeute: Es wurden 0.37 g (1.38 mmol) des Produktes **80b** erhalten. Dies entspricht einer Ausbeute von 70% (bezogen auf **79b**).



¹H-NMR: (CDCl₃, 300 MHz) δ [ppm]: 7.40 (d, ³J= 8.5 Hz, 2H, Ar-H), 7.32 (d, ³J= 8.6 Hz, 2H, Ar-H), 5.46 (s, 1H, HCOMe), 3.44 (s, 3H, OCH₃), 2.30-2.29 (2x s, CH₃C=CCH₃). **¹³C-NMR:** (CDCl₃, 75 MHz) δ [ppm]: 167.3 (C-2), 147.8 (C-4'), 138.5 (C-5), 134.1 (C-4), 128.9 (C-2', C-6'), 128.3 (C-1'), 127.5 (C-3', C-5'), 82.3 (C-7'), 57.5 (C-8'), 14.7 (C-7), 11.5 (C-6).

Masse: (ESI, m/z): berechnet: 267.0485; gefunden: 236.0325 [C₁₂H₁₁ClNS+].

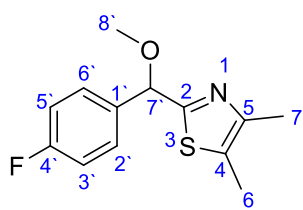
10.4.44: Darstellung von 2-((4-Fluorphenyl)(methoxy)methyl)-4,5-dimethylthiazol 80c



Für diese Reaktion wurde die Allgemeine Arbeitsvorschrift **2** verwendet. Carbinol **79c** (1.00 g, 4.21 mmol, 1.0 Äq.) wurde zu einer Suspension aus NaH (0.11 g, 4.63 mmol, 1.1 Äq.) in abs. THF bei 0 °C getropft. Im Anschluss wurde MeI (0.66 g, 4.63 mmol, 1.1 Äq.) zur eben genannten Suspension per Spritze bei 0 °C gegeben.

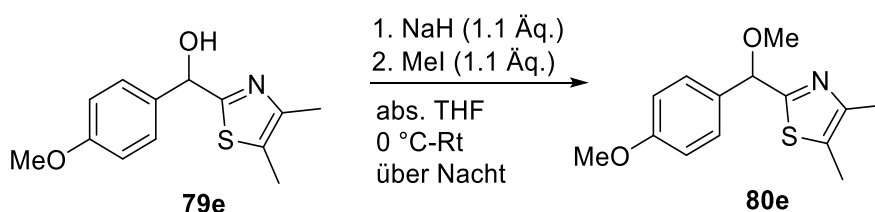
Es wurde eine braune, ölige Substanz erhalten.

Ausbeute: Es wurden 0.27 g (1.07 mmol) von Verbindung **80c** erhalten, welches einer Ausbeute von 73% entspricht (bezogen auf Carbinol **79c**).



¹H-NMR: (CDCl₃, 400 MHz) δ[ppm]: 7.43–7.40 (m, 2H, Ar-H), 7.04–7.00, 2H, Ar-H), 5.45 (s, 1H, HCOMe), 3.43 (s, 3H, OCH₃), 2.29–2.28 (2x s, 6H, CH₃C=CCH₃). **¹³C-NMR:** (CDCl₃, 100 MHz) δ[ppm]: 167.4 (C-2), 163.9 (C-4'), 161.4 (C-4'), 147.9 (C-5), 135.8 (C-1'), 128.7 (C-4), 128.6 (C-2'), 127.3 (C-6'), 115.7 (C-3'), 115.4 (C-5'), 82.5 (C-7'), 57.4 (C-8'), 14.7 (C-7), 11.4 (C-6), weitere Signale: 29.8. **Masse:** (ESI, m/z): berechnet: 251.0780, gefunden: 220.0741 [C₁₂H₁₁FNS⁺].

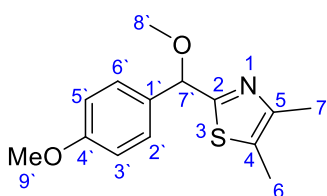
10.4.45: Darstellung von 2-((4-Methoxyphenyl)(methoxy)methyl)-4,5-dimethylthiazol **80e**



Die Reaktion wurde nach der Allgemeinen Arbeitsvorschrift **2** durchgeführt. Carbinol **79e** (1.00 g, 4.01 mmol, 1.0 Äq.) wurde bei 0 °C zu einer Suspension aus NaH (0.11 g, 4.41 mmol, 1.1 Äq.) in abs. THF gegeben. Anschließend wurde MeI (0.63 g, 4.41 mmol, 1.1 Äq.) per Spritze zur eben genannten Suspension bei 0 °C getropft.

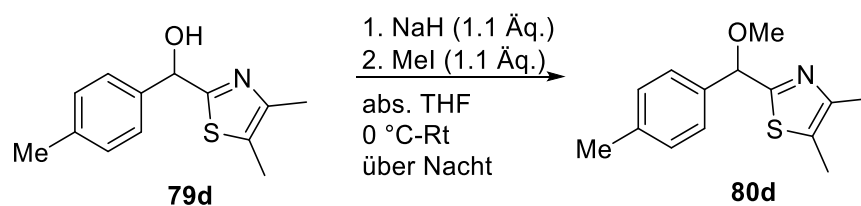
Es wurde eine braune, ölige Substanz erhalten.

Ausbeute: Es wurden 0.79 g (2.99 mmol) des Produktes **80e** erhalten. Das entspricht einer Ausbeute von 74% bezogen auf **79e**.



¹H-NMR: (CDCl₃, 600 MHz) δ[ppm]: 7.35 (d, ³J= 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 6.86 (d, ³J= 8.8 Hz, 2H, Ar-H), 5.39 (s, 1H, HCOMe), 3.73 (s, 3H, Ar-OCH₃), 3.39 (s, 3H, COCH₃), 2.25 (s, 6H, CH₃C=CCH₃). **¹³C-NMR:** (CDCl₃, 150 MHz) δ[ppm]: 167.9 (C-2), 159.6 (C-4'), 147.8 (C-5), 132.1 (C-4), 128.3 (C-2', C-6'), 127.0 (C-1'), 114.1 (C-3', C-5'), 82.8 (C-7'), 57.3 (C-8'), 55.4 (C-9'), 14.8 (C-7), 11.4 (C-6), weitere Signale: 29.8. **Masse:** (ESI, m/z): berechnet: 263.0980, gefunden: 232.0798 [C₁₃H₁₄NOS⁺].

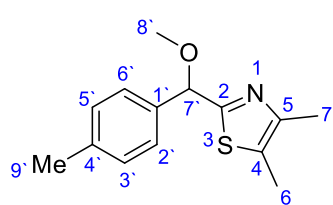
10.4.46: Darstellung von 2-(4-Methylphenyl)(methoxy)methyl)-4,5-dimethylthiazol **80d**



Die Allgemeine Arbeitsvorschrift **2** wurde für diese Reaktion angewendet. Carbinol **79d** (0.70 g, 3.00 mmol, 1.0 Äq.) wurde zur Suspension aus NaH (0.08 g, 3.30 mmol, 1.1 Äq.) in abs. THF bei 0 °C getropft. Im Anschluss wurde MeI (0.47 g, 3.30 mmol, 1.1 Äq.) per Spritze bei 0 °C zur Suspension gegeben.

Es wurde eine braune, ölige Substanz erhalten.

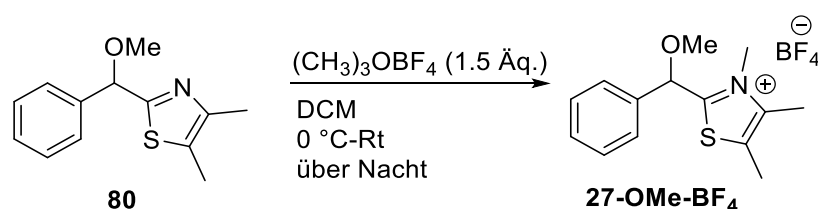
Ausbeute: Es wurden 0.54 g (2.18 mmol) von Verbindung **80d** erhalten. Dies entspricht einer Ausbeute von 73% (bezogen auf Carbinol **79d**).



¹H-NMR: (CDCl₃, 400 MHz) δ [ppm]: 7.35 (d, ³J= 8.0 Hz, 2H, Ar-H), 7.17 (d, ³J= 7.9 Hz, 2H, Ar-H), 5.45 (s, 1H, HCOMe), 3.43 (s, 3H, OCH₃), 2.33 (s, 3H, Ar-CH₃), 2.28 (s, 6H, CH₃C=CCH₃). **¹³C-NMR:** (CDCl₃, 100 MHz) δ [ppm]: 167.9 (C-2), 147.7 (C-4'), 138.0 (C-5), 136.9 (C-4), 129.3 (C-2', C-6'), 127.0 (C-1'), 126.8 (C-3', C-5'), 82.9 (C-7'), 57.3 (C-8'), 21.3 (C-9'), 14.7 (C-7), 11.4 (C-6).

ES-MS: (ESI, m/z): berechnet: 247.1031, gefunden: 248.1102 [M+H].

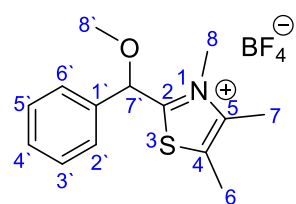
10.4.47: Darstellung von 2-(Methoxy(phenyl)methyl)-3,4,5-trimethylthiazolium Tetrafluoroborat **27-OMe-BF₄**



Diese Reaktion wurde nach der Allgemeinen Arbeitsvorschrift **3** durchgeführt. Thiazol **80** (0.40 g, 1.71 mmol, 1.0 Äq.) wurde in DCM gelöst und auf 0 °C gekühlt. Die Lösung wurde anschließend mit Meerweinsalz (0.38 g, 2.57 mmol, 1.5 Äq.) versetzt.

Es wurde eine braune, viskose Substanz erhalten.

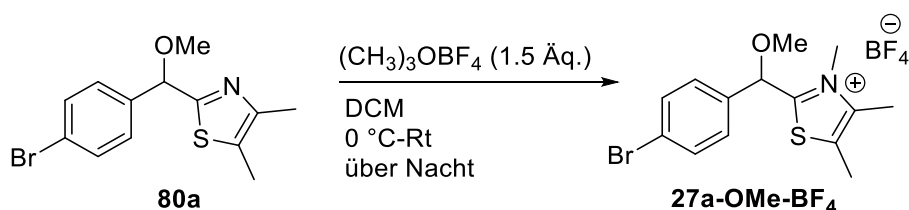
Ausbeute: Es wurden 0.33 g (0.98 mmol) des Produktes **27-OMe-BF₄** isoliert. Dies entspricht einer Ausbeute von 57% bezogen auf Verbindung **80**.



¹H-NMR: (CDCl₃, 600 MHz) δ[ppm]: 7.47 (s, 5H, Ar-H), 5.94 (s, 1H, HCOMe), 3.87 (s, 3H, OCH₃), 3.49 (s, 3H, NCH₃), 2.45 (s, 3H, CH₃C=CCH₃), 2.41 (s, 3H, CH₃C=CCH₃). **¹³C-NMR:** (CDCl₃, 100 MHz) δ[ppm]: 130.6 (C-2', C-6'), 129.7 (C-1'), 128.5 (C-3', C-5'), 78.8 (C-7'), 57.9 (C-8'), 38.6 (C-8), 12.3 (C-6). **Masse:** (ESI, m/z): berechnet: 335.1138

g/mol: gefunden: 248.1160 [M-BF₄].

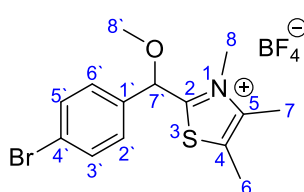
10.4.48: Darstellung von 2-((4-Bromphenyl)(methoxy)methyl)-3,4,5-trimethylthiazolium Tetrafluoroborat **27a-OMe-BF₄**



Es wurde die Allgemeine Arbeitsvorschrift **3** angewendet. Thiazol **80a** (0.48 g, 1.54 mmol, 1.0 Äq.) wurde in DCM gelöst und auf 0 °C gekühlt. Im Anschluss wurde diese Lösung mit Meerweinsalz (0.34 g, 2.31 mmol, 1.5 Äq.) versetzt.

Es wurde eine braune, ölige Substanz erhalten.

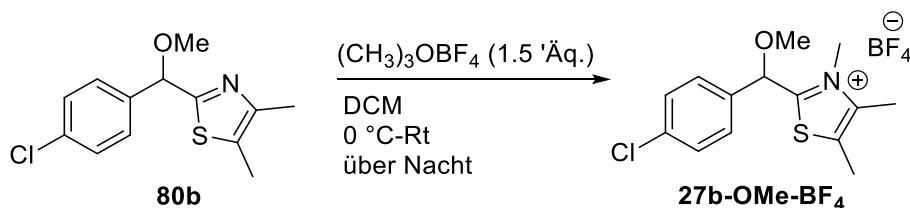
Ausbeute: Es wurden 0.36 g (0.87 mmol) von **27a-OMe-BF₄** erhalten, welches einer Ausbeute von 49% bezogen auf **80a** entspricht.



¹H-NMR: (CDCl₃, 400 MHz) δ[ppm]: 7.62 (d, ³J= 8.4 Hz, 2H, Ar-H), 7.41 (d, ³J= 8.5 Hz, 2H, Ar-H), 5.97 (s, 1H, HCOMe), 3.92 (s, 3H, OCH₃), 3.49 (s, 3H, NCH₃), 2.45 (s, 3H, CH₃C=CCH₃), 2.42 (s, 3H, CH₃C=CCH₃). **¹³C-NMR:** (CDCl₃, 100 MHz) δ[ppm]: 171.9 (C-2), 144.2 (C-4'), 133.3 (C-5), 132.9 (C-4), 130.9 (C-2', C-6'), 124.9 (C-1'), 77.9 (C-3', C-5'), 58.0 (C-8'),

38.6 (C-8), 12.5 (C-7), 12.3 (C-6). **Masse:** (ESI, m/z): berechnet: 413.0243, gefunden: 328.0218 [C₁₄H₁₇BrNOS⁺].

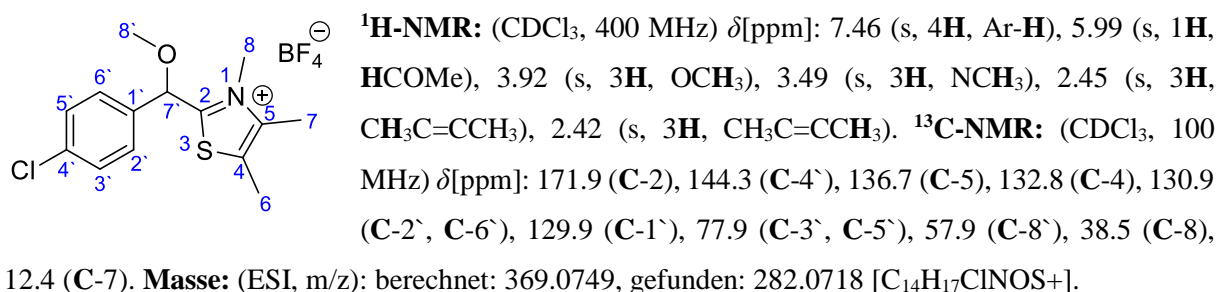
10.4.49: Darstellung von 2-((4-Chlorphenyl)(methoxy)methyl)-3,4,5-trimethylthiazolium Tetrafluoroborat **27b-OMe-BF₄**



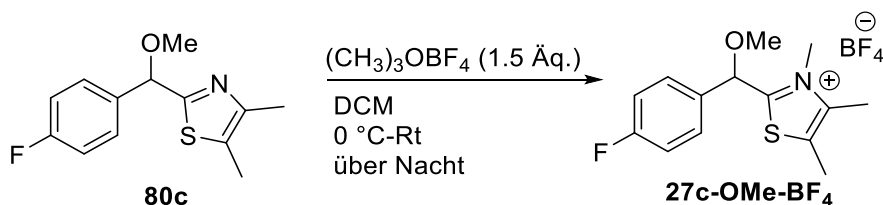
Diese Reaktion wurde nach Anleitung der Allgemeinen Arbeitsvorschrift **3** durchgef\u00fchrt. Thiazol **80b** (0.29 g, 1.08 mmol, 1.0 \u00c4q.) wurde in DCM gel\u00f6st und auf 0 °C gek\u00fchlt. Zu dieser L\u00f6sung wurde Meerweinsalz (0.24 g, 1.62 mmol, 1.5 \u00c4q.) gegeben.

Es wurde ein brauner Feststoff erhalten.

Ausbeute: Es wurden 0.25 g (0.68 mmol) der Verbindung **27b-OMe-BF₄** isoliert. Dies entspricht einer Ausbeute von 63% bezogen auf **80b**.



10.4.50: Darstellung von 2-((4-Fluorphenyl)(methoxy)methyl)-3,4,5-trimethylthiazolium Tetrafluoroborat **27c-OMe-BF₄**

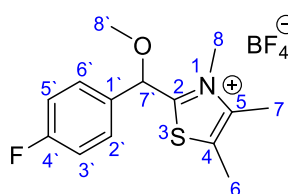


Es wurde die Allgemeine Arbeitsvorschrift **3** verwendet. Thiazol **80c** (0.50 g, 1.99 mmol, 1.0 \u00c4q.) wurde in DCM gel\u00f6st und auf 0 °C gek\u00fchlt. Anschließend wurde Meerweinsalz (0.44 g, 2.98 mmol, 1.5 \u00c4q.) zur L\u00f6sung gegeben ebenfalls bei 0 °C.

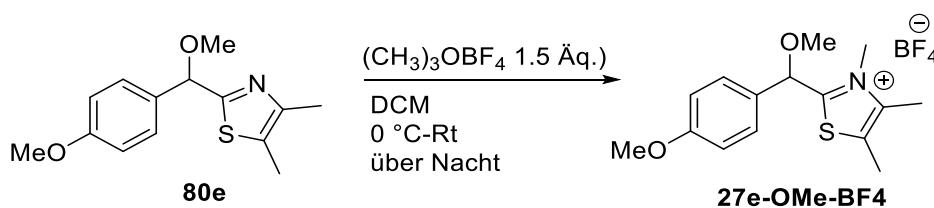
Es wurde eine braune, klebrige Substanz erhalten.

Ausbeute: Es wurden 0.60 g (1.69 mmol) von **27c-OMe-BF₄** erhalten. Das entspricht einer quantitativen Ausbeute von 85% (bezogen auf **80c**).

¹H-NMR: (CDCl₃, 400 MHz) δ[ppm]: 7.51–7.47 (m, 2H, Ar-H), 7.17–7.13 (m, 2H, Ar-H), 5.93 (s, 1H, HCOMe), 3.87 (s, 3H, OCH₃), 3.47 (s, 3H, NCH₃), 2.45 (s, 3H, CH₃C=CCH₃), 2.40 (s, 3H, CH₃C=CCH₃). **¹³C-NMR:** (CDCl₃, 150 MHz) δ[ppm]: 171.9 (C-2), 164.6 (C-4'), 162.9 (C-4'), 144.3 (C-4), 130.9 (C-5), 130.6 (C-6'), 130.5 (C-2'), 130.2 (C-1'), 116.9 (C-3'), 116.7 (C-5'), 77.9 (C-7), 57.7 (C-8'), 38.4 (C-8), 12.3 (C-7), 12.1 (C-6). **Masse:** (ESI, m/z): berechnet: 353.1044; gefunden: 266.1034 [C₁₄H₁₇FNOS⁺].



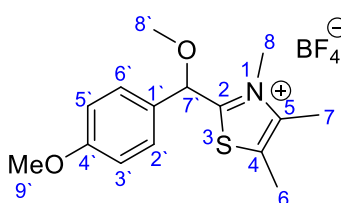
10.4.51: Darstellung von 2-((4-Methoxyphenyl)(methoxy)methyl)-3,4,5-trimethylthiazolium Tetrafluoroborat **27e-OMe-BF₄**



Diese Reaktion wurde nach Anleitung der Allgemeinen Arbeitsvorschrift **3** durchgeführt. Thiazol **80e** (0.50 g, 1.89 mmol, 1.0 Äq.) wurde in DCM gelöst und auf 0 °C gekühlt. Im Anschluss wurde zu dieser Lösung Meerweinsalz (0.42 g, 2.85 mmol, 1.5 Äq.) gegeben.

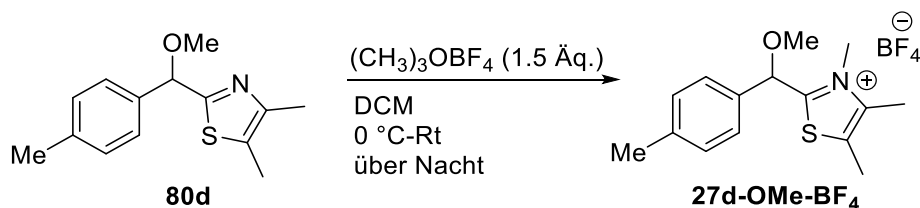
Es wurde eine braune, glasartige Substanz erhalten.

Ausbeute: Es wurden 0.69 g (1.89 mmol) des Produktes **27e-OMe-BF₄** in quantitativer Ausbeute erhalten (bezogen auf **80e**)



¹H-NMR: (CDCl₃, 500 MHz) δ[ppm]: 7.39 (d, ³J= 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 6.97 (d, ³J= 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 5.88 (s, 1H, HCOMe), 3.86 (s, 3H, Ar-OCH₃), 3.84 (s, 3H, COCH₃), 3.47 (s, 3H, NCH₃), 2.45 (s, 3H, CH₃C=CCH₃), 2.40 (s, 3H, CH₃C=CCH₃). **¹³C-NMR:** (CDCl₃, 150 MHz) δ[ppm]: 129.9 (C-1'), 126.0 (C-2', C-6'), 115.1 (C-5', C-3'), 78.4 (C-7), 57.6 (C-8'), 55.6 (C-9'), 38.5 (C-8), 12.4 (C-7), 12.3 (C-6), weitere Signale: 66.0 (THF), 29.9, 15.4 (Diethylether). **Masse:** (ESI, m/z): berechnet: 365.1244, gefunden: 278.1190 [C₁₅H₂₀NO₂S⁺].

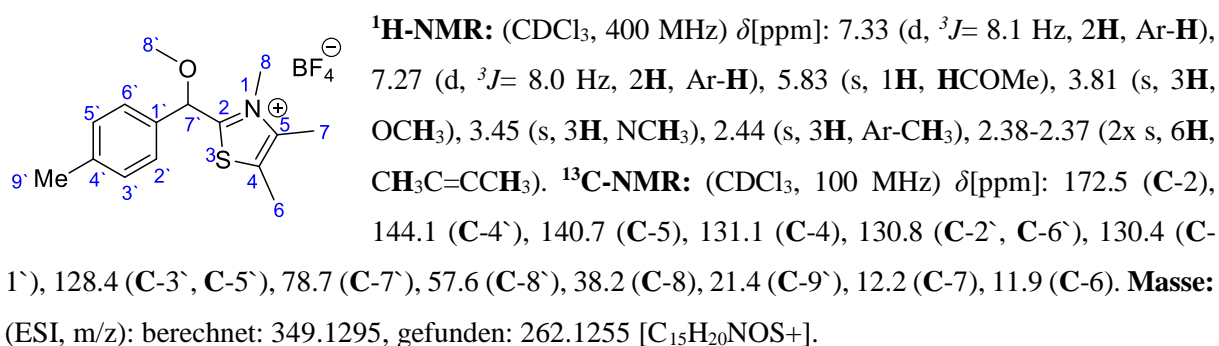
10.4.52: Darstellung von 2-((4-Methylphenyl)(methoxy)methyl)-3,4,5-trimethylthiazolium Tetrafluoroborat **27d-OMe-BF₄**



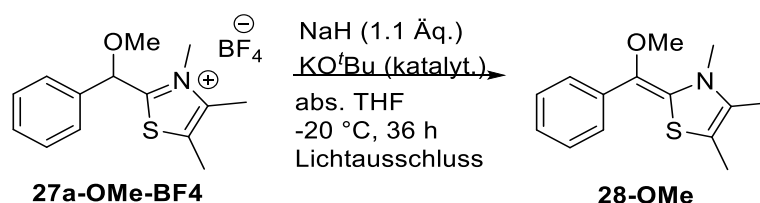
Für diese Reaktion wurde die Allgemeine Arbeitsvorschrift **3** verwendet. Thiazol **80d** (0.40 g, 1.62 mmol, 1.0 Äq.) wurde in DCM gelöst und auf 0 °C gekühlt. Daraufhin wurde (0.36 g, 2.43 mmol, 1.5 Äq.) zur Lösung gegeben.

Es wurde eine braune, klebrige Substanz erhalten.

Ausbeute: Die Verbindung **27d-OMe-BF₄** wurde mit einer Ausbeute von 80% (0.45 g, 1.29 mmol) bezogen auf **80d** isoliert.

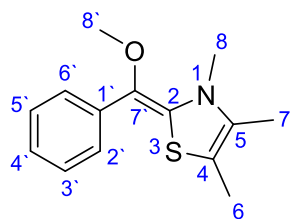


10.4.53: Darstellung von (*E*)- und (*Z*)-2-(Methoxy(phenyl)methylen)-3,4,5-trimethyl-2,3-dihydrothiazol **28-OMe**



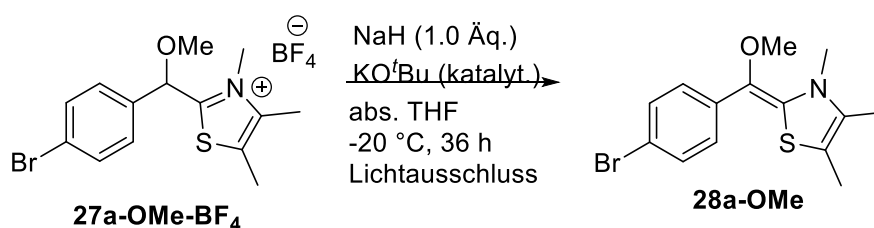
Diese Reaktion wurde nach der Allgemeinen Arbeitsvorschrift **4** durchgeführt. **27-OMe-BF₄** (0.04 g, 0.12 mmol, 1.0 Äq.) wurde zu einer Suspension aus NaH (2.80 mg, 0.12 mmol, 1.0 Äq.) in abs. THF bei -20 °C gegeben. Anschließend wurde KO^tBu (katalytische Menge) zu dieser Suspension gegeben.

Ausbeute: Quantitativer Umsatz laut $^1\text{H-NMR}$.



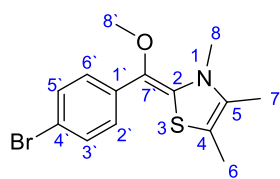
$^1\text{H-NMR}$: (C_6D_6 , 300 MHz) δ [ppm]: 7.83–7.80 (m, 2H, Ar-H), 7.45–7.42* (m, 2 H, Ar-H), 7.33–7.27 (m, 2H, Ar-H), 7.23–7.18* (m, 2H, Ar-H), 7.05–6.96 (m, 1H* + 1H, Ar-H), 3.51* (s, 3H, CH₃), 3.35 (s, 3H, CH₃), 2.99 (s, 3H, CH₃), 2.42* (s, 3H, CH₃), 1.66* (s, 3H, CH₃), 1.58 (s, 3H, CH₃), 1.30 (s, 3H+ 3H*, CH₃+ CH₃*). *Kennzeichnung des Haupt-Stereoisomers

10.4.54: Darstellung von (*E*)- und (*Z*)-2-(Methoxy(4-bromphenyl)methylen)-3,4,5-trimethyl-2,3-dihydrothiazol 28a-OMe



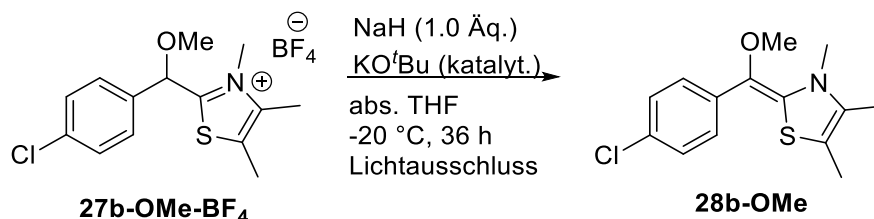
Es wurde die Allgemeine Arbeitsvorschrift **3** angewendet. **27a-OMe-BF₄** (0.05 g, 0.12 mmol, 1.0 Äq.) wurde zu einer Suspension aus NaH (2.80 mg, 0.12 mmol, 1.0 Äq.) in abs. THF bei $-20\text{ }^\circ\text{C}$ gegeben. Im Anschluss wurde KO^tBu (katalytische Menge) zur eben genannten Suspension gegeben.

Ausbeute: Quantitativer Umsatz laut $^1\text{H-NMR}$.



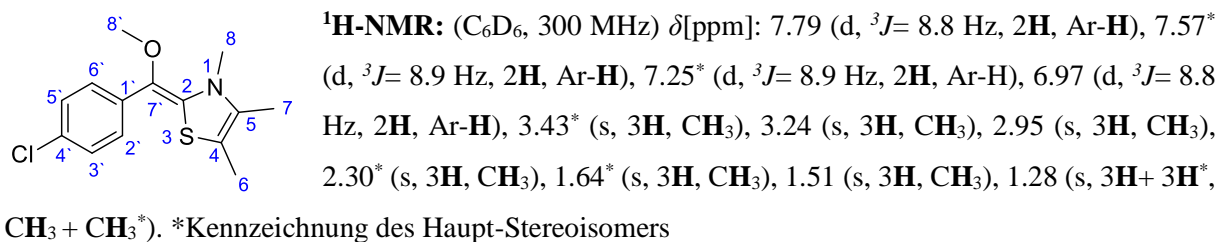
$^1\text{H-NMR}$: (C_6D_6 , 300 MHz) δ [ppm]: 7.50 (d, $^3J=8.9$ Hz, 2H, Ar-H), 7.39 (d, $^3J=8.9$ Hz, 2H, Ar-H), 7.31* (d, $^3J=8.8$ Hz, 2H, Ar-H), 7.05* (d, $^3J=8.8$ Hz, 2H, Ar-H), 3.42* (s, 3H, CH₃), 3.23 (s, 3H, CH₃), 2.94 (s, 3H, CH₃), 2.29* (s, 3H, CH₃), 1.64* (s, 3H, CH₃), 1.56 (s, 2H, CH₃), 1.38* (s, 3H, CH₃), 1.28 (s, 3H+ 3H*, CH₃+ CH₃*). *Kennzeichnung des Haupt-Stereoisomers

10.4.55: Darstellung von (*E*)- und (*Z*)-2-(Methoxy(4-chlorphenyl)methylen)-3,4,5-trimethyl-2,3-dihydrothiazol 28b-OMe

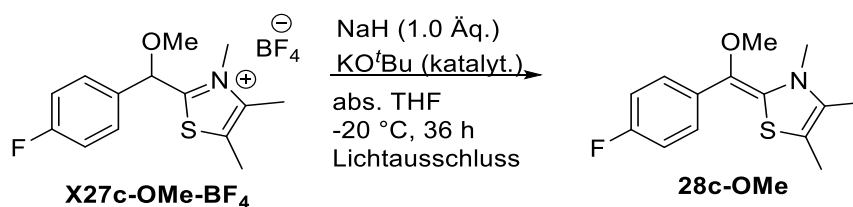


Diese Reaktion wurde nach der Allgemeinen Arbeitsvorschrift durchgeführt. **27b-OMe-BF₄** (0.04 g, 0.12 mmol, 1.0 Äq.) wurde zu einer Suspension aus NaH (2.80 mg, 0.12 mmol, 1.0 Äq.) in abs. THF bei -20 °C gegeben. Anschließend wurde KO^tBu (katalytische Menge) zu dieser Suspension gegeben.

Ausbeute: Quantitativer Umsatz laut ¹H-NMR.

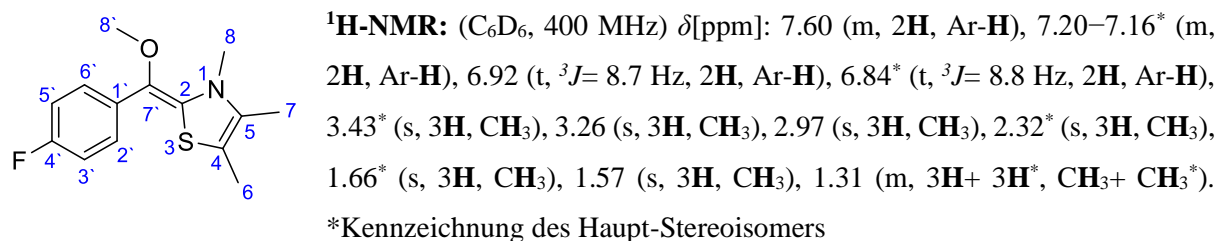


10.4.56: Darstellung von (*E*)- und (*Z*)-2-(Methoxy(4-fluorphenyl)methylen)-3,4,5-trimethyl-2,3-dihydrothiazol **28c-OMe**

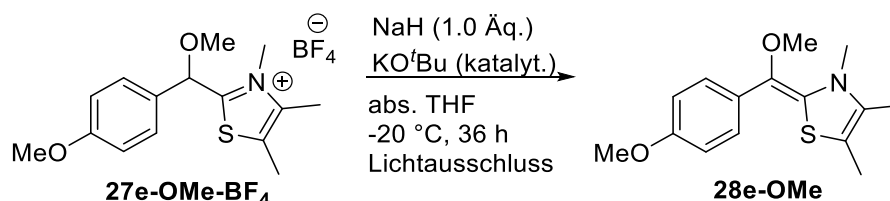


Für diese Reaktion wurde die Allgemeine Arbeitsvorschrift **3** verwendet. **27c-OMe-BF₄** (0.04 g, 0.12 mmol, 1.0 Äq.) wurde zu einer Suspension aus NaH (3.00 mg, 0.13 mmol, 1.1 Äq.) in abs. THF bei -20 °C gegeben. Diese Suspension wurde mit KO^tBu (katalytische Menge) versetzt.

Ausbeute: Quantitativer Umsatz laut ¹H-NMR.

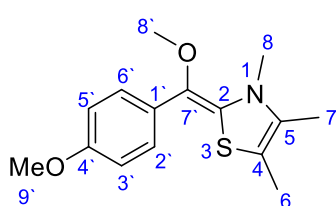


10.4.57: Darstellung von (*E*)- und (*Z*)-2-(Methoxy(4-methoxyphenyl)methylen)-3,4,5-trimethyl-2,3-dihydrothiazol 28e-OMe



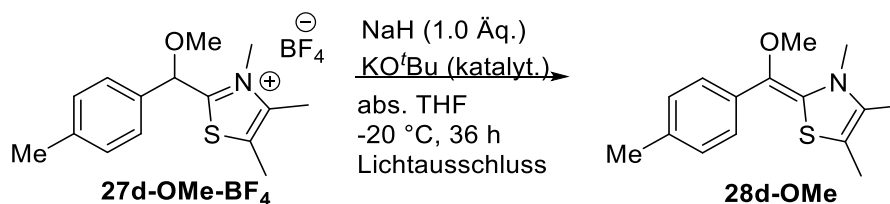
Die Reaktion wurde unter der Anleitung der Allgemeinen Arbeitsvorschrift **3** durchgef\u00fchrt. **27e-OMe-BF₄** (0.04 g, 0.12 mmol, 1.0 \u00c4q.) wurde zu einer Suspension aus NaH (3.00 mg, 0.13 mmol, 1.1 \u00c4q.) in abs. THF bei $-20 \text{ }^\circ\text{C}$ gegeben. Im Anschluss wurde diese Suspension mit KO^tBu (katalytische Menge) versetzt.

Ausbeute: Quantitativer Umsatz laut ¹H-NMR.



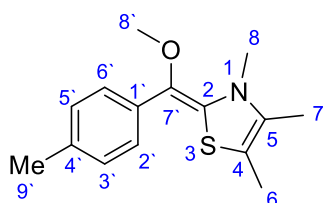
¹H-NMR: (C₆D₆, 400 MHz) δ [ppm]: 7.73* (d, ³*J*=8.9 Hz, 2H, Ar-H), 7.41 (d, ³*J*= 8.8 Hz, 2H, Ar-H), 6.89* (d, ³*J*= 8.8 Hz, 2H, Ar-H), 6.82 (d, ³*J*= 8.9 Hz, 2H, Ar-H), 4.47 (s, 3H, CH₃), 3.53 (s, 3H, CH₃), 3.34 (s, 3H, CH₃), 2.47 (s, 3H, CH₃), 1.69 (s, 3H, CH₃), 1.35 (s, 3H+ 3H, CH₃+ CH₃*). *Kennzeichnung des Haupt-Stereoisomers

10.4.58: Darstellung von (*E*)- und (*Z*)-2-(Methoxy(4-methylphenyl)methylen)-3,4,5-trimethyl-2,3-dihydrothiazol 28d-OMe



Es wurde die Allgemeine Arbeitsvorschrift **3** angewendet. **27d-OMe-BF₄** (0.06 g, 0.16 mmol, 1.0 \u00c4q.) wurde zu einer Suspension aus NaH (4.30 mg, 0.18 mmol, 1.1 \u00c4q.) in abs. THF bei $-20 \text{ }^\circ\text{C}$ gegeben. Anschließend wurde KO^tBu (katalytische Menge) zu eben genannter Suspension gegeben.

Ausbeute: Quantitativer Umsatz laut ¹H-NMR.

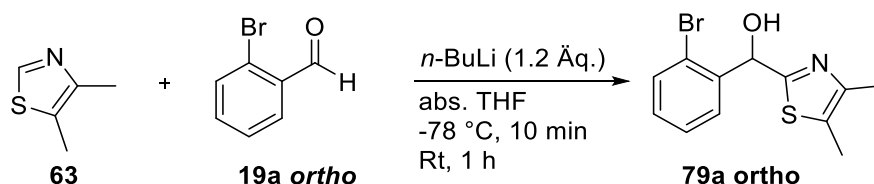


¹H-NMR: (C₆D₆, 400 MHz) δ [ppm]: 7.77 (d, ³*J*= 8.3 Hz, 2H, Ar-H), 7.41* (d, ³*J*= 8.2 Hz, 2H, Ar-H), 7.12 (d, ³*J*= 8.0 Hz, 2H, Ar-H), 7.05* (d, ³*J*= 7.9 Hz, 2H, Ar-H), 3.53* (s, 3H, CH₃), 3.38 (s, 3H, CH₃), 3.01 (s, 3H,

CH₃), 2.47* (s, 3H, CH₃), 1.68* (s, 3H, CH₃), 1.59 (s, 3H, CH₃), 1.32 (s, 3H+ 3H*, CH₃ + CH₃*).

*Kennzeichnung des Haupt-Stereoisomers

10.4.59: Darstellung von (2-Bromphenyl)-(4,5-dimethylthiazol-2-yl)-methanol **79a ortho**

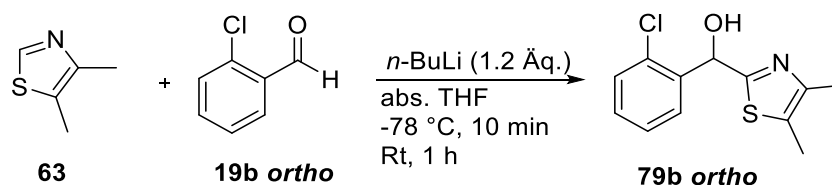


Diese Reaktion wurde nach der Allgemeinen Arbeitsvorschrift **1** durchgeführt. Hierfür wurde 4,5-Dimethylthiazol **63** (1.00 g, 0.94 mL, 8.84 mmol, 1.0 Äq.) mit *n*-BuLi (0.68 g, 10.6 mmol, 1.2 Äq., 1.6 M in Hexan) und *o*-Br-Benzaldehyd **19a ortho** (0.98 g, 5.30 mmol, 1.2 Äq.) versetzt. Es wurde ein beige weißer Feststoff erhalten.

Ausbeute: Es wurden 0.28 g (0.94 mmol) des Produktes **79a ortho** erhalten. Das entspricht einer Ausbeute von 21% bezogen auf **19a ortho**.

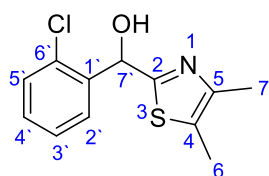
¹H-NMR: (CDCl₃, 400 MHz) δ[ppm]: 7.58 (ddd, ³J= 16.9 Hz, 7.9 Hz, 1.4 Hz, 2H, Ar-H), 7.35 (t, 1H, ³J= 8.1 Hz, Ar-H), 7.19 (td, ³J= 7.8 Hz, 1.7 Hz, 1H, Ar-H), 6.32 (s, 1H, OHCH), 4.12 (bs, 1H, OH), 2.32 (s, 3H, CH₃C=CCH₃), 2.29 (s, 3H, CH₃C=CCH₃). **¹³C-NMR:** (CDCl₃, 100 MHz) δ[ppm]: 132.9 (C-4), 129.9 (C-5), 128.7 (C-Ar), 128.0 (C-Ar), 72.2 (C-7'), 11.5 (C-6). **IR:** (ATR) Wellenzahl [cm⁻¹]: 3075, 2916, 2833, 2694, 1559, 1384, 1308, 1172, 1021, 886, 748, 680, 633, 473, 408. **Masse:** (ESI, m/z): berechnet: 296.9823, gefunden: 299.9876 [M+H].

10.4.60: Darstellung von (2-Chlorphenyl)-(4,5-dimethylthiazol-2-yl)-methanol **79b ortho**



Es wurde für diese Reaktion die Allgemeine Arbeitsvorschrift **1** angewendet. Es wurde 4,5-Dimethylthiazol **63** (1.00 g, 0.94 mL, 8.84 mmol, 1.0 Äq.) erstens mit *n*-BuLi (0.68 g, 10.6 mmol, 1.2 Äq., 1.6 M in Hexan) und zweitens mit *o*-Cl-Benzaldehyd **19b ortho** (1.49 g, 10.6 mmol, 1.2 Äq.) in abs. THF versetzt. Es wurde ein weißer Feststoff erhalten.

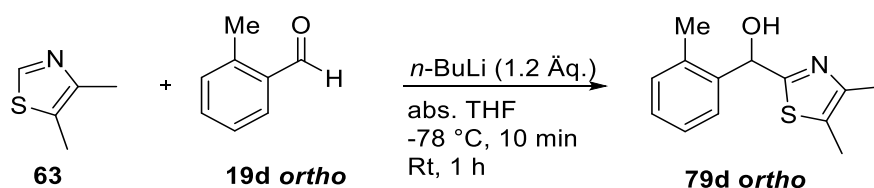
Ausbeute: Es wurden 0.46 g (1.80 mmol) des Produktes **79b ortho** erhalten. Dies entspricht einer Ausbeute von 20% bezogen auf **19b ortho**.



¹H-NMR: (CDCl₃, 300 MHz) δ[ppm]: 7.61 (dd, ³J= 7.3 Hz, 2.2 Hz, 1H, Ar-H), 7.39–7.36 (m, 1H, Ar-H), 7.34–7.27 (m, 2H, Ar-H), 6.35 (s, 1H, OHCH), 4.03 (bs, 1H, OH), 2.30 (s, 3H, CH₃C=CCH₃), 2.29 (s, 3H, CH₃C=CCH₃).

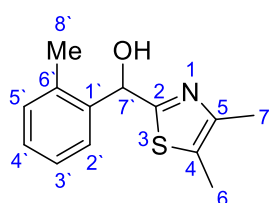
¹³C-NMR: (CDCl₃, 75 MHz) δ[ppm]: 167.1 (C-2), 147.6 (C-Ar), 139.4 (C-5), 129.7 (C-4), 129.6 (C-Ar), 128.3 (C-Ar), 127.4 (C-Ar), 70.1 (C-7'), 14.8 (C-7), 11.5 (C-6). **IR:** (ATR) Wellenzahl [cm⁻¹]: 3077, 2987, 2919, 1559, 1440, 1310, 1160, 1060, 1028, 887, 750, 691, 610, 480, 431. **Masse:** (ESI, m/z): berechnet: 253.0328, gefunden: 254.0403 [M+H].

10.4.61: Darstellung von (2-Methylphenyl)-(4,5-dimethylthiazol-2-yl)-methanol X



Für diese Reaktion wurde die Allgemeine Arbeitsvorschrift **1** benutzt. Es wurde 4,5-Dimethylthiazol **63** (1.00 g, 0.94 mL, 8.84 mmol, 1.0 Äq.) mit *n*-BuLi (0.68 g, 10.6 mmol, 1.2 Äq., 1.6 M in Hexan) und *o*-Me-Benzaldehyd **19d ortho** (1.27 g, 10.6 mmol, 1.2 Äq.) versetzt. Es wurde ein beige-weißer Feststoff erhalten.

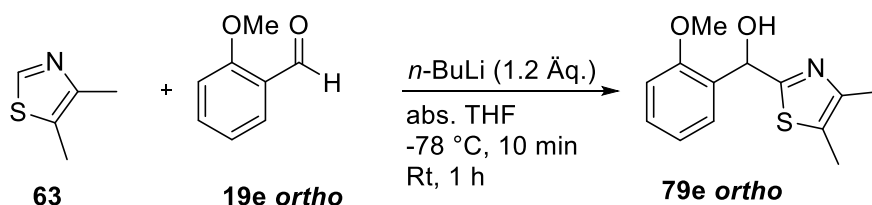
Ausbeute: Es wurden 1.49 g (6.39 mmol) des Produktes **79d ortho** erhalten, welches einer Ausbeute von 61% bezogen auf **19d ortho** entspricht.



¹H-NMR: (CDCl₃, 600 MHz) δ[ppm]: 7.53 (dd, ³J= 5.2, Hz, 3.9 Hz, 1H, Ar-H), 7.25–7.23 (m, 2H, Ar-H), 7.17–7.16 (m, 1H, Ar-H), 6.13 (s, 1H, OHCH), 3.70 (bs, 1H, OH), 2.35 (s, 3H, CH₃), 2.30 (s, 3H, CH₃C=CCH₃), 2.2.8 (s, 3H, CH₃C=CCH₃).

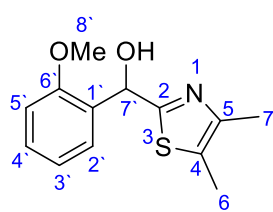
¹³C-NMR: (CDCl₃, 150 MHz) δ[ppm]: 168.9 (C-2), 147.6 (C-Ar), 139.8 (C-5), 135.8 (C-4), 130.8 (C-Ar), 128.4 (C-Ar), 127.5 (C-Ar), 126.6 (C-Ar), 126.5 (C-Ar), 70.8 (C-7'), 19.5 (C-8'), 14.7 (C-7), 11.5 (C-6). **IR:** (ATR) Wellenzahl [cm⁻¹]: 3114, 2920, 2739, 1558, 1457, 1311, 1169, 1031, 885, 743, 696, 613, 480, 436, 389. **Masse:** (ESI, m/z): berechnet: 233.0874, gefunden 234.0934 [M+H].

10.4.62: Darstellung von (2-Methylphenyl)-(4,5-dimethylthiazol-2-yl)-methanol **79e ortho**



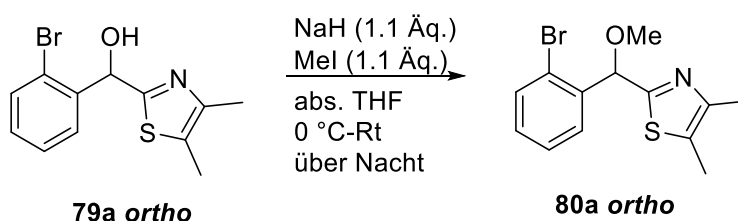
Die Umsetzung wurde nach einer Anleitung der Allgemeinen Arbeitsvorschrift **1** durchgeführt. Hierzu wurde 4,5-Dimethylthiazol **63** (1.00 g, 0.94 mL, 8.84 mmol, 1.0 Äq.) erstens mit *n*-BuLi (0.68 g, 10.6 mmol, 1.2 Äq., 1.6 M in Hexan) und zweitens mit *o*-OMe-Benzaldehyd **19e ortho** (1.44 g, 10.6 mmol, 1.2 Äq.) in abs. THF versetzt. Es wurde ein weißer Feststoff erhalten.

Ausbeute: Es wurden 1.13 g (4.53 mmol) von Verbindung **79e ortho** isoliert. Das entspricht einer Ausbeute von 43% bezogen auf **19e ortho**.



¹H-NMR: (CDCl₃, 400 MHz) δ [ppm]: 7.42 (d, $^3J=7.5$ Hz, 1H, Ar-H), 7.29 (t, $^3J=7.8$ Hz, 1H, Ar-H), 6.97 (t, $^3J=7.5$ Hz, 1H, Ar-H), 6.91 (d, $^3J=8.2$ Hz, 1H, Ar-H), 6.20 (s, 1H, OHCH), 4.08 (bs, 1H, OH), 3.86 (s, 3H, OCH₃), 2.29 (s, 6H, CH₃C=CCH₃). **¹³C-NMR:** (CDCl₃, 100 MHz) δ [ppm]: 129.5 (C-4), 127.7 (C-Ar), 121.1 (C-Ar), 110.8 (C-Ar), 69.7 (C-7'), 55.5 (C-8'), 14.7 (C-7), 11.4 (C-6). **IR:** (ATR) Wellenzahl [cm⁻¹]: **Masse:** (ESI, m/z): 3159, 2919, 2832, 1599, 1488, 1463, 1435, 1284, 1238, 1161, 1031, 886, 760, 695, 572. berechnet: 249.0823, gefunden: 232.0834 [M+-OH].

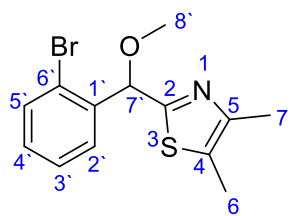
10.4.63: Darstellung von 2-((2-Bromphenyl)(methoxy)methyl)-4,5-dimethylthiazol **80a ortho**



Es wurde die Allgemeine Arbeitsvorschrift **2** verwendet. Carbinol **79a ortho** (0.20 g, 0.67 mmol, 1.0 Äq.) wurde zu einer Suspension aus NaH (0.04 g, 0.74 mmol, 1.1 Äq.) in abs. THF bei 0 °C getropft. Im Anschluss wurde MeI (0.11 g, 0.74 mmol, 1.1 Äq.) zur eben genannten Suspension per Spritze bei 0 °C gegeben.

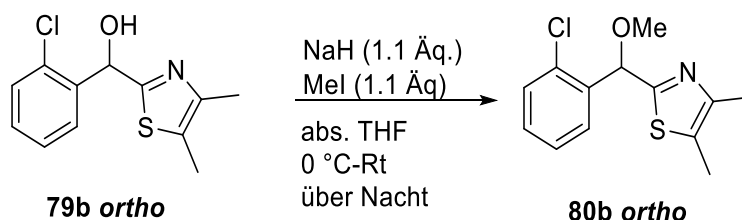
Es wurde eine braun viskose Flüssigkeit erhalten.

Ausbeute: Es wurden 0.22 g (0.70 mmol) des Produktes **80a ortho** mit einer quantitativen Ausbeute erhalten bezogen auf Verbindung **79a ortho**.



¹H-NMR: (CDCl₃, 400 MHz) δ[ppm]: 7.57 (ddd, ³J= 12.8 Hz, 7.9 Hz, 1.4 Hz, 2H, Ar-H), 7.36 (td, ³J= 7.6 Hz, 1.1 Hz, 1H, Ar-H), 7.18 (td, ³J= 7.7 Hz, 1.7 Hz, 1H, Ar-H), 5.87 (s, 1H, HCOCH₃), 3.48 (s, 3H, OCH₃), 2.31 (s, 3H, CH₃C=CCH₃), 2.30 (s, 3H, CH₃C=CCH₃). **¹³C-NMR:** (CDCl₃, 100 MHz) δ[ppm]: 165.4 (C-2), 140.6 (C-5), 139.2 (C-4), 133.0 (C-Ar), 129.9 (C-Ar), 128.6 (C-Ar), 127.9 (C-Ar), 123.9 (C-Ar), 81.2 (C-7'), 57.7 (C-8'), 14.9 (C-7), 11.5 (C-6), weitere Signale: 29.6. **Masse:** (ESI, m/z): berechnet: 310.9979, gefunden: 281.9766 [C₁₂H₁₁BrNS⁺].

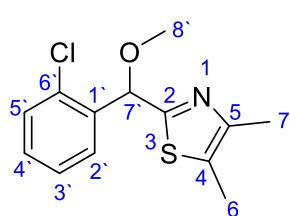
10.4.64: Darstellung von 2-((2-Chlorphenyl)(methoxy)methyl)-4,5-dimethylthiazol **80b ortho**



Die Allgemeine Arbeitsvorschrift **2** wurde für diese Reaktion benutzt. Carbinol **79b ortho** (1.00 g, 3.94 mmol, 1.0 Äq.) wurde zur Suspension aus NaH (0.10 g, 4.33 mmol, 1.1 Äq.) in abs. THF bei 0 °C gegeben. Daraufhin wurde MeI (0.61 g, 4.33 mmol, 1.1 Äq.) per Spritze und bei 0 °C zur Suspension getropft.

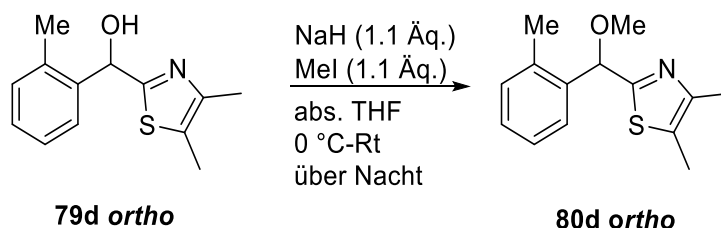
Es wurde eine braun viskose Flüssigkeit erhalten.

Ausbeute: Es wurden 1.03 g (3.85 mmol) des Produktes **80b ortho** erhalten, welches einer Ausbeute von 98% bezogen auf **79b ortho** entspricht.



¹H-NMR: (CDCl₃, 300 MHz) δ[ppm]: 7.54 (dd, ³J= 7.5 Hz, 1.9 Hz, 1H, Ar-H), 7.30–7.14 (m, 3H, Ar-H), 5.83 (s, 1H, OCH₃CH), 3.40 (s, 3H, OCH₃), 2.23 (s, 3H, CH₃C=CCH₃), 2.22 (s, 3H, CH₃C=CCH₃). **¹³C-NMR:** (CDCl₃, 75 MHz) δ[ppm]: 165.4 (C-2), 148.4, (C-5) 137.6 (C-4), 133.6 (C-Ar), 129.7 (C-Ar), 129.5 (C-Ar), 128.2 (C-Ar), 127.3 (C-Ar), 78.9 (C-7'), 57.7 (C-8'), 14.9 (C-7), 11.4 (C-6). **Masse:** (ESI, m/z): berechnet: 267.0485, gefunden: 268.0568 [M+H].

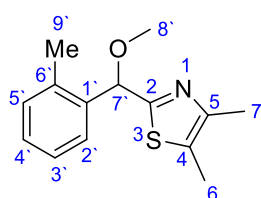
10.4.65: Darstellung von 2-((2-Methylphenyl)(methoxy)methyl)-4,5-dimethylthiazol **80d ortho**



Für diese Reaktion wurde die Allgemeine Arbeitsvorschrift **2** angewendet. Carbinol **79d ortho** (0.70 g, 3.00 mmol, 1.0 Äq.) wurde zur Suspension aus NaH (0.08 g, 3.30 mmol, 1.1 Äq.) in abs. THF bei 0 °C getropft. Im Anschluss wurde MeI (0.47 g, 3.30 mmol, 1.1 Äq.) per Spritze bei 0 °C zur Suspension gegeben.

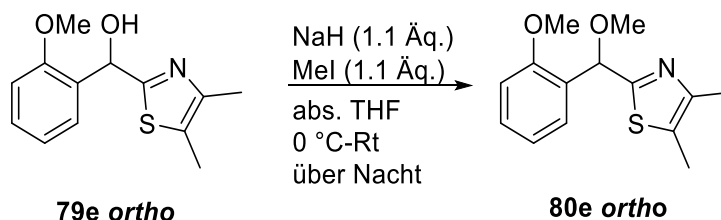
Es wurde eine braun viskose Flüssigkeit erhalten.

Ausbeute: Es wurden 0.64 g (2.59 mmol) des Produktes **80d ortho** isoliert. Dies entspricht einer Ausbeute von 87% (bezogen auf **79d ortho**).



¹H-NMR: (CDCl₃, 400 MHz) δ [ppm]: 7.55–7.53 (m, 1H, Ar-H), 7.24–7.19 (m, 2H, Ar-H), 7.15 (d, ³J= 8.6 Hz, 1H, Ar-H), 5.65 (s, 1H, CH₃OCH), 3.45 (s, 3H, Ar-CH₃), 2.35 (s, 3H, OCH₃), 2.30 (s, 3H, CH₃C=CCH₃), 2.28 (s, 3H, CH₃C=CCH₃). **¹³C-NMR:** (CDCl₃, 100 MHz) δ [ppm]: 166.9 (C-2), 138.2 (C-5), 136.2 (C-4), 130.7 (C-Ar), 128.2 (C-Ar), 128.2 (C-Ar), 126.3 (C-Ar), 126.1 (C-Ar), 79.9 (C-7'), 57.4 (C-8'), 19.5 (C-9'), 14.8 (C-7), 11.5 (C-6), weitere Signale: 29.6. **Masse:** (ESI, m/z): berechnet: 247.1031, gefunden: 248.1102 [M+H].

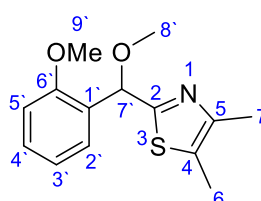
10.4.66: Darstellung von 2-((2-Methoxyphenyl)(methoxy)methyl)-4,5-dimethylthiazol **80e ortho**



Es wurde die Allgemeine Arbeitsvorschrift **2** angewendet. Carbinol **79e ortho** (0.60 g, 2.41 mmol, 1.0 Äq.) wurde bei 0 °C zu einer Suspension aus NaH (0.06 g, 2.65 mmol, 1.1 Äq.) in abs. THF gegeben. Anschließend wurde MeI (0.37 g, 2.65 mmol, 1.1 Äq.) per Spritze zur eben genannten Suspension bei 0 °C getropft.

Es wurde ein oranger Feststoff erhalten.

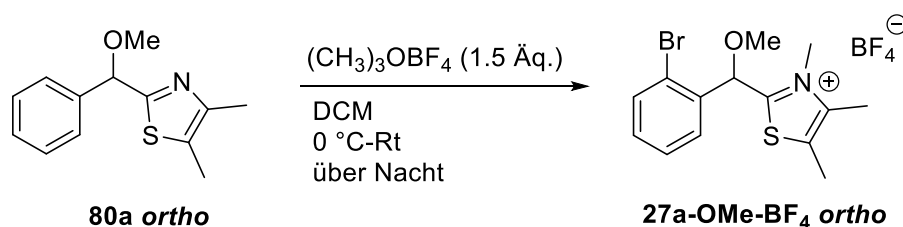
Ausbeute: Es wurden 0.57 g (2.16 mmol) der Verbindung **80e ortho** erhalten. Das entspricht einer Ausbeute bezogen auf **79e ortho** von 90%.



¹H-NMR: (CDCl₃, 400 MHz) δ [ppm]: 7.37 (dd, ³J= 7.6 Hz, 1.7 Hz, 1H, Ar-H), 7.16–7.11 (m, 1H, Ar-H), 6.86–6.82 (m, 1H, Ar-H), 6.74 (d, ³J= 8.2 Hz, 1H, Ar-H), 5.76 (s, 1H, OMeCH), 3.66 (s, 3H, Ar-OCH₃), 3.30 (s, 3H, OCH₃), 2.15 (s, 3H, CH₃C=CCH₃), 2.13 (s, 3H, CH₃C=CCH₃). **¹³C-NMR:** (CDCl₃,

100 MHz) δ [ppm]: 167.0 (C-2), 157.1 (C-Ar), 147.9 (C-5), 129.4 (C-4), 128.2 (C-Ar), 127.3 (C-Ar), 126.8 (C-Ar), 120.8 (C-Ar), 110.7 (C-Ar), 76.4 (C-7'), 57.5 (C-8'), 55.6 (C-9'), 14.8 (C-7), 11.4 (C-6). **Masse:** (ESI, m/z): berechnet: 263.0980, gefunden: 264.1034 [M+H].

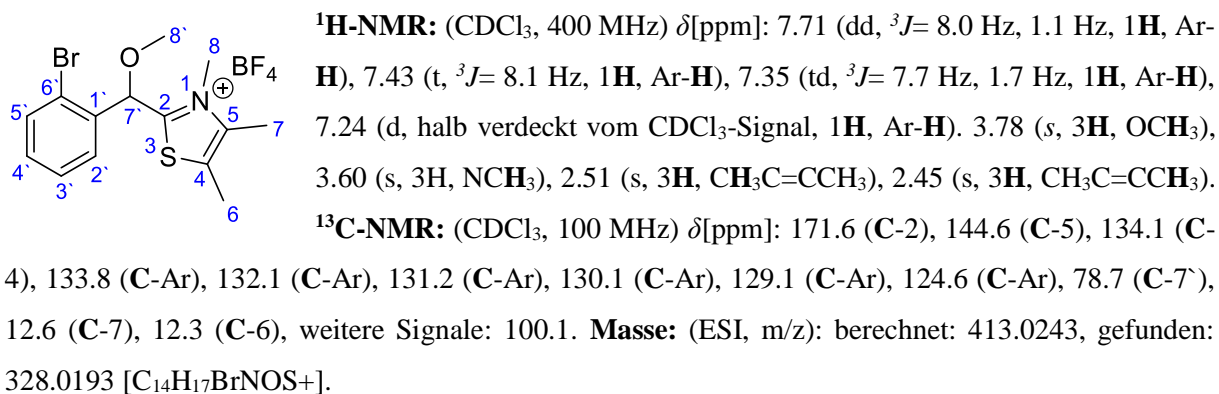
10.4.67: Darstellung von 2-((2-Bromphenyl)(methoxy)methyl)-3,4,5-trimethylthiazolium Tetrafluoroborat **27a-OMe-BF₄ ortho**



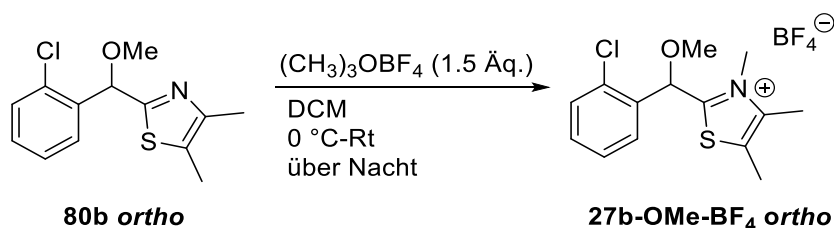
Es wurde die Allgemeine Arbeitsvorschrift **3** benutzt. Thiazol **80a ortho** (0.10 g, 0.32 mmol, 1.0 Äq.) wurde in DCM gelöst und auf 0 °C gekühlt. Im Anschluss wurde diese Lösung mit Meerweinsalz (0.07 g, 0.48 mmol, 1.5 Äq.) versetzt.

Es wurde ein brauner Feststoff erhalten.

Ausbeute: Es wurden 0.11 g (0.27 mmol) von **27a-OMe-BF₄ ortho** erhalten. Das entspricht einer Ausbeute von 86% bezogen auf **80a ortho**.



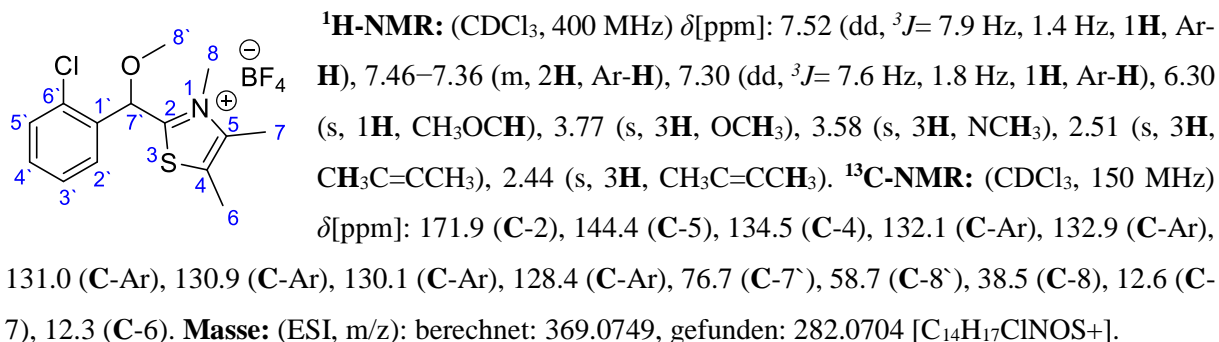
10.4.68: Darstellung von 2-((2-Chlorphenyl)(methoxy)methyl)-3,4,5-trimethylthiazolium Tetrafluoroborat **27b-OMe-BF₄ ortho**



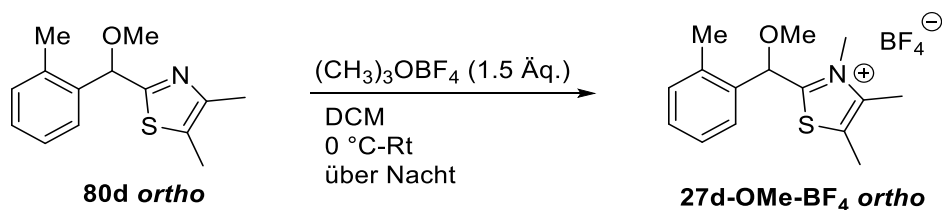
Die Reaktion wurde nach der Allgemeinen Arbeitsvorschrift **3** durchgeführt. Thiazol **80b ortho** (0.20 g, 0.75 mmol, 1.0 Äq.) wurde in DCM gelöst und auf 0 °C gekühlt. Zu dieser Lösung wurde Meerweinsalz (0.17 g, 1.12 mmol, 1.5 Äq.) gegeben.

Es wurde ein gelblich- oranger Feststoff erhalten.

Ausbeute: Es wurden 0.17 g (0.46 mmol) des Produktes **27b-OMe-BF₄ ortho** isoliert, welches einer Ausbeute von 62% entspricht (bezogen auf **80b ortho**).



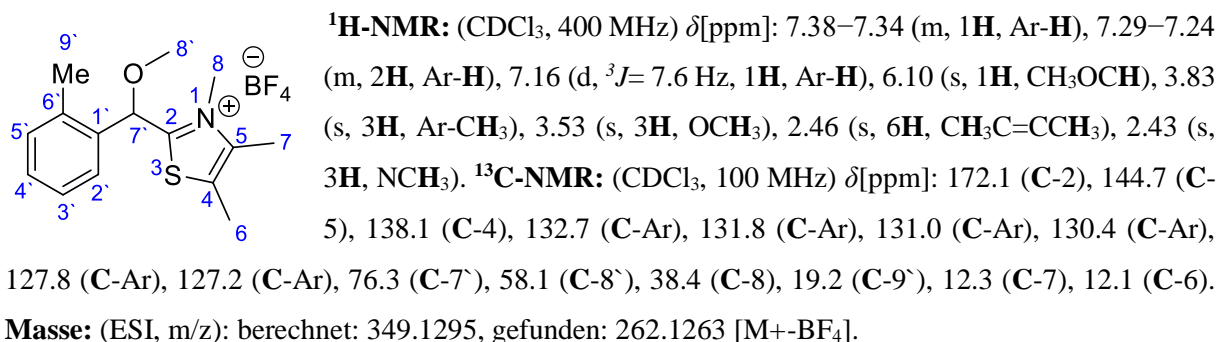
10.4.69: Darstellung von 2-((2-Methylphenyl)(methoxy)methyl)-3,4,5-trimethylthiazolium Tetrafluoroborat **27d-OMe-BF₄ ortho**



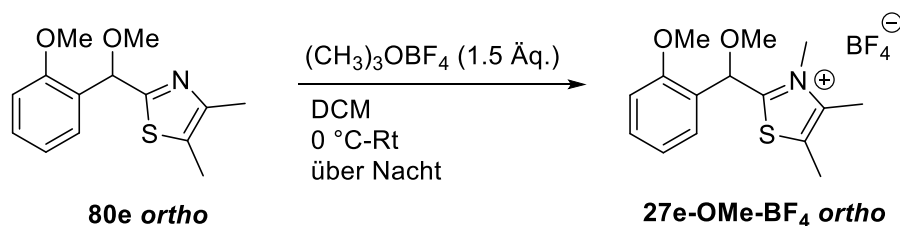
Es wurde die Allgemeine Arbeitsvorschrift **3** verwendet. Thiazol **80d ortho** (0.30 g, 1.21 mmol, 1.0 Äq.) wurde in DCM gelöst und auf 0 °C gekühlt. Daraufhin wurde (0.26 g, 1.82 mmol, 1.5 Äq.) zur Lösung gegeben.

Es wurde ein braun klebriger Feststoff erhalten.

Ausbeute: Es wurden 0.35 g (1.02 mmol) von **27d-OMe-BF₄ ortho** erhalten. Dies entspricht einer Ausbeute von 83% bezogen auf **80d ortho**.



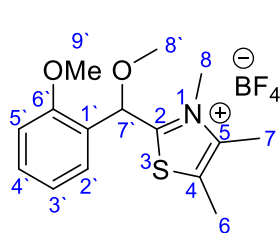
10.4.70: Darstellung von 2-((2-Methoxyphenyl)(methoxy)methyl)-3,4,5-trimethylthiazolium Tetrafluoroborat **27e-OMe-BF₄ ortho**



Für diese Reaktion wurde die Allgemeine Arbeitsvorschrift **3** verwendet. Thiazol **80e ortho** (0.20 g, 0.76 mmol, 1.0 Äq.) wurde in DCM gelöst und auf 0 °C gekühlt. Im Anschluss wurde zu dieser Lösung Meerweinsalz (0.17 g, 1.14 mmol, 1.5 Äq.) gegeben.

Es wurde ein braun klebriger Feststoff erhalten.

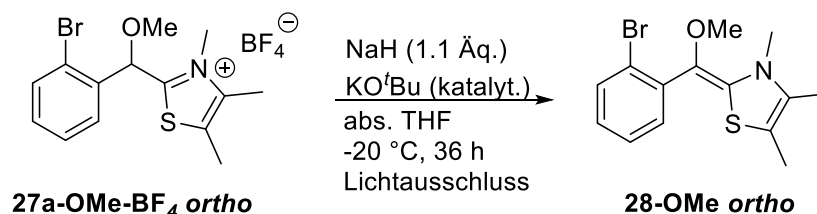
Ausbeute: Es wurden 0.21 g (0.58 mmol) des Produktes **27e-OMe-BF₄ ortho** isoliert, welches einer Ausbeute von 75% bezogen auf **80e ortho** entspricht.



¹H-NMR: (CDCl₃, 400 MHz) δ[ppm]: 7.42 (t, ³J= 7.4 Hz, 1H, Ar-H), 7.22 (d, ³J= 7.1 Hz, 1H, Ar-H), 7.01 (dd, ³J= 18.5 Hz, 7.8 Hz, 2H, Ar-H), 6.20 (s, 1H, HCOCH₃), 3.88 (s, 3H, Ar-OCH₃), 3.80 (s, 3H, OCH₃), 3.50 (s, 3H, NCH₃), 2.47 (s, 3H, CH₃C=CCH₃), 2.42 (s, 3H, CH₃C=CCH₃). **¹³C-NMR:** (CDCl₃, 100 MHz) δ[ppm]: 173.2 (C-2), 157.3 (C-5), 143.8 (C-4), 131.9 (C-Ar), 130.4 (C-Ar), 128.6 (C-Ar), 122.3 (C-Ar), 121.7 (C-Ar), 111.6 (C-Ar), 73.9 (C-7'), 58.3 (C-9'), 56.0 (C-8'), 38.2 (C-8), 12.5 (C-7), 12.2 (C-6).

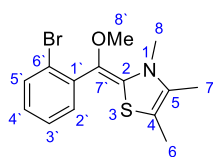
Masse: (ESI, m/z): berechnet: 365.1244, gefunden: 278.1223 [C₁₅H₂₀NO₂S⁺].

10.4.71: Darstellung von (E)- und (Z)-2-(Methoxy(2-bromphenyl)methylen)-3,4,5-trimethyl-2,3-dihydrothiazol **28a-OMe ortho**



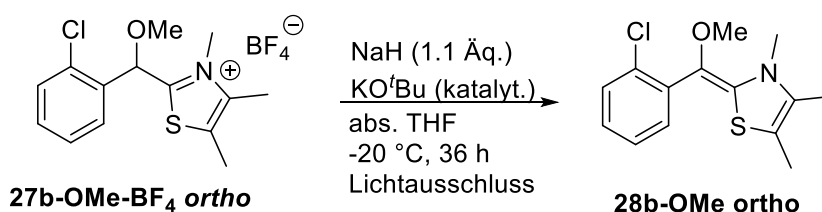
Diese Reaktion wurde nach der Allgemeinen Arbeitsvorschrift **4** durchgeführt. **27a-OMe-BF₄ ortho** (0.05 g, 0.12 mmol, 1.0 Äq.) wurde zu einer Suspension aus NaH (3.00 mg, 0.13 mmol, 1.1 Äq.) in abs. THF bei -20 °C gegeben. Im Anschluss wurde KO^tBu (katalytische Menge) zur eben genannten Suspension gegeben.

Ausbeute: Quantitativer Umsatz laut $^1\text{H-NMR}$.



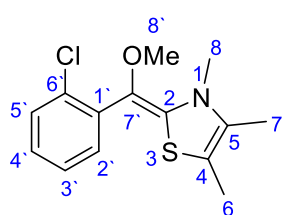
$^1\text{H-NMR}$: (C_6D_6 , 400 MHz) δ [ppm]: 7.45 (dd, $^3J= 8.0$ Hz, 1.2 Hz, 1H, Ar-H), 7.38 (dd, $^3J= 7.7$ Hz, 1.7 Hz, 1H, Ar-H), 6.91 (td, $^3J= 7.6$ Hz, 1.3 Hz, 1H, Ar-H), 6.67–6.63 (m, 1H, Ar-H), 3.43 (s, 3H, CH_3), 2.27 (s, 3H, CH_3), 1.67 (s, 3H, CH_3), 1.29 (s, 3H, CH_3).

10.4.72: Darstellung von (*E*)- und (*Z*)-2-(Methoxy(2-chlorphenyl)methylen)-3,4,5-trimethyl-2,3-dihydrothiazol **28b-OMe ortho**



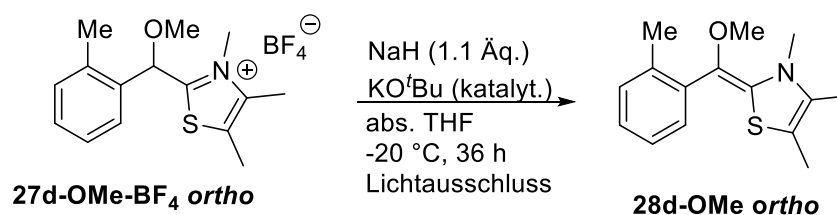
Für diese Reaktion wurde die Allgemeine Arbeitsvorschrift **4** angewendet. **28b-OMe ortho** (0.04 g, 0.12 mmol, 1.0 Äq.) wurde zu einer Suspension aus NaH (3.00 mg, 0.13 mmol, 1.1 Äq.) in abs. THF bei -20 °C gegeben. Anschließend wurde KO^tBu (katalytische Menge) zu dieser Suspension gegeben.

Ausbeute: Quantitativer Umsatz laut $^1\text{H-NMR}$.



$^1\text{H-NMR}$: (C_6D_6 , 400 MHz) δ [ppm]: 7.43 (dd, $^3J= 7.9$ Hz, 1.6 Hz, 1H, Ar-H), 7.25 (dd, $^3J= 8.1$ Hz, 1.1 Hz, 1H, Ar-H), 6.89 (td, $^3J= 7.7$ Hz, 1.3 Hz, 1H, Ar-H), 6.77–6.73 (m, 1H, Ar-H), 3.43 (s, 3H, CH_3), 2.27 (s, 3H, CH_3), 1.66 (s, 3H, CH_3), 1.28 (s, 3H, CH_3).

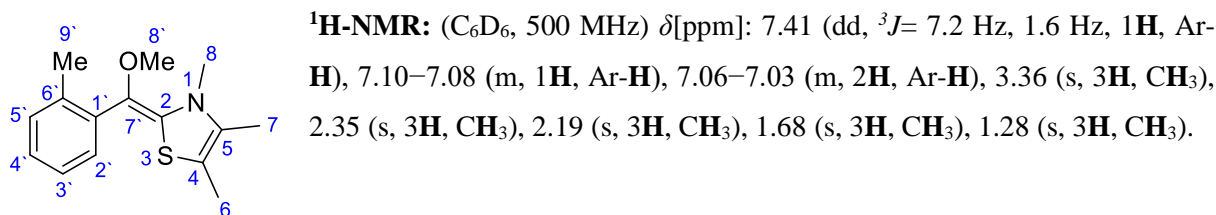
10.4.73: Darstellung von (*E*)- und (*Z*)-2-(Methoxy(2-methylphenyl)methylen)-3,4,5-trimethyl-2,3-dihydrothiazol **28d-OMe ortho**



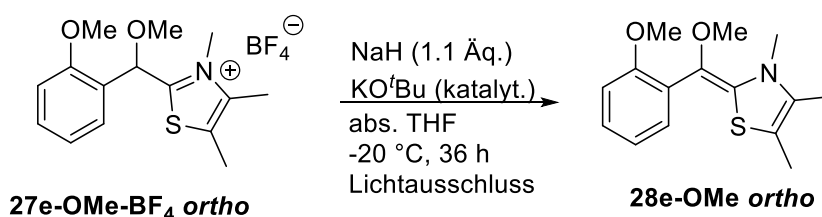
Für Verbindung **28d-OMe ortho** wurde die Allgemeine Arbeitsvorschrift **4** verwendet. **27d-OMe- BF_4 ortho** (0.01 g, 0.03 mmol, 1.0 Äq.) wurde zu einer Suspension aus NaH (2.00 mg, 0.03 mmol, 1.1 Äq.)

in abs. THF bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ gegeben. Anschließend wurde KO^tBu (katalytische Menge) zu eben genannter Suspension gegeben.

Ausbeute: Quantitativer Umsatz laut $^1\text{H-NMR}$.

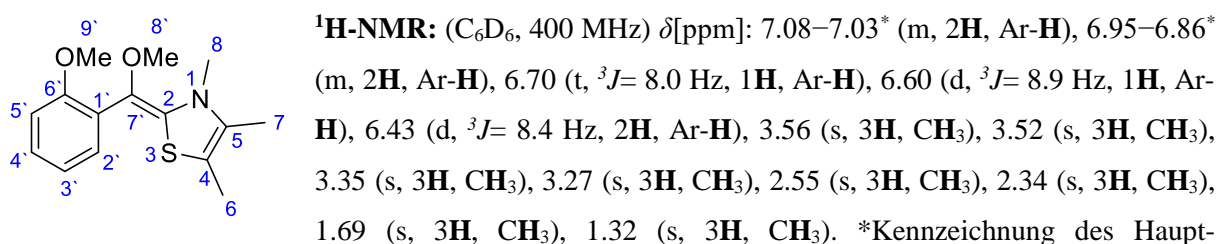


10.4.74: Darstellung von (*E*)- und (*Z*)-2-(Methoxy(2-methoxyphenyl)methylen)-3,4,5-trimethyl-2,3-dihydrothiazol 28e-OMe *ortho*



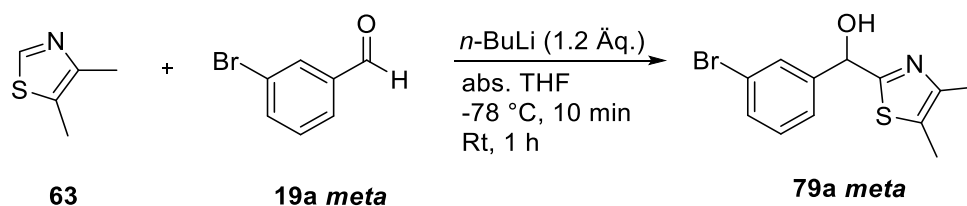
Es wurde die Allgemeine Arbeitsvorschrift **4** angewendet. **27e-OMe-BF₄ *ortho*** (0.04 g, 0.12 mmol, 1.0 Äq.) wurde zu einer Suspension aus NaH (3.00 mg, 0.13 mmol, 1.1 Äq.) in abs. THF bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ gegeben. Im Anschluss wurde diese Suspension mit KO^tBu (katalytische Menge) versetzt.

Ausbeute: Quantitativer Umsatz laut $^1\text{H-NMR}$.



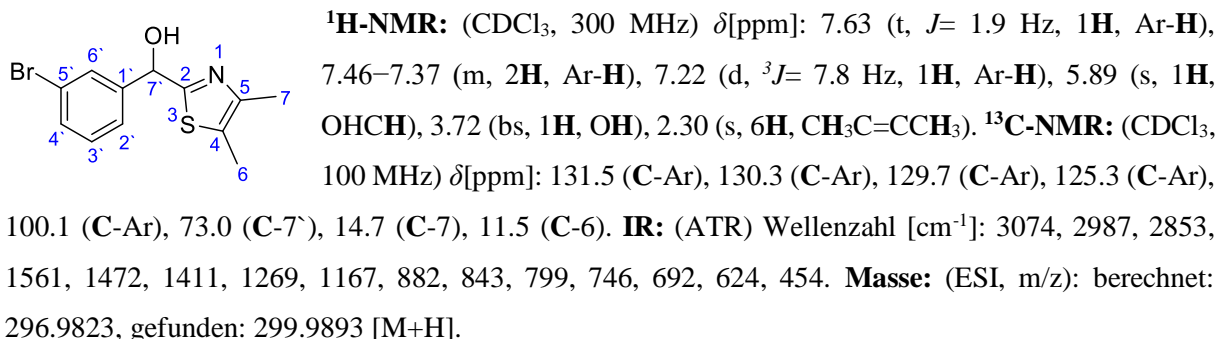
Stereoisomers

10.4.75: Darstellung von (3-Bromphenyl)-(4,5-dimethylthiazol-2-yl)-methanol 79a *meta*

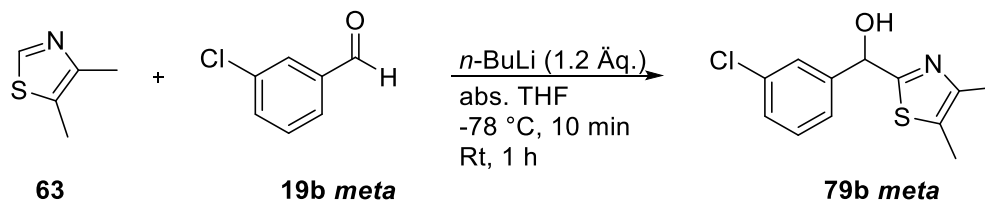


Diese Reaktion wurde nach der Allgemeinen Arbeitsvorschrift **1** durchgeführt. Hierzu wurde 4,5-Dimethylthiazol **63** (1.00 g, 0.94 mL, 8.84 mmol, 1.0 Äq.) mit *n*-BuLi (0.68 g, 10.6 mmol, 1.2 Äq., 1.6 M in Hexan) und *m*-Br-Benzaldehyd **19a meta** (1.94 g, 10.6 mmol, 1.2 Äq.) in abs. THF versetzt. Es wurde ein weißer Feststoff erhalten.

Ausbeute: Es wurden 2.17 g (7.28 mmol) des Produktes **79a meta** erhalten. Dies entspricht einer Ausbeute von 82% bezogen auf **63**.

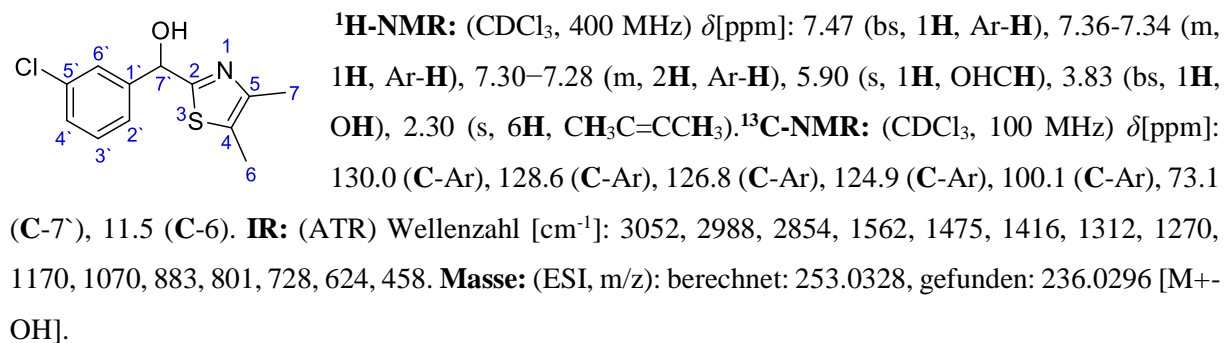


10.4.76: Darstellung von (3-Chlorphenyl)-(4,5-dimethylthiazol-2-yl)-methanol **79b meta**

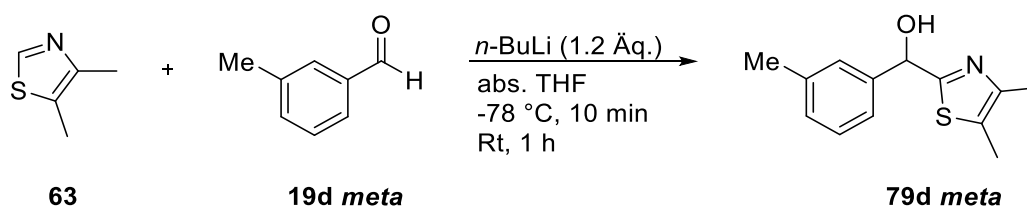


Die Reaktion wurde nach der Allgemeinen Arbeitsvorschrift **1** durchgeführt. Dafür wurde 4,5-Dimethylthiazol **63** (1.00 g, 0.94 mL, 8.84 mmol, 1.0 Äq.) mit *n*-BuLi (0.68 g, 10.6 mmol, 1.2 Äq., 1.6 M in Hexan) und *m*-Cl-Benzaldehyd **19b meta** (1.49 g, 8.84 mmol, 1.0 Äq.) in abs. THF versetzt. Es wurde ein leicht gelblicher Feststoff erhalten.

Ausbeute: Es wurden 2.10 g (8.28 mmol) von **79b meta** erhalten, welches einer Ausbeute von 94% bezogen auf **63** entspricht.



10.4.77: Darstellung von (3-Methylphenyl)-(4,5-dimethylthiazol-2-yl)-methanol **79d meta**

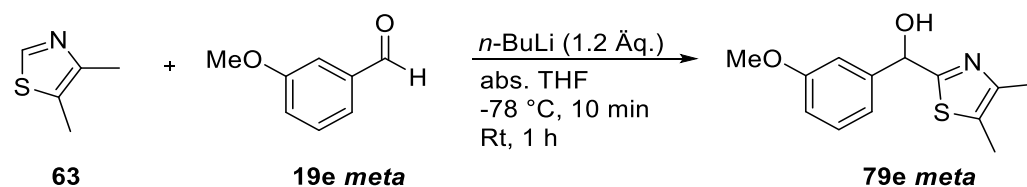


Es wurde für **79d meta** die Allgemeine Arbeitsvorschrift **1** verwendet. Dazu wurde 4,5-Dimethylthiazol **63** (1.00 g, 0.94 mL, 8:84 mmol, 1.0 Äq.) erstens mit *n*-BuLi (0.68 g, 10.6 mmol, 1.2 Äq., 1.6 M in Hexan) und zweitens mit *m*-Me-Benzaldehyd **19d meta** (1.27 g, 10.6 mmol, 1.2 Äq.) versetzt. Es wurde ein weißer Feststoff erhalten.

Ausbeute: Es wurden 1.49 g (6.39 mmol) von Verbindung **79d meta** erhalten. Dies entspricht einer Ausbeute von 72% bezogen auf **63**.

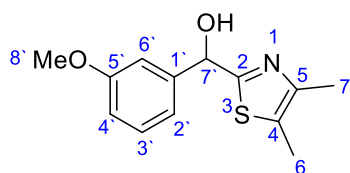
¹H-NMR: (TMS, 400 MHz) δ [ppm]: 7.21–7.17 (m, 3H, Ar-H), 7.05 (t, ³J = 4.7 Hz, 1H, Ar-H), 5.82 (s, 1H, OHCH), 2.28 (s, 3H, Ar-CH₃), 2.21 (s, 6H, CH₃C=CCH₃). **¹³C-NMR:** (CDCl₃, 150 MHz) δ [ppm]: 169.3 (C-2), 147.5 (C-5), 141.8 (C-4), 138.5 (C-Ar), 129.2 (C-Ar), 128.7 (C-Ar), 127.3 (C-Ar), 123.8 (C-Ar), 73.8 (C-7'), 21.6 (C-8'), 14.7 (C-7), 11.5 (C-6). **IR:** (ATR) Wellenzahl [cm⁻¹]: 3104, 2987, 2866, 1562, 1443, 1278, 1183, 1079, 890, 769, 722, 655, 630, 459, 436. **Masse:** (ESI, m/z): berechnet: 233.0874, gefunden: 234.0964 [M+H].

10.4.78: Darstellung von (3-Methoxyphenyl)-(4,5-dimethylthiazol-2-yl)-methanol **79e meta**



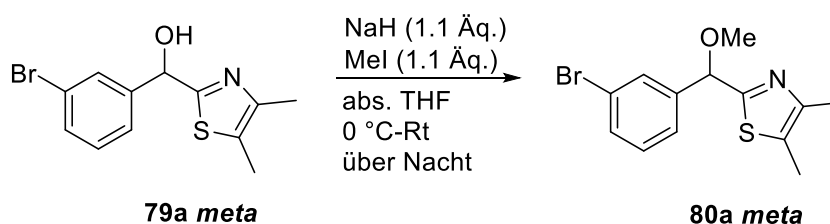
Die Reaktion wurde nach der Anleitung der Allgemeinen Arbeitsvorschrift **1** durchgeführt. Es wurde 4,5-Dimethylthiazol **63** (1.00 g, 0.94 mL, 8.84 mmol, 1.0 Äq.) mit *n*-BuLi (0.68 g, 10.6 mmol, 1.2 Äq., 1.6 M in Hexan) und *m*-OMe-Benzaldehyd **19e** (1.44 g, 10.6 mmol, 1.2 Äq.) versetzt. Es wurde ein beiger Feststoff erhalten.

Ausbeute: Es wurden 1.74 g (6.98 mmol) des Produktes **79e meta** erhalten. Das entspricht einer Ausbeute von 66% bezogen auf **63**.



¹H-NMR: (CDCl₃, 400 MHz) δ[ppm]: 7.29 (d, ³J= 8.2 Hz, 1H, Ar-H), 7.05–7.03 (m, 2H, Ar-H), 6.87–6.84 (m, 1H, Ar-H), 5.91 (s, 1H, OHCH), 3.80 (s, 3H, OCH₃), 2.29 (s, 6H, CH₃C=CCH₃). **¹³C-NMR:** (CDCl₃, 100 MHz) δ[ppm]: 129.8 (C-Ar), 118.9 (C-Ar), 114.2 (C-Ar), 111.9 (C-Ar), 73.7 (C-7'), 55.4 (C-8'), 14.7 (C-7), 11.5 (C-6). **IR:** (ATR) Wellenzahl [cm⁻¹]: 3132, 2963, 2835, 1606, 1487, 1445, 1324, 1257, 1186, 1075, 1038, 872, 770, 726, 454. **Masse:** (ESI, m/z): berechnet: 249.0823, gefunden: 232.0713 [M+OH].

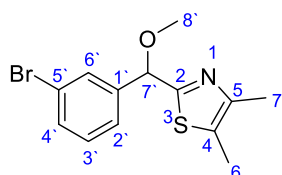
10.4.79: Darstellung von 2-((3-Bromphenyl)(methoxymethyl)-4,5-dimethylthiazol) **80a meta**



Es wurde die Allgemeine Arbeitsvorschrift **2** verwendet. Carbinol **79a meta** (1.00 g, 3.35 mmol, 1.0 Äq.) wurde zu einer Suspension aus NaH (0.08 g, 3.69 mmol, 1.1 Äq.) in abs. THF bei 0 °C getropft. Im Anschluss wurde MeI (0.52 g, 3.69 mmol, 1.1 Äq.) zur eben genannten Suspension per Spritze bei 0 °C gegeben.

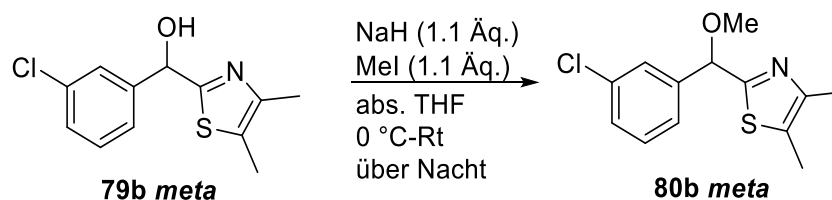
Es wurde eine braun viskose Flüssigkeit erhalten.

Ausbeute: Es wurden 0.85 g (2.72 mmol) des Produktes **80a meta** erhalten, welches einer Ausbeute von 81% entspricht (bezogen auf **79a meta**).



¹H-NMR: (CDCl₃, 400 MHz) δ[ppm]: 7.61 (m, 1H, Ar-H), 7.42–7.36 (m, 2H, Ar-H), 7.20 (t, ³J= 7.8 Hz, 1H, Ar-H), 5.45 (s, 1H, CH₃CH), 3.45 (s, 3H, OCH₃), 2.29 (s, 6H, CH₃C=CCH₃). **¹³C-NMR:** (CDCl₃, 100 MHz) δ[ppm]: 166.9 (C-2), 147.9 (C-5), 142.3 (C-4), 131.4 (C-Ar), 130.3 (C-Ar), 129.9 (C-Ar), 127.6 (C-Ar), 125.6 (C-Ar), 122.8 (C-Ar), , 82.4 (C-7'), 57.6 (C-8'), 14.7 (C-7), 11.5 (C-6), weitere Signale: 100.1. **Masse:** (ESI, m/z): berechnet: 310.9979, gefunden: 311.9995 [M+H].

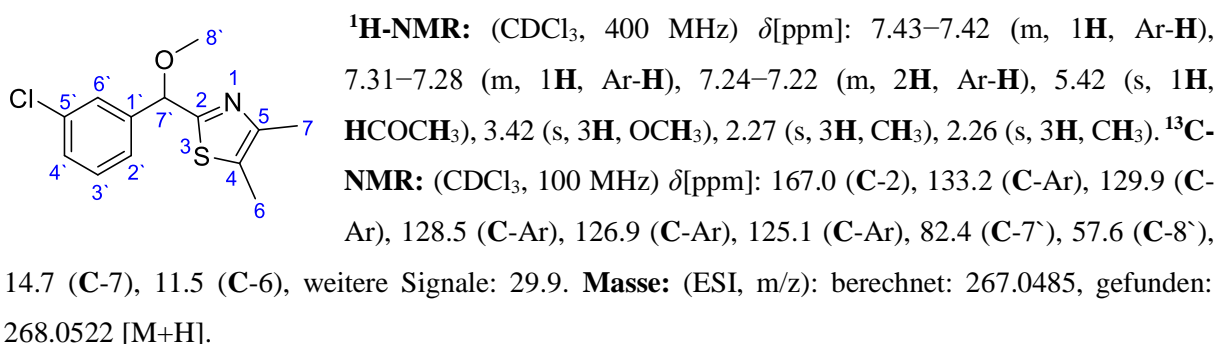
10.4.80: Darstellung von 2-((3-Chlorphenyl)(methoxy)methyl)-4,5-dimethylthiazol **80b meta**



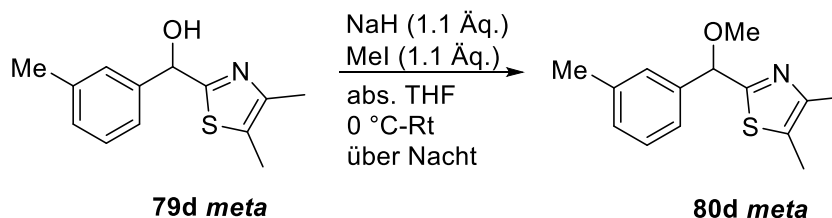
Für die Reaktion wurde die Allgemeine Arbeitsvorschrift **2** verwendet. Carbinol **79b meta** (0.50 g, 1.97 mmol, 1.0 Äq.) wurde zur Suspension aus NaH (0.05 g, 2.17 mmol, 1.1 Äq.) in abs. THF bei 0 °C gegeben. Daraufhin wurde MeI (0.31 g, 2.17 mmol, 1.1 Äq.) per Spritze und bei 0 °C zur Suspension getropft.

Es wurde eine braun viskose Flüssigkeit erhalten.

Ausbeute: Es wurden 0.41 g (1.53 mmol) des Produktes **80b meta** isoliert. Das entspricht einer Ausbeute von 79% bezogen auf **79b meta**.



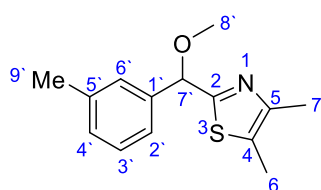
10.4.81: Darstellung von 2-((3-Methylphenyl)(methoxy)methyl)-4,5-dimethylthiazol **80d meta**



Die Allgemeine Arbeitsvorschrift **2** wurde angewendet. Carbinol **79d meta** (0.70 g, 3.00 mmol, 1.0 Äq.) wurde zur Suspension aus NaH (0.08 g, 3.30 mmol, 1.1 Äq.) in abs. THF bei 0 °C getropft. Im Anschluss wurde MeI (0.47 g, 3.30 mmol, 1.1 Äq.) per Spritze bei 0 °C zur Suspension gegeben.

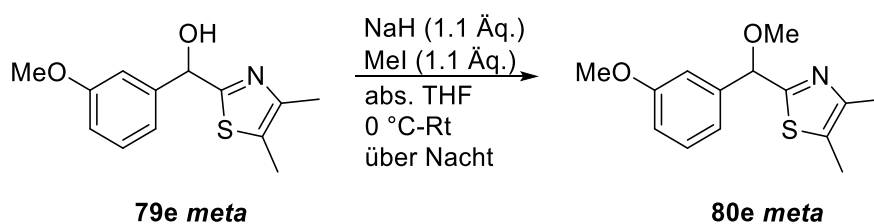
Es wurde eine braun viskose Flüssigkeit erhalten.

Ausbeute: Es wurden 0.72 g (2.91 mmol) von **80d meta** erhalten, welches einer Ausbeute von 97% entspricht (bezogen auf **79d meta**).



¹H-NMR: (CDCl₃, 300 MHz) δ[ppm]: 7.27–7.23 (m, CHCl₃ unter dem Signal, 3H, Ar-H), 7.12–7.09 (m, 1H, Ar-H), 5.44 (s, 1H, CH₃OCH), 3.44 (s, 3H, Ar-CH₃), 2.34 (s, 3H, OCH₃), 2.29 (s, 6H, CH₃C=CCH₃). **¹³C-NMR:** (CDCl₃, 150 MHz) δ[ppm]: 167.8 (C-2), 147.7 (C-5), 139.9 (C-4), 138.4 (C-Ar), 129.1 (C-Ar), 128.6 (C-Ar), 127.6 (C-Ar), 123.9 (C-Ar), 83.2 (C-7'), 57.5 (C-8'), 21.6 (C-9'), 14.8 (C-7), 11.5 (C-6), weitere Signale: 29.8. **Masse:** (ESI, m/z): berechnet: 247.1031, gefunden: 248.1099 [M+H].

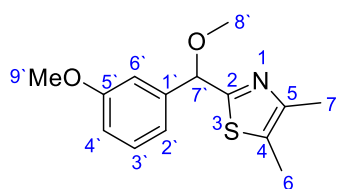
10.4.82: Darstellung von 2-((3-Methoxyphenyl)(methoxy)methyl)-4,5-dimethylthiazol **80e meta**



Für die Umsetzung wurde die Allgemeine Arbeitsvorschrift **2** angewendet. Carbinol **79e meta** (0.70 g, 2.81 mmol, 1.0 Äq.) wurde bei 0 °C zu einer Suspension aus NaH (0.07 g, 3.09 mmol, 1.1 Äq.) in abs. THF gegeben. Anschließend wurde MeI (0.44 g, 3.09 mmol, 1.1 Äq.) per Spritze zur eben genannten Suspension bei 0 °C getropft.

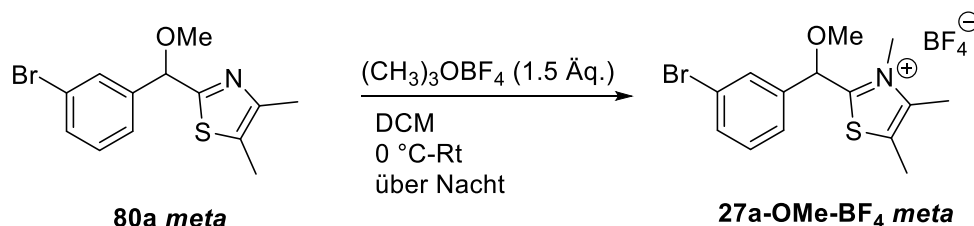
Es wurde eine braun viskose Flüssigkeit erhalten.

Ausbeute: Es wurden 0.68 g (2.58 mmol) des Produktes **80e meta** isoliert. Dies entspricht einer Ausbeute von 92% bezogen auf **79e meta**.



¹H-NMR: (CDCl₃, 400 MHz) δ[ppm]: 7.25 (t, ³J= 7.9 Hz, 1H, Ar-H), 7.04 (d, ³J= 7.5 Hz, 2H, Ar-H), 6.83 (ddd, ³J= 8.3 Hz, 2.5 Hz, 1.1 Hz, 1H, Ar-H), 5.46 (s, 1H, CH₃OCH), 3.79 (s, 3H, Ar-OCH₃), 3.44 (s, 3H, OCH₃), 2.29 (s, 6H, CH₃C=CCH₃). **¹³C-NMR:** (CDCl₃, 100 MHz) δ[ppm]: 167.6 (C-2), 159.9 (C-5), 147.7 (C-4), 141.5 (C-Ar), 129.7 (C-Ar), 119.2 (C-Ar), 114.0 (C-Ar), 112.1 (C-Ar), 82.9 (C-7'), 57.5 (C-8'), 55.3 (C-9'), 14.7 (C-7), 11.4 (C-6). **Masse:** (ESI, m/z): berechnet: 263.0980, gefunden: 264.1049 [M+H].

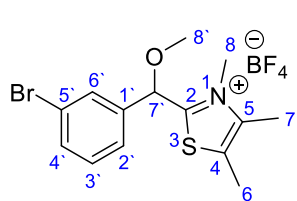
10.4.83: Darstellung von 2-(3-Bromphenyl)(methoxy)methyl)-3,4,5-trimethylthiazolium Tetrafluoroborat 27a-OMe-BF₄ meta



Für diese Reaktion wurde die Allgemeine Arbeitsvorschrift **3** benutzt. Thiazol **80a meta** (0.40 g, 1.28 mmol, 1.0 Äq.) wurde in DCM gelöst und auf 0 °C gekühlt. Im Anschluss wurde diese Lösung mit Meerweinsalz (0.38 g, 2.56 mmol, 2.0 Äq.) versetzt.

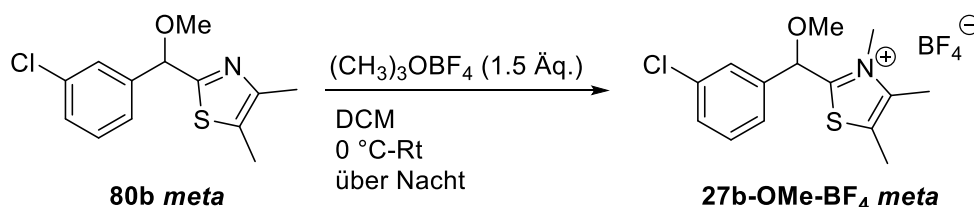
Es wurde eine braune viskose Flüssigkeit erhalten.

Ausbeute: Es wurden 0.25 g (0.62 mmol) von **27a-OMe-BF₄ meta** erhalten. Das entspricht einer Ausbeute bezogen auf **80e meta** von 48%.



¹H-NMR: (CDCl₃, 400 MHz) δ[ppm]: 7.61–7.51 (m, 3H, Ar-H), 7.36 (t, ³J= 7.8 Hz, 1H, Ar-H), 5.96 (s, 1H, HCOCH₃), 3.90 (s, 3H, OCH₃), 3.51 (s, 3H, NCH₃), 2.47 (s, 3H, CH₃C=CCH₃), 2.43 (s, 3H, CH₃C=CCH₃). **¹³C-NMR:** (CDCl₃, 125 MHz) δ[ppm]: 136.6 (C-Ar), 133.8 (C-Ar), 131.3 (C-Ar), 130.7 (C-Ar), 127.8 (C-Ar), 99.7 (C-Ar), 77.9 (C-7'), 58.2 (C-8'), 38.6 (C-8), 12.5 (C-7), 12.3 (C-6). **Masse:** (ESI, m/z): berechnet: 413.0243, gefunden: 326.0206 [C₁₄H₁₇BrNOS⁺].

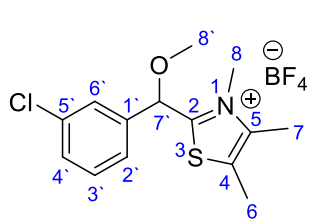
10.4.84: Darstellung von 2-(3-Chlorphenyl)(methoxy)methyl)-3,4,5-trimethylthiazolium Tetrafluoroborat 27b-OMe-BF₄ meta



Diese Reaktion wurde nach der Allgemeinen Arbeitsvorschrift **3** durchgeführt. Thiazol **80b meta** (0.20 g, 0.75 mmol, 1.0 Äq.) wurde in DCM gelöst und auf 0 °C gekühlt. Zu dieser Lösung wurde Meerweinsalz (0.17 g, 1.12 mmol, 1.5 Äq.) gegeben.

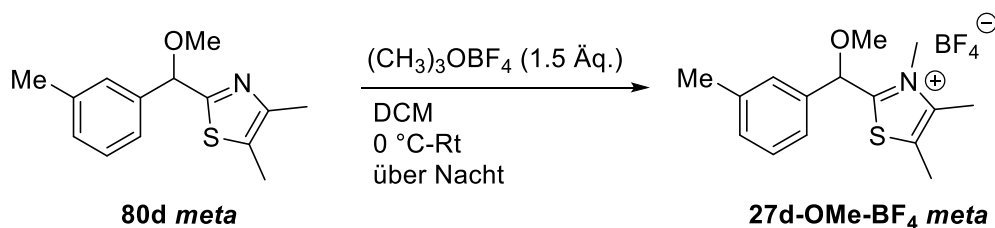
Es wurde eine braune viskose Flüssigkeit erhalten.

Ausbeute: Es wurden 0.16 g (0.42 mmol) der Verbindung **27b-OMe-BF₄ meta** erhalten, welches einer Ausbeute von 57% entspricht (bezogen auf **80b meta**).



¹H-NMR: (CDCl₃, 300 MHz) δ[ppm]: 7.46–7.42 (m, **4H**, Ar-**H**), 5.98 (s, **1H**, HCOCH₃), 3.91 (s, **3H**, OCH₃), 3.51 (s, **3H**, NCH₃), 2.47 (s, **3H**, CH₃C=CCH₃), 2.43 (s, **3H**, CH₃C=CCH₃). **¹³C-NMR:** (CDCl₃, 125 MHz) δ[ppm]: 136.4 (C-4), 131.1 (C-Ar), 130.9 (C-Ar), 127.9 (C-Ar), 127.3 (C-Ar), 99.7 (C-Ar), 96.6 (C-Ar), 78.0 (C-7'), 58.2 (C-8'), 38.7 (C-8), 12.5 (C-7), 12.3 (C-6). **Masse:** (ESI, m/z): berechnet: 369.0749, gefunden: 282.0718 [C₁₄H₁₇ClNOS⁺].

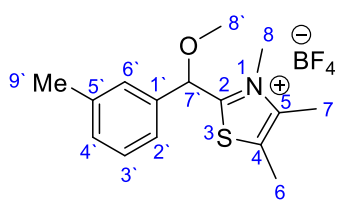
10.4.85: Darstellung von 2-(3-Methylphenyl)(methoxy)methyl-3,4,5-trimethylthiazolium Tetrafluoroborat **27d-OMe-BF₄ meta**



Es wurde die Allgemeine Arbeitsvorschrift **3** verwendet. Thiazol **80d meta** (0.10 g, 0.40 mmol, 1.0 Äq.) wurde in DCM gelöst und auf 0 °C gekühlt. Daraufhin wurde Meerweinslz (0.09 g, 0.061 mmol, 1.5 Äq.) zur Lösung gegeben.

Es wurde eine braun viskose Flüssigkeit erhalten.

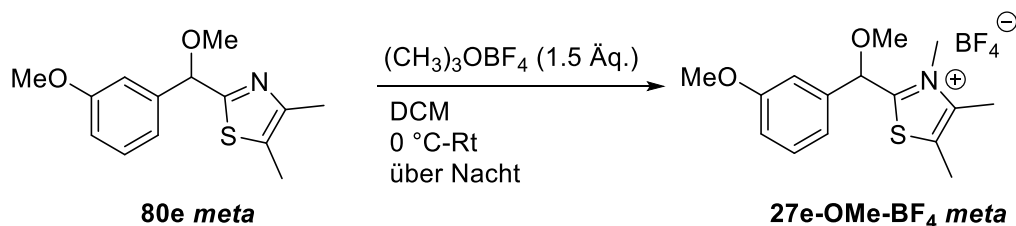
Ausbeute: Es wurden 0.13 g (0.37 mmol) des Produktes **27d-OMe-BF₄ meta** erhalten. Das entspricht einer Ausbeute bezogen auf **80d meta** von 92%.



¹H-NMR: (CDCl₃, 400 MHz) δ[ppm]: 7.36–7.32 (m, **1H**, Ar-**H**), 7.27–7.23 (m, vom CHCl₃-Signal überlagert, **3H**, Ar-**H**), 5.88 (s, **1H**, HCOCH₃), 3.85 (s, **3H**, CH₃-Ar), 3.48 (s, **3H**, OCH₃), 2.46 (s, **3H**, NCH₃), 2.41 (s, **3H**, CH₃C=CCH₃), 2.38 (s, **3H**, CH₃C=CCH₃). **¹³C-NMR:** (CDCl₃, 100 MHz) δ[ppm]: 134.2 (C-Ar), 131.4 (C-Ar), 129.6

(C-Ar), 128.9 (C-Ar), 125.5 (C-Ar), 79.0 (C-7'), 57.9 (C-8'), 38.5 (C-8), 12.4 (C-7), 12.2 (C-6). **Masse:** (ESI, m/z): berechnet: 349.1295, gefunden: 262.1271 [C₁₅H₂₀NOS⁺].

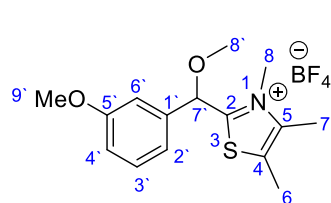
10.4.86: Darstellung von 2-(3-Methoxyphenyl)(methoxy)methyl)-3,4,5-trimethylthiazolium Tetrafluoroborat **27e-OMe-BF₄ meta**



Die Allgemeine Arbeitsvorschrift **3** wurde für diese Reaktion angewandt. Thiazol **80e meta** (0.30 g, 1.14 mmol, 1.0 Äq.) wurde in DCM gelöst und auf 0 °C gekühlt. Im Anschluss wurde zu dieser Lösung Meerweinsalz (0.25 g, 1.71 mmol, 1.5 Äq.) gegeben.

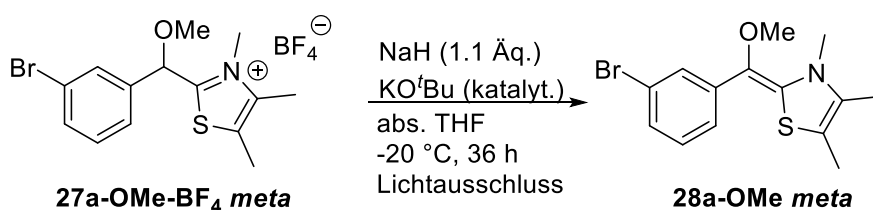
Es wurde eine braun viskose Flüssigkeit erhalten.

Ausbeute: Es wurden 0.25 g (0.69 mmol) von **27e-OMe-BF₄ meta** isoliert. Dies entspricht einer Ausbeute von 60% bezogen auf **80e meta**.



¹H-NMR: (CDCl₃, 400 MHz) δ[ppm]: 7.37 (t, ³J= 7.9 Hz, 1H, Ar-H), 7.05–7.03 (m, 2H, Ar-H), 7.00–6.97 (m, 1H, Ar-H), 5.91 (s, 1H, HCOCH₃), 3.88 (s, 3H, Ar-OCH₃), 3.83 (s, 3H, OCH₃), 3.49 (s, 3H, NCH₃), 2.45 (s, 3H, CH₃C=CCH₃), 2.41 (s, 3H, CH₃C=CCH₃). **¹³C-NMR:** (CDCl₃, 125 MHz) δ[ppm]: 172.5 (C-2), 160.6 (C-5), 135.7 (C-4), 130.8 (C-Ar), 130.7 (C-Ar), 120.4 (C-Ar), 116.3 (C-Ar), 113.8 (C-Ar), 99.7 (C-Ar), 78.7 (C-7'), 57.9 (C-8'), 55.7 (C-9'), 38.5 (C-8), 12.4 (C-7), 12.2 (C-6). **Masse:** (ESI, m/z): berechnet: 365.1244, gefunden: 278.1212 [C₁₅H₂₀NO₂S⁺].

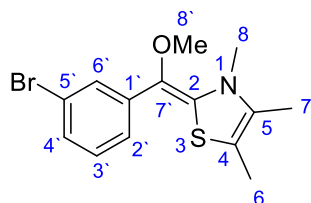
10.4.87: Darstellung von (E)- und (Z)-2-(Methoxy(3-bromphenyl)methylen)-3,4,5-trimethyl-2,3-dihydrothiazol **28a-OMe meta**



Es wurde die Allgemeine Arbeitsvorschrift **4** angewendet. **27a-OMe-BF₄ meta** (0.05 g, 0.12 mmol, 1.0 Äq.) wurde zu einer Suspension aus NaH (3.00 mg, 0.13 mmol, 1.1 Äq.) in abs. THF bei –20 °C gegeben. Im Anschluss wurde KO^tBu (katalytische Menge) zur eben genannten Suspension gegeben.

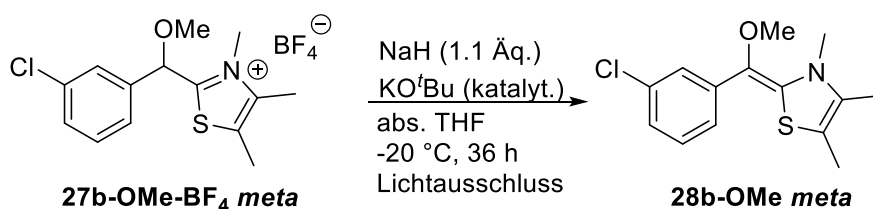
Ausbeute: Quantitativer Umsatz laut ¹H-NMR.

¹H-NMR: (C₆D₆, 400 MHz) δ[ppm]: 7.16–7.08 (m, 2H, Ar-H), 6.92 (t, ³J= 7.9 Hz, 1H, Ar-H), 6.82 (t, ³J= 7.9 Hz, 1H, Ar-H), 3.41 (s, 3H, CH₃), 2.33 (s, 3H, CH₃), 1.61 (s, 3H, CH₃), 1.52 (s, 3H, CH₃), 1.21 (s, 3H, CH₃).



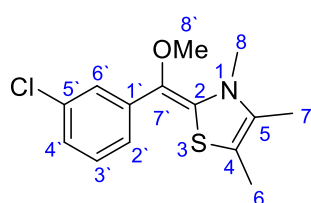
1.24* (s, 2H), 2.91* (s, 2H), 3.21* (s, 2H). *Kennzeichnung des Neben-Stereoisomers

10.4.88: Darstellung von (*E*)- und (*Z*)-2-(Methoxy(3-chlorphenyl)methylen)-3,4,5-trimethyl-2,3-dihydrothiazol 28b-OMe *meta*



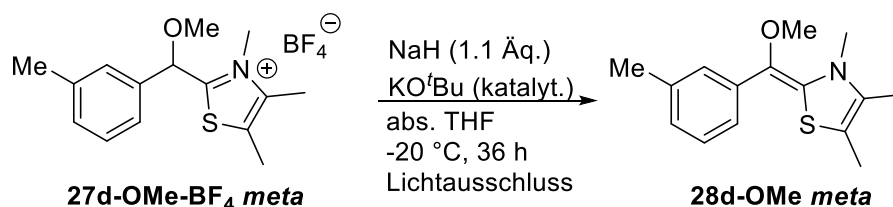
Für diese Reaktion wurde die Allgemeine Arbeitsvorschrift 4 angewendet. **27b-OMe-BF₄ *meta*** (0.04 g, 0.12 mmol, 1.0 Äq.) wurde zu einer Suspension aus NaH (3.00 mg, 0.13 mmol, 1.1 Äq.) in abs. THF bei –20 °C gegeben. Anschließend wurde KO^tBu (katalytische Menge) zu dieser Suspension gegeben.

Ausbeute: Quantitativer Umsatz laut ¹H-NMR.



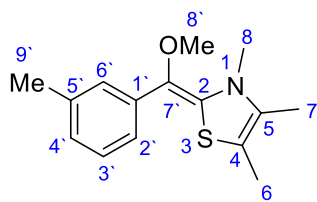
¹H-NMR: (C₆D₆, 400 MHz) δ[ppm]: 7.13 (dt, ³J= 7.6 Hz, 1.5 Hz, 1H, Ar-H), 7.02–6.97 (m, 1H, Ar-H), 6.94–6.88 (m, 2H, Ar-H), 3.42 (s, 3H, CH₃), 2.34 (s, 3H, CH₃), 1.62 (s, 3H, CH₃), 1.23 (s, 3H, CH₃).

10.4.89: Darstellung von (*E*)- und (*Z*)-2-(Methoxy(3-methylphenyl)methylen)-3,4,5-trimethyl-2,3-dihydrothiazol 28d-OMe *meta*



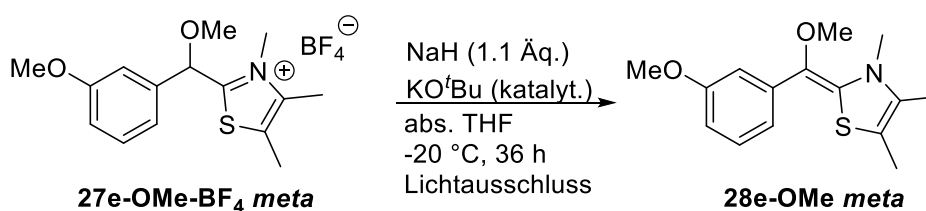
Die Allgemeine Arbeitsvorschrift 4 wurde für diese Reaktion benutzt. **27d-OMe-BF₄ *meta*** (0.01 g, 0.03 mmol, 1.0 Äq.) wurde zu einer Suspension aus NaH (2.00 mg, 0.03 mmol, 1.1 Äq.) in abs. THF bei –20 °C gegeben. Anschließend wurde KO^tBu (katalytische Menge) zu eben genannter Suspension gegeben.

Ausbeute: Quantitativer Umsatz laut ¹H-NMR.



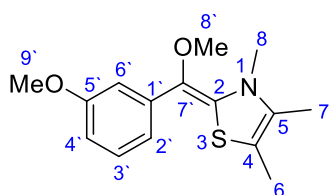
¹H-NMR: (C₆D₆, 500 MHz) δ[ppm]: 7.69–7.67* (m, 1H, Ar-H), 7.31–7.30* (m, 2H, Ar-H), 7.28–7.24 (m, 1H, Ar-H), 7.11 (t, ³J= 7.5 Hz, 1H, Ar-H), 6.89 (d, ³J= 8.4 Hz, 1H, Ar-H), 6.86* (t, ³J= 8.9 Hz, 1H, Ar-H), 3.54* (s, 3H, CH₃), 3.38 (s, 3H, CH₃), 3.02 (s, 3H, CH₃), 2.47* (s, 3H, CH₃), 2.24 (s, 3H, CH₃), 2.18* (s, 3H, CH₃), 1.67* (s, 3H, CH₃), 1.58 (s, 3H, CH₃), 1.31* (s, 3H+ 3H*, CH₃+ CH₃*). *Kennzeichnung des Haupt-Stereoisomers

10.4.90: Darstellung von (*E*)- und (*Z*)-2-(Methoxy(3-methoxyphenyl)methylen)-3,4,5-trimethyl-2,3-dihydrothiazol 28e-OMe *meta*



Verbindung **28e-OMe meta** wurde mit Hilfe der Allgemeinen Arbeitsvorschrift **4** durchgeführt. **27e-OMe-BF₄ meta** (0.04 g, 0.12 mmol, 1.0 Äq.) wurde zu einer Suspension aus NaH (3.00 mg, 0.13 mmol, 1.1 Äq.) in abs. THF bei –20 °C gegeben. Im Anschluss wurde diese Suspension mit KO^tBu (katalytische Menge) versetzt.

Ausbeute: Quantitativer Umsatz laut ¹H-NMR.



¹H-NMR: (C₆D₆, 500 MHz) δ[ppm]: 7.44–7.42 (m, 1H, Ar-H), 7.19 (t, *J*= 8.3 Hz, 1H, Ar-H), 7.11–7.08* (m, 3H, Ar-H), 7.06–7.03* (m, 1H, Ar-H), 6.63–6.59 (m, 2H, Ar-H), 3.48* (s, 3H, CH₃), 3.38 (s, 3H, CH₃), 3.33* (s, 3H, CH₃), 3.31 (s, 3H, CH₃), 2.94 (s, 3H, CH₃), 2.43* (s, 3H, CH₃), 1.60* (s, 3H, CH₃), 1.51 (s, 3H, CH₃), 1.24* (s, 3H+ 3H*, CH₃+ CH₃*).

*Kennzeichnung des Haupt-Stereoisomers

10.5: Experimentalteil der zeitaufgelösten ESR-und NMR-Studien

10.5.1: Zeitaufgelöste ESR-Studien

10.5.1.1: Allgemeine Arbeitsvorschrift der zeitaufgelösten ESR-Studien 5

Durchführung:

Die verwendeten Aldehyde (Benzaldehyd **19** und deuterierter Benzaldehyd-*d1*) wurden vor Gebrauch frisch destilliert und vom Sauerstoff befreit (3x freeze-pump-thaw-Methode).

Die Reaktion wurde unter Schlenkbedingungen und unter Lichtausschluss in einem Schlenkrohr durchgeführt, welches mit Alufolie umwickelt war. Zunächst wurden das LM (absolutes LM, 3 mL) und der Präkatalysator 3,4,5-Trimethylthiazolium Iodid **25** (0.12-1.2 mmol, 0.1-1.0 Äq.) vorgelegt und entgast (3x freeze-pump-thaw), anschließend wurde KOH (0.12-1.2 mmol, 0.1-1.0 Äq.) hinzugegeben und die Lösung wurde erneut vom Sauerstoff befreit (1x freeze-pump-thaw). Nachdem die Reaktionslösung auf Raumtemperatur erwärmt war, wurde sie 10 min bei Raumtemperatur gerührt. Im Anschluss wurde der Aldehyd (0.1-0.4 M bezogen auf die Reaktionslösung) per Spritze dazugegeben. Daraufhin wurden 0.3 mL der Reaktionslösung per Spritze entnommen und in ein ESR-Röhrchen, welches mit einem Septum verschlossen war und zuvor mit Stickstoff befüllt wurde, gegeben. Die restliche Reaktionslösung, welche sich noch im Schlenkrohr befand, wurde für weitere drei Stunden bei Raumtemperatur gerührt.

ESR-Messung:

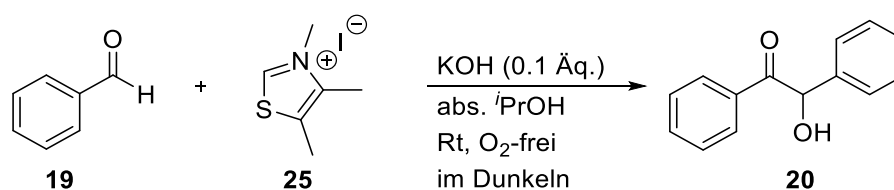
Es wurde eine ESR-Messung durchgeführt, hierfür wurde die Probe ca. drei Stunden ESR-spektroskopisch verfolgt. Das erste ESR-Signal wurde ungefähr nach 10 Minuten, je nachdem wie lange die ESR-Spektrometereinstellung dauerte, aufgenommen.

NMR-Messung:

Nach drei Stunden wurde aus der restlichen Reaktionslösung im Schlenkrohr eine NMR-Probe entnommen (1 mL). Das Lösungsmittel wurde hierfür im Vakuum entfernt und der Rückstand wurde in CDCl₃ aufgenommen. Es wurde ein ¹H-NMR-Spektrum aufgenommen.

10.5.2: ESR-Kinetik der Benzoinkondensation ohne deuterierte Verbindungen

10.5.2.1: ESR-Kinetik: Benzoinkondensation mit PhCHO (0.4 M) in ⁱPrOH



Die Reaktion wurde nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift **5** durchgeführt. Es wurde PhCHO **19** (122 μ L, 1.20 mmol, 1.0 Äq.) zur Reaktionslösung dazugegeben. Die Reaktionslösung bestand aus abs. ⁱPrOH (3 mL), 3,4,5-Trimethylthiazolium Iodid **25** (30.6 mg, 0.12 mmol, 0.1 Äq.) und KOH (7 mg, 0.12 mmol, 0.1 Äq.)

Tabelle 36: ESR-Daten der Benzoinkondensation mit PhCHO **19** (0.4 M) und 3,4,5-Trimethylthiazolium Iodid **25** (0.1 Äq.) und KOH (0.1 Äq.) in ⁱPrOH mit den ESR-Parametern: centre field: G; sweep width G; t_{const} 10.24 ms; sweeptime 41.94 s; microwave power mW.

Durchgang 1			Durchgang 2			Durchgang 3		
Zeit [min]	ESR-Signal (Max)	korr. ESR-Signal ^a	Zeit [min]	ESR-Signal (Max)	korr. ESR-Signal ^a	Zeit [min]	ESR-Signal (Max)	korr. ESR-Signal ^a
0	0	0	0	0	0	0	0	0
28	2.63	2.62	30	2.51	2.51	10	1.23	0.61
59	1.95	1.95	75	1.12	1.11	42	3.75	1.88
86	1.36	1.36	99	1.67	1.67	78	2.71	1.36
121	1.02	1.01	128	1.47	1.47	106	2.65	1.36
151	1.09	1.09	160	0.96	0.96	137	2.36	1.18
182	1.02	1.02	190	1.13	1.13	166	2.26	1.13
-	-	-	-	-	-	209	2.16	1.08

^a referenziert auf 2.63 mW

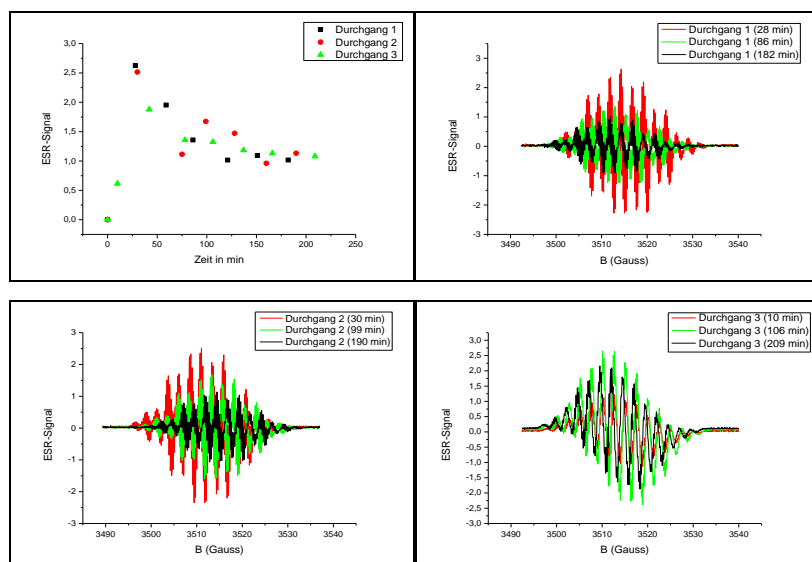
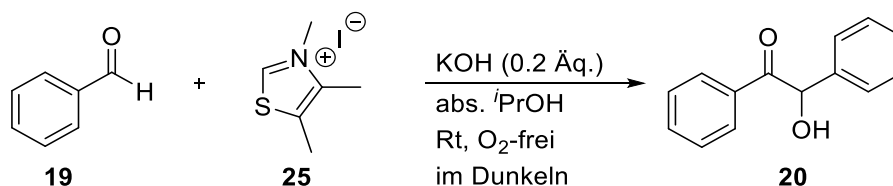


Abb. 110: Links oben: Verlauf der ESR-Signale der Reaktion aus PhCHO **19** (0.4 M), 3,4,5-Trimethylthiazolium Iodid **25** (0.1 Äq.) und KOH (0.1 eq) in abs. ⁱPrOH (3 unabhängig voneinander durchgeführte Reaktionen); Rechts oben, links unten und rechts unten: Überlagerte ESR-Signale der 3 unabhängig voneinander durchgeführten Reaktionen; ESR-Signale wurden zu verschiedenen Zeiten aufgenommen (Durchgang 1-3).

10.5.2.2: ESR-Kinetik: Benzoinkondensation mit PhCHO (0.2 M) in ⁱPrOH



Die Reaktion wurde nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift **5**. durchgeführt. Es wurden abs. ⁱPrOH (3 mL), Benzaldehyd **19** (62 µL, 0.6 mmol, 1.0 Äq.), 3,4,5-Trimethylthiazolium Iodid **25** (30.6 mg, 0.12 mmol, 0.2 Äq.) und KOH (7.00 mg, 0.12 mmol, 0.2 Äq.) eingesetzt.

Tabelle 37: ESR-Daten der Benzoinkondensation mit PhCHO **19** (0.2 M) und 3,4,5-Trimethylthiazolium Iodid **25** (0.2 Äq.) und KOH (0.2 Äq.) in *i*PrOH mit den ESR-Parametern: centre field: G; sweep width G; t_{const} 10.24 ms; sweeptime 41.94 s; microwave power mW.

Durchgang 1			Durchgang 2			Durchgang 3		
Zeit [min]	ESR-Signal (Max)	korr. ESR-Signal ^a	Zeit [min]	ESR-Signal (Max)	korr. ESR-Signal ^a	Zeit [min]	ESR-Signal (Max)	korr. ESR-Signal ^a
0	0	0	0	0	0	0	0	0
12	4.83	4.82	43	1.47	1.47	8	5.84	5.84
53	2.51	2.51	103	1.75	1.75	59	1.73	1.73
91	1.93	1.93	123	1.88	1.88	82	1.71	1.71
122	1.72	1.72	181	1.69	1.69	112	1.54	1.54
151	1.65	1.64	216	1.73	1.73	144	1.29	1.29
182	1.55	1.55	-	-	-	172	0.97	0.97
225	1.52	1.51	-	-	-	202	0.79	0.79

^a referenziert auf 2.63 mW

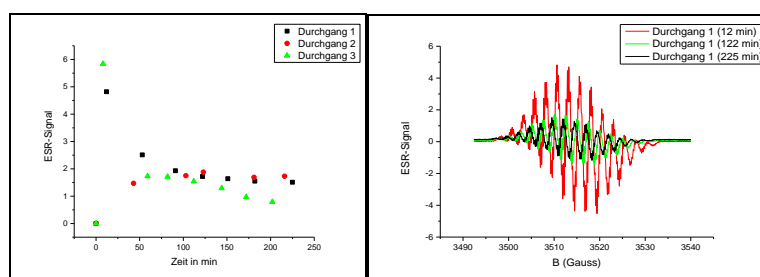
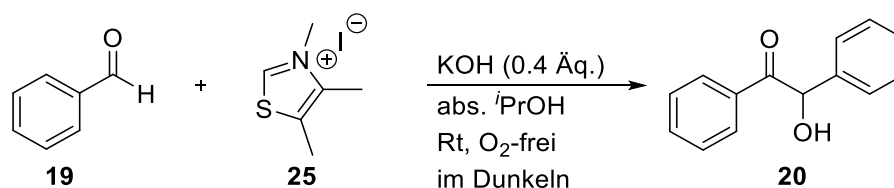


Abb. 111: Links oben: Verlauf der ESR-Signale der Reaktion aus PhCHO **19** (0.2 M), 3,4,5-Trimethylthiazolium Iodid **25** (0.2 Äq.) und KOH (0.2 eq) in abs. *i*PrOH (3 unabhängig voneinander durchgeführte Reaktionen); Rechts oben, links unten und rechts unten: Überlagerte ESR-Signale der 3 unabhängig voneinander durchgeführten Reaktionen; ESR-Signale wurden zu verschiedenen Zeiten aufgenommen (Durchgang 1-3).

10.5.2.3: ESR-Kinetik: Benzoinkondensation mit PhCHO (0.1 M) in *i*PrOH



Für diese Reaktion wurde die allgemeine Arbeitsvorschrift **5** verwendet. Es wurde Benzaldehyd **19** (31 μ L, 0.3 mmol, 1.0 Äq.) zur Reaktionslösung gegeben. Die Lösung setzte sich aus abs. *i*PrOH (3 mL),

3,4,5-Trimethylthiazolium Iodid **25** (30.6 mg, 0.12 mmol, 0.4 Äq.) und KOH (7.00 mg, 0.12 mmol, 0.4 Äq.) zusammen.

Tabelle 38: ESR-Daten der Benzoinkondensation mit PhCHO **19** (0.1 M) und 3,4,5-Trimethylthiazolium Iodid **25** (0.4 Äq.) und KOH (0.4 Äq.) in *i*-PrOH mit den ESR-Parametern: centre field: G; sweep width G; $t_{\text{const.}}$ 10.24 ms; sweeptime 41.94 s; microwave power mW.

Durchgang 1			Durchgang 2			Durchgang 3		
Zeit [min]	ESR-Signal (Max)	korr. ESR-Signal ^a	Zeit [min]	ESR-Signal (Max)	korr. ESR-Signal ^a	Zeit [min]	ESR-Signal (Max)	korr. ESR-Signal ^a
0	0	0	0	0	0	0	0	0
13	1.48	1.48	12	2.61	2.61	8	6.97	6.97
36	1.24	1.23	52	1.66	1.65	48	2.13	2.13
85	1.12	1.12	79	1.67	1.67	68	2.14	2.14
112	1.04	1.04	114	1.30	1.30	98	1.98	1.98
149	1.07	1.07	144	1.21	1.21	128	2.13	2.13
-	-	-	176	1.08	1.08	158	1.49	1.49
-	-	-	-	-	-	188	1.33	1.33
						218	1.02	1.02

^a referenziert auf 2.63 mW

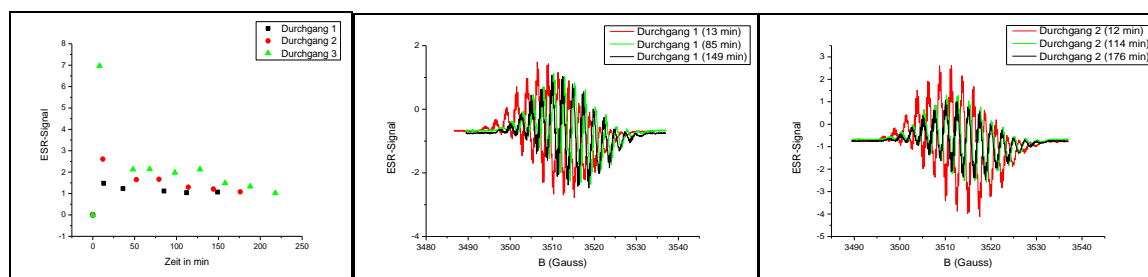
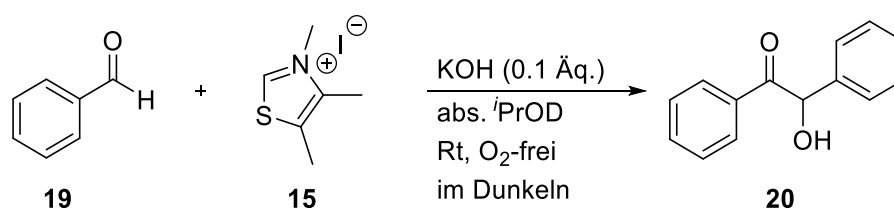


Abb. 112: Links oben: Verlauf der ESR-Signale der Reaktion aus PhCHO **19** (0.1 M), 3,4,5-Trimethylthiazolium Iodid **25** (0.4 Äq.) und KOH (0.4 eq) in abs. *i*-PrOH (3 unabhängig voneinander durchgeführte Reaktionen); Rechts oben, links unten und rechts unten: Überlagerte ESR-Signale der 3 unabhängig voneinander durchgeführten Reaktionen; ESR-Signale wurden zu verschiedenen Zeiten aufgenommen (Durchgang 1-3).

10.5.3: ESR-Kinetik der Benzoinkondensation in deuteriertem Lösungsmittel

10.5.3.1: ESR-Kinetik: Benzoinkondensation mit PhCHO (0.4 M) in *i*PrOD-*d*8



Es wurde für diese Reaktion die allgemeine Arbeitsvorschrift **5** angewendet. Benzaldehyd **19** (122 μ L, 1.20 mmol, 1.0 Äq.) wurde zu einer Lösung aus 3,4,5-Trimethylthiazolium Iodid **25** (30.6 mg, 0.12 mmol, 0.1 Äq.) und KOH (7.00 mg, 0.12 mmol, 0.1 Äq.) in abs. *i*PrOD-*d*8 (3 mL) gegeben.

Tabelle 39: ESR-Daten der Benzoinkondensation mit PhCHO **19** (0.4 M) und 3,4,5-Trimethylthiazolium Iodid **25** (0.1 Äq.) und KOH (0.1 Äq.) in *i*PrOD-*d*8 mit den ESR-Parametern: centre field: G; sweep width G; $t_{\text{const.}}$ 10.24 ms; sweeptime 41.94 s; microwave power mW.

Durchgang 1			Durchgang 2		
Zeit [min]	ESR-Signal (Maximum)	korrigiertes ESR-Signal ^a	Zeit [min]	ESR-Signal (Maximum)	korrigiertes ESR-Signal ^a
0	0	0	0	0	0
15	1.09	1.09	6	2.01	2.01
24	2.17	2.17	42	3.50	3.50
58	2.87	2.87	66	3.27	3.27
77	2.54	2.54	96	2.72	2.71
109	2.11	2.11	123	2.38	2.38
138	1.99	1.99	155	2.09	2.09
169	1.66	1.66	180	1.88	1.88
197	1.49	1.49	210	1.66	1.66
225	1.37	1.36	-	-	-

^a referenziert auf 2.63 mW

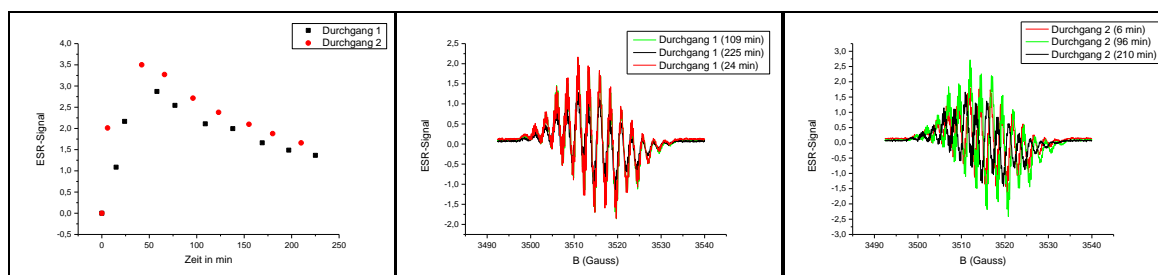
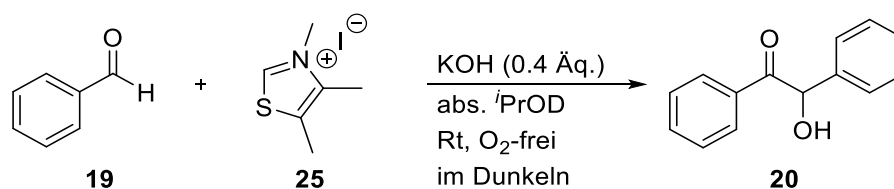


Abb. 113: Links: Verlauf der ESR-Signale der Reaktion aus PhCHO **19** (0.4 M), 3,4,5-Trimethylthiazolium Iodid **25** (0.1 Äq.) und KOH (0.1 eq) in abs. *i*PrOD-*d*8 (2 unabhängig voneinander durchgeführte Reaktionen); **Mitte, und rechts:** Überlagerte ESR-Signale der 2 unabhängig voneinander durchgeführten Reaktionen; ESR-Signale wurden zu verschiedenen Zeiten aufgenommen (Durchgang 1-2).

10.5.3.2: ESR-Kinetik: Benzoinkondensation mit PhCHO (0.1 M) in *i*PrOD-*d*8



Die Reaktion wurde nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift **5** durchgeführt. 3,4,5-Trimethylthiazolium Iodid **25** (10 mg, 0.04 mmol, 0.4 Äq.) und KOH (2.0 mg, 0.04 mmol, 0.4 Äq.) in abs. *i*PrOD-*d*8 (1 mL) wurden mit PhCHO **19** (10 μ L, 0.10 mmol, 1.0 Äq.) versetzt.

Tabelle 40: ESR-Daten der Benzoinkondensation mit PhCHO **19** (0.1 M) und 3,4,5-Trimethylthiazolium Iodid **25** (0.4 Äq.) und KOH (0.4 Äq.) in *i*PrOD-*d*8 mit den ESR-Parametern: centre field: G; sweep width G; t_{const} : 10.24 ms; sweeptime 41.94 s; microwave power mW.

Durchgang 1			Durchgang 2		
Zeit [min]	ESR-Signal (Maximum)	korrigiertes ESR-Signal ^a	Zeit [min]	ESR-Signal (Maximum)	korrigiertes ESR-Signal ^a
0	0	0	0	0	0
6	9.56	9.55	5	7.99	7.99
35	5.37	5.37	37	2.65	2.65
64	4.53	4.52	66	2.03	2.03
95	3.99	3.99	95	2.18	2.18
127	3.08	3.08	126	1.57	1.57
157	2.73	2.73	156	1.53	1.53
185	2.21	2,22	-	-	-

^a referenziert auf 2.63 mW

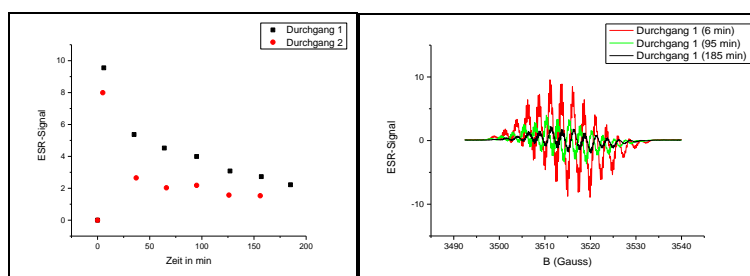
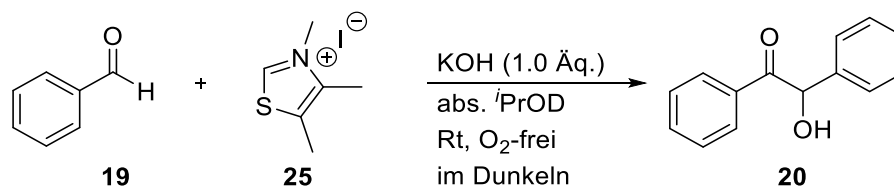


Abb. 114: Links: Verlauf der ESR-Signale der Reaktion aus PhCHO **19** (0.1 M), 3,4,5-Trimethylthiazolium Iodid **25** (0.4 Äq.) und KOH (0.4 eq) in abs. *i*PrOD-*d*8 (2 unabhängig voneinander durchgeführte Reaktionen); Mitte, und rechts: Überlagerte ESR-Signale der 2 unabhängig voneinander durchgeführten Reaktionen; ESR-Signale wurden zu verschiedenen Zeiten aufgenommen (Durchgang 1-2).

10.5.3.3: ESR-Kinetik: Benzoinkondensation mit PhCHO (0.1 M) in ⁱPrOD-*d*8



Es wurde die allgemeine Arbeitsvorschrift 5 für diese Benzoinkondensation angewendet. Die Katalysatorlösung bestehend aus 3,4,5-Trimethylthiazolium Iodid **25** (26mg, 0.10 mmol) und KOH (6.0 mg, 0.1 mmol, 1.0 Äq.) in abs. ⁱPrOD-*d*8 (1 mL) wurde mit PhCHO **19** (10 µL, 0.10 mmol, 1.0 Äq.) versetzt.

Tabelle 41: ESR-Daten der Benzoinkondensation mit PhCHO **19** (0.1 M) und 3,4,5-Trimethylthiazolium Iodid **25** (1.0 Äq.) und KOH (1.0 Äq.) in ⁱPrOD-*d*8 mit den ESR-Parametern: centre field: G; sweep width G; $t_{\text{const.}}$ 10.24 ms; sweeptime 41.94 s; microwave power mW.

Durchgang 1			Durchgang 2		
Zeit [min]	ESR-Signal (Maximum)	korrigiertes ESR-Signal ^a	Zeit [min]	ESR-Signal (Maximum)	korrigiertes ESR-Signal ^a
0	0	0	0	0	0
9	24.66	24.64	12	8.32	16.63
41	9.71	9.71	42	3.32	6.63
69	7.66	7.65	72	2.67	5.33
98	5.78	5.77	102	2.38	4.76
129	4.57	4.56	132	2.04	4.08
160	3.97	3.96	162	1.67	3.38
187	3.34	3.34	192	1.45	2.89
217	3.03	3.02	-	-	-

^a referenziert auf 2.63 mW

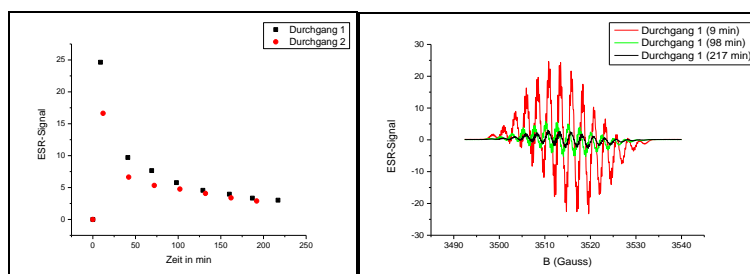
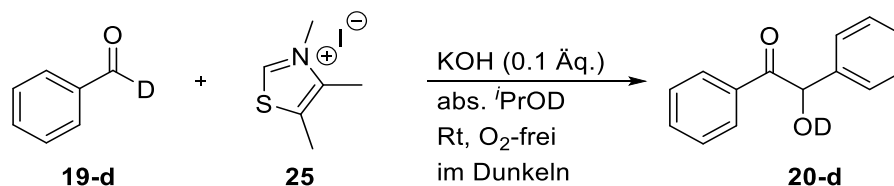


Abb. 115: Links: Verlauf der ESR-Signale der Reaktion aus PhCHO **19** (0.1 M), 3,4,5-Trimethylthiazolium Iodid **25** (1.0 Äq.) und KOH (1.0 eq) in abs. ⁱPrOD-*d*8 (2 unabhängig voneinander durchgeführte Reaktionen); **Mitte, und rechts:** Überlagerte ESR-Signale der 2 unabhängig voneinander durchgeführten Reaktionen; ESR-Signale wurden zu verschiedenen Zeiten aufgenommen (Durchgang 1-2).

10.5.4: ESR-Kinetik der Benzoinkondensation mit deuterierten Verbindungen in deuteriertem Lösungsmittel

10.5.4.1: ESR-Kinetik: Benzoinkondensation mit PhCDO (0.4 M) in *i*PrOD-*d*8



Die allgemeine Arbeitsvorschrift **5** wurde für diese Reaktion verwendet. 3,4,5-Trimethylthiazolium Iodid **25** (10 mg, 0.04 mmol, 0.1 Äq.) und KOH (2.0 mg, 0.04 mmol, 0.1 Äq.) in abs. *i*PrOD-*d*8 (1 mL) wurden mit PhCDO **19-d** (43 mg, 0.40 mmol, 1.0 Äq.) versetzt.

Tabelle 42: ESR-Daten der Benzoinkondensation mit PhCDO **19-d** (0.4 M) und 3,4,5-Trimethylthiazolium Iodid **25** (0.1 Äq.) und KOH (0.1 Äq.) in *i*PrOD-*d*8 mit den ESR-Parametern: centre field: G; sweep width G; $t_{\text{const.}}$ 10.24 ms; sweeptime 41.94 s; microwave power mW.

Durchgang 1			Durchgang 2		
Zeit [min]	ESR-Signal (Maximum)	korrigiertes ESR-Signal ^a	Zeit [min]	ESR-Signal (Maximum)	korrigiertes ESR-Signal ^a
0	0	0	0	0	0
21	1.92	1.92	14	1.52	0.76
65	2.43	2.42	36	3.10	1.55
82	2.28	2.28	72	3.29	1.65
119	2.08	2.08	97	3.24	1.62
150	1.95	1.94	129	3.41	1.70
186	1.69	1.69	169	3.22	1.61

^a referenziert auf 2.63 mW

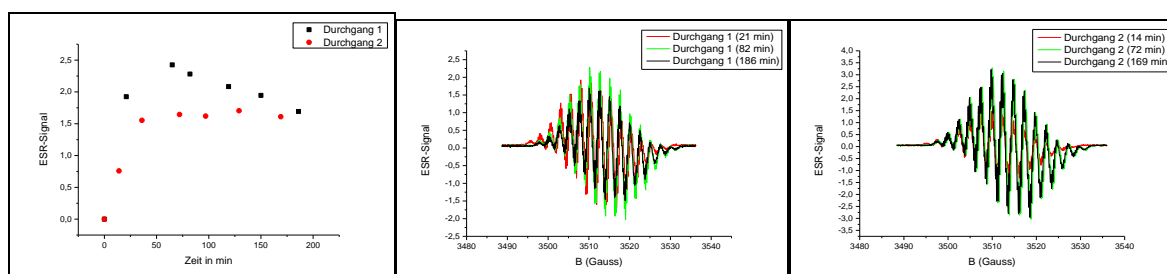
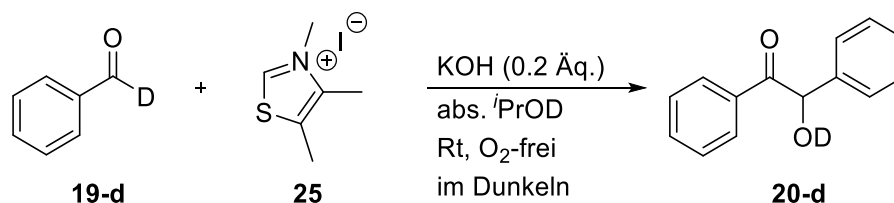


Abb. 116: Links: Verlauf der ESR-Signale der Reaktion aus PhCDO **19-d** (0.4 M), 3,4,5-Trimethylthiazolium Iodid **25** (0.1 Äq.) und KOH (0.1 eq) in abs. *i*PrOD-*d*8 (2 unabhängig voneinander durchgeführte Reaktionen); Mitte, und rechts: Überlagerte ESR-Signale der 2 unabhängig voneinander durchgeführten Reaktionen; ESR-Signale wurden zu verschiedenen Zeiten aufgenommen (Durchgang 1-2).

10.5.4.2: ESR-Kinetik: Benzoinkondensation mit PhCDO (0.2 M) in *i*PrOD-*d*8



Für diese Reaktion wurde die allgemeine Arbeitsvorschrift **5** angewendet. Es wurde 3,4,5-Trimethylthiazolium Iodid **25** (10 mg, 0.04 mmol, 0.2 Äq.) und KOH (2.0 mg, 0.04 mmol, 0.2 Äq.) in abs. *i*PrOD-*d*8 (1 mL) mit PhCDO **19-d** (21 mg, 0.20 mmol, 1.0 Äq.) versetzt.

Tabelle 43: ESR-Daten der Benzoinkondensation mit PhCDO **19-d** (0.2 M) und 3,4,5-Trimethylthiazolium Iodid **25** (0.2 Äq.) und KOH (0.2 Äq.) in *i*PrOD-*d*8 mit den ESR-Parametern: centre field: G; sweep width G; $t_{\text{const.}}$ 10.24 ms; sweeptime 41.94 s; microwave power mW.

Durchgang 1			Durchgang 2		
Zeit [min]	ESR-Signal (Maximum)	korrigiertes ESR-Signal ^a	Zeit [min]	ESR-Signal (Maximum)	korrigiertes ESR-Signal ^a
0	0	0	0	0	0
13	2.30	2.30	8	2.61	2.60
42	2.58	2.58	36	3.95	3.94
71	2.11	2.11	82	2.51	2.51
101	1.53	1.53	106	2.11	2.11
134	1.27	1.27	135	1.87	1.87
161	1.17	1.17	166	1.54	1.54
192	0.99	0.99	198	1.50	1.49
223	0.91	0.91	223	1.37	1.37

^a referenziert auf 2.63 mW

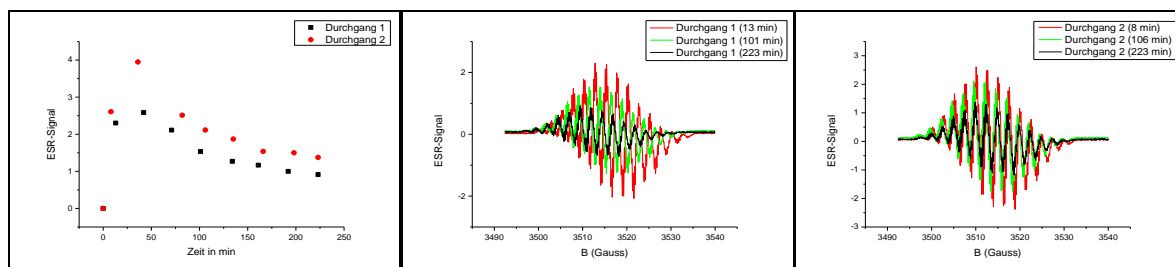
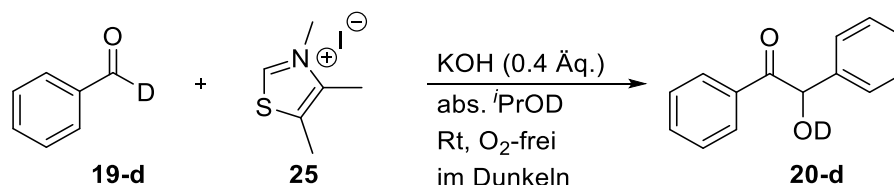


Abb. 117: Links: Verlauf der ESR-Signale der Reaktion aus PhCDO **19-d** (0.2 M), 3,4,5-Trimethylthiazolium Iodid **25** (0.2 Äq.) und KOH (0.2 eq) in abs. *i*PrOD-*d*8 (2 unabhängig voneinander durchgeführte Reaktionen); **Mitte, und rechts:** Überlagerte ESR-Signale der 2 unabhängig voneinander durchgeführten Reaktionen; ESR-Signale wurden zu verschiedenen Zeiten aufgenommen (Durchgang 1-2).

10.5.4.3: ESR-Kinetik: Benzoinkondensation mit PhCDO (0.1 M) in *i*PrOD-*d*8



Die Benzoinkondensation wurde nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift **5** durchgeführt. Hierfür wurde die Katalysatorlösung bestehend aus 3,4,5-Trimethylthiazolium Iodid **25** (10 mg, 0.04 mmol, 0.4 Äq.) und KOH (2.0 mg, 0.04 mmol, 0.4 Äq.) in abs. *i*PrOD-*d*8 mit PhCDO **19-d** (11 mg, 0.10 mmol, 1.0 Äq.) versetzt.

Tabelle 44: ESR-Daten der Benzoinkondensation mit PhCDO **19-d** (0.1 M) und 3,4,5-Trimethylthiazolium Iodid **25** (0.4 Äq.) und KOH (0.4 Äq.) in *i*PrOD-*d*8 mit den ESR-Parametern: centre field: G; sweep width G; $t_{\text{const.}}$ 10.24 ms; sweeptime 41.94 s; microwave power mW.

Durchgang 1			Durchgang 2		
Zeit [min]	ESR-Signal (Maximum)	korrigiertes ESR-Signal ^a	Zeit [min]	ESR-Signal (Maximum)	korrigiertes ESR-Signal ^a
0	0	0	0	0	0
11	3.49	3.49	6	3.06	3.05
52	2.92	2.93	44	3.19	3.18
72	2.45	2.45	66	2.72	2.71
103	2.13	2.13	107	2.04	2.04
133	1.86	1.86	126	1.87	1.87
163	1.85	1.85	157	1.67	1.66
192	1.54	1.54	186	1.49	1.49
221	1.47	1.47	-	-	-

^a referenziert auf 2.63 mW

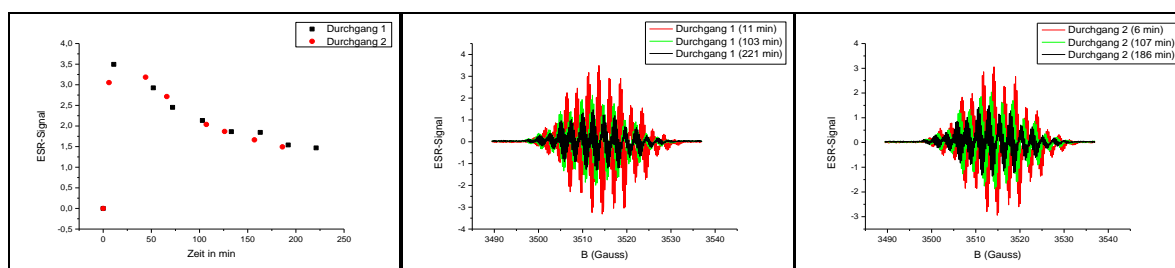
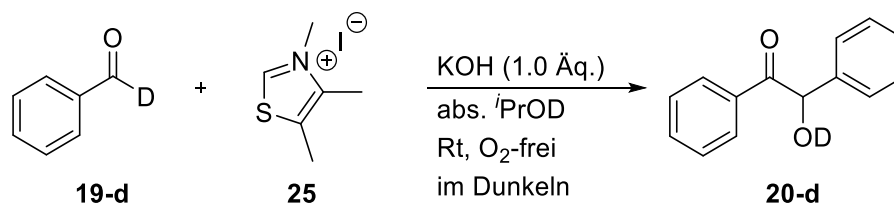


Abb. 118: Links: Verlauf der ESR-Signale der Reaktion aus PhCDO **19-d** (0.1 M), 3,4,5-Trimethylthiazolium Iodid **25** (0.4 Äq.) und KOH (0.4 eq) in abs. *i*PrOD-*d*8 (2 unabhängig voneinander durchgeführte Reaktionen); **Mitte, und rechts:** Überlagerte ESR-Signale der 2 unabhängig voneinander durchgeführten Reaktionen; ESR-Signale wurden zu verschiedenen Zeiten aufgenommen (Durchgang 1-2).

10.5.4.4: ESR-Kinetik: Benzoinkondensation mit PhCDO (0.1 M) in *i*PrOD-*d*8



Für diese Reaktion wurde die allgemeine Arbeitsvorschrift **5** angewendet. 3,4,5-Trimethylthiazolium Iodid **25** (26 mg, 0.1 mmol, 1.0 Äq.) und KOH (6.0 mg, 0.1 mmol, 1.0 Äq.) wurden in abs. *i*PrOD-*d*8 (1 mL) gelöst und mit PhCDO **19-d** (10 μ L, 0.10 mmol, 1.0 Äq.) versetzt.

Tabelle 45: ESR-Daten der Benzoinkondensation mit PhCDO **19-d** (0.1 M) und 3,4,5-Trimethylthiazolium Iodid **25** (1.0 Äq.) und KOH (1.0 Äq.) in *i*PrOD-*d*8 mit den ESR-Parametern: centre field: G; sweep width G; $t_{\text{const.}}$ 10.24 ms; sweeptime 41.94 s; microwave power mW.

Durchgang 1			Durchgang 2		
Zeit [min]	ESR-Signal (Maximum)	korrigiertes ESR-Signal ^a	Zeit [min]	ESR-Signal (Maximum)	korrigiertes ESR-Signal ^a
0	0	0	0	0	0
7	8.87	8.86	8	7.13	7.12
36	2.66	2.66	36	3.49	3.49
83	2.38	2.38	75	3.19	3.19
98	2.46	2.46	95	2.55	2.55
126	2.04	2.04	135	2.69	2.69
156	2.19	2.18	156	2.52	2.52
187	2.09	2.09	185	2.46	2.46
221	2.19	2.19	216	2.48	2.48

^a referenziert auf 2.63 mW

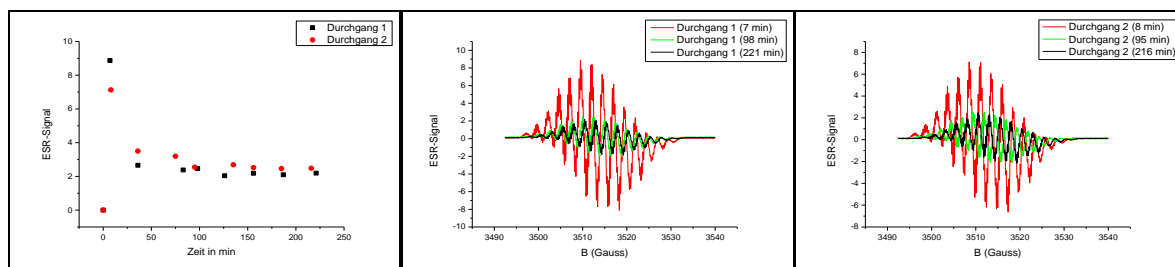


Abb. 119: Links: Verlauf der ESR-Signale der Reaktion aus PhCDO **19-d** (0.1 M), 3,4,5-Trimethylthiazolium Iodid **25** (1.0 Äq.) und KOH (1.0 eq) in abs. *i*PrOD-*d*8 (2 unabhängig voneinander durchgeführte Reaktionen); **Mitte, und rechts:** Überlagerte ESR-Signale der 2 unabhängig voneinander durchgeführten Reaktionen; ESR-Signale wurden zu verschiedenen Zeiten aufgenommen (Durchgang 1-2).

10.5.5: Allgemeine Arbeitsvorschrift der zeitaufgelösten ESR-Studien (*ortho*-, *meta*- und *para*-Aldehyde) 6

Durchführung:

Die eingesetzten Aldehyde wurden vor Gebrauch entweder frisch destilliert oder mit Diethylether gewaschen und im Vakuum getrocknet, je nachdem, ob es sich um eine Flüssigkeit oder einen Feststoff handelte.

Die Reaktion wurde unter Schlenkbedingungen in einem Schlenkrohr, welches mit Alufolie umwickelt wurde, durchgeführt. Zunächst wurde der Präkatalysator 3,4,5-Trimethylthiazolium Iodid **25** (30.6 mg, 0.12 mmol, 0.1 Äq.) vorgelegt und mit abs. Isopropanol (3 mL) versetzt. Diese Mischung wurde vom Sauerstoff befreit (3x freeze-pump-thaw-Methode). Anschließend wurde KOH (ca. 7 mg, 0.12 mmol, 0.1 Äq.) hinzugegeben und es wurde erneut entgast (1x freeze-pump-thaw-Methode). Als die Reaktionslösung auf Raumtemperatur erwärmt war, wurde die Lösung gerührt (10 Minuten), bevor der Aldehyd (0.4 M, bezogen auf die Reaktionslösung, 1.2 mmol, 1.0 Äq.) dazugegeben wurde. Nach der Zugabe wurden 0.3 mL der Reaktionslösung per Spritze für eine ESR-Messung entnommen und in ein speziell präpariertes ESR-Röhrchen überführt. Hierfür wurde das ESR-Röhrchen vor dem Befüllen mit der Reaktionslösung mit einem Septum verschlossen (Septum wurde mit Parafilm umwickelt) und das Röhrchen wurde mit Alufolie bedeckt, um zu vermeiden, dass Radikale durch Lichteinfluss entstehen. Außerdem wurde das ESR-Röhrchen vom Sauerstoff befreit, indem es per Ölpumpe evakuiert wurde und im Anschluss mit Stickstoff gefüllt wurde (3x Vakuum ziehen, 3x Befüllen mit Stickstoff). Die restliche Reaktionslösung, welche sich noch im Schlenkrohr befand, wurde vier Stunden bei Raumtemperatur gerührt.

ESR-Messung:

Es wurde eine Probe zurzeit am ESR vermessen. Das ESR-Signal wurde in einem Zeitraum von 3-4 Stunden verfolgt. Es wurde alle 15 Minuten ein ESR-Spektrum aufgenommen.

NMR-Messung:

Aus der Reaktionslösung, die sich noch im Schlenkrohr befand, wurde nach vier Stunden eine Probe der Lösung (1 mL) entnommen. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der Rückstand wurde in CDCl₃ (0.7 mL) aufgenommen. Es wurde eine NMR-Messung durchgeführt (¹H-NMR), um den Umsatz zu Benzoin zu bestimmen.

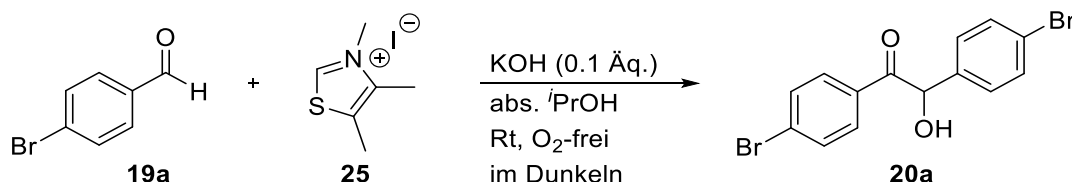
Daten-Analyse (ESR):

Die ESR-Spektren wurden als 1. Ableitung des Absorptionsspektrums erhalten. Die Rohdaten wurden in csv2ep^[113] eingelesen, um sie in csv-Daten zu konvertieren. Diese csv-Daten konnten anschließend mit dem Programm Origin^[114] bearbeitet werden. Die Maxima der ESR-Signale wurden bestimmt und

in den Verläufen der Reaktionsverfolgungskurven aufgezeigt. Alle ESR-Signale wurden auf eine Mikrowellenleistung von 2.63 mW referenziert.

10.5.5.1: *p*-Verbindungen

ESR-Kinetik: Benzoinkondensation mit *p*-Br-PhCHO



Die Reaktion wurde nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift **6** durchgeführt. Zur Katalysatorlösung in abs. *i*PrOH (3 mL) wurde *p*-Br PhCHO **19a** (222 mg, 1.20 mmol, 1.0 Äq.) dazugegeben.

Umsatz zu Benzoin nach 4 Std. (aus ¹H-NMR bestimmt): 1. Durchgang: 96%; 2. Durchgang: 91%; Mittelwert: 94%.

Tabelle 46: ESR-Daten der Benzoinkondensation mit *p*-Br-PhCHO **19a** (0.4 M) und 3,4,5-Trimethylthiazolium Iodid **25** (0.1 Äq.) und KOH (0.1 Äq.) in *i*PrOH mit den ESR-Parametern: centre field: 3515 G; sweep width 50 G; $t_{\text{const.}}$ 10.24 ms; sweeptime 41.94 s; microwave power 10.5 mW.

Durchgang 1			Durchgang 2		
Zeit [min]	ESR-Signal (Maximum)	korrigiertes ESR-Signal ^a	Zeit [min]	ESR-Signal (Maximum)	korrigiertes ESR-Signal ^a
0	0	0	0	0	0
13	5.14	2.57	14	4.61	2.31
30	4.64	2.32	30	4.04	2.02
53	4.48	2.24	45	3.77	1.89
60	4.36	2.18	60	3.63	1.82
75	4.24	2.12	75	3.47	1.74
90	4.14	2.07	90	3.39	1.7
105	3.89	1.95	105	3.29	1.65
122	3.59	1.79	120	3.14	1.57
135	3.59	1.80	137	3.06	1.53
150	3.27	1.64	150	2.95	1.48
165	3.21	1.61	165	2.92	1.46
180	3.06	1.53	180	2.81	1.4
195	2.93	1.47	195	2.73	1.36
-	-	-	210	2.69	1.35

^a referenziert auf 2.63 mW

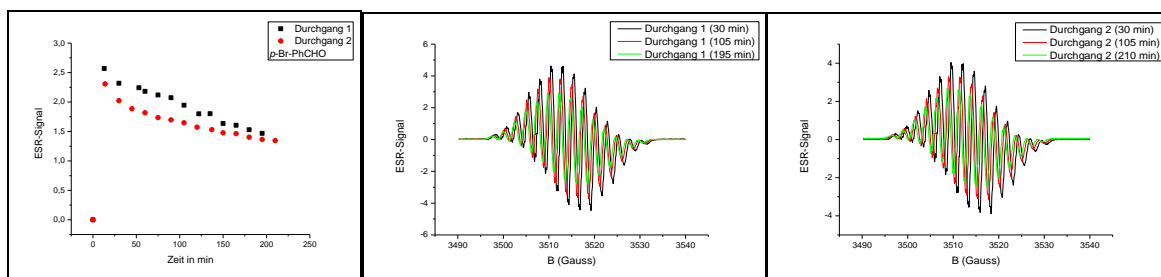
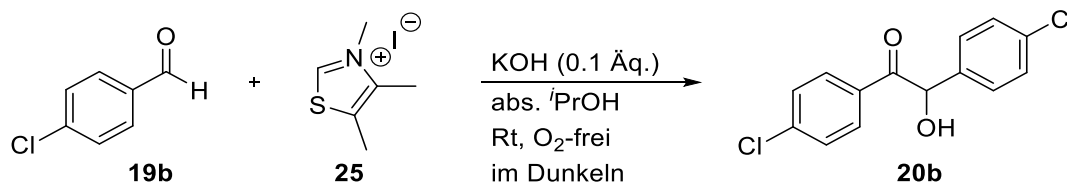


Abb. 120: Verlauf der ESR-Signale über die Zeit der Benzoinkondensationen mit *p*-Br-PhCHO **19a**. Es sind zwei unabhängig voneinander durchgeführte Durchgänge aufgezeigt.

Tabelle 47: Übersicht der k -Werte aus der Radikalabnahme der Benzoinkondensation aus *p*-Br-PhCHO **19a** (0.4 M) mit Katalysator **25** (0.1 Äq.) in abs. *i*PrOH:

Eintrag	Aldehyd	k_{Abnahme} [1/min] (1. Durchgang)	k_{Abnahme} [1/min] (2. Durchgang)	Mittelwert
1	<i>p</i> -Br-PhCHO	0.002 ± 0.001 ($R^2 = 0.984$)	0.012 ± 0.002 ($R^2 = 0.979$)	0.007 ± 0.002

ESR-Kinetik: Benzoinkondensation mit *p*-Cl-PhCHO



Die Benzoinkondensation wurde nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift **6** durchgeführt. *p*-Cl-PhCHO **19b** (169 mg, 1.20 mmol, 1.0 Äq.) wurde als Aldehyd zur Reaktionslösung gegeben.

Umsatz zu Benzoin nach 4 Std. (aus ¹H-NMR bestimmt): 1. Durchgang: 96%; 2. Durchgang: 96%; Mittelwert: 96%.

Tabelle 48: ESR-Daten der Reaktion aus *p*-Cl-PhCHO **19b** (0.4 M) und 3,4,5-Trimethylthiazolium Iodid **25** (0.1 Äq.) und KOH (0.1 Äq.) in *i*PrOH mit den Parametern: centre field: 3515 G; sweep width 50 G; t_{const} : 10.24 ms; sweeptime 41.94 s; microwave power 10.5 mW.

Durchgang 1			Durchgang 2		
Zeit [min]	ESR-Signal (Maximum)	korrigiertes ESR-Signal ^a	Zeit [min]	ESR-Signal (Maximum)	korrigiertes ESR-Signal ^a
0	0	0	0	0	0
12	4.77	2.39	13	5.83	2.92
30	3.97	1.99	30	4.49	2.25
45	4.18	2.09	45	4.02	2.01
60	3.41	1.71	60	3.85	1.93
75	3.34	1.67	75	3.61	1.81
90	3.21	1.61	90	3.62	1.81
105	3.09	1.55	105	3.34	1.67
120	2.96	1.48	120	3.24	1.62
135	2.89	1.45	135	3.16	1.58
150	2.87	1.44	150	3.04	1.52
165	2.77	1.39	165	3.02	1.51
180	2.68	1.34	195	2.98	1.49
195	2.62	1.31	-	-	-

^a referenziert auf 2.63 mW

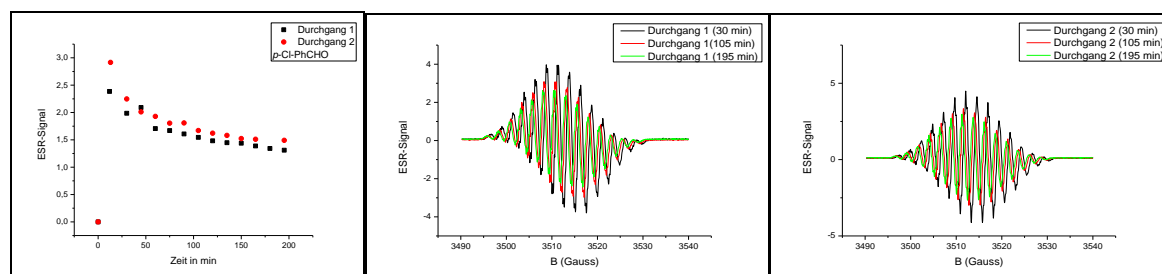
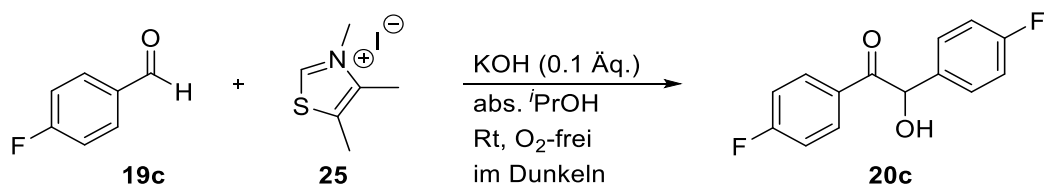


Abb. 121: Verlauf der ESR-Signale über die Zeit der Benzoinkondensationen mit *p*-Cl-PhCHO **19b**. Es sind zwei unabhängig voneinander durchgeführte Durchgänge aufgezeigt.

Tabelle 49: Übersicht der k -Werte aus der Radikalabnahme der Benzoinkondensation aus *p*-Cl-PhCHO **19b** (0.4 M) mit Katalysator **25** (0.1 Äq.) in abs. *i*PrOH:

Eintrag	Aldehyd	k_{Abnahme} [1/min] (1. Durchgang)	k_{Abnahme} [1/min] (2. Durchgang)	Mittelwert
1	<i>p</i> -Cl-PhCHO	0.028 ± 0.004 ($R^2 = 0.970$)	0.015 ± 0.003 ($R^2 = 0.952$)	0.022 ± 0.004

ESR-Kinetik: Benzoinkondensation mit *p*-F-PhCHO



Die Benzoinkondensation wurde nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift **6** durchgeführt. Die Reaktionslösung wurde mit *p*-F-PhCHO **19c** (129 μ L, 1.20 mmol, 1.0 Äq.) versetzt.

Umsatz zu Benzoin nach 4 Std. (aus $^1\text{H-NMR}$ bestimmt): 1. Durchgang: 87%; 2. Durchgang: 92%; Mittelwert: 90%.

Tabelle 50: ESR-Daten der Benzoinkondensation aus *p*-F-PhCHO **19c** (0.4 M) und 3,4,5-Trimethylthiazolium Iodid **25** (0.1 Äq.) und KOH (0.1 Äq.) in $i\text{PrOH}$ mit folgenden Parametern: centre field: 3515 G; sweep width 50 G; $t_{\text{const.}}$ 10.24 ms; sweeptime 41.94 s; microwave power 10.5 mW.

Durchgang 1			Durchgang 2		
Zeit [min]	ESR-Signal (Maximum)	korrigiertes ESR-Signal ^a	Zeit [min]	ESR-Signal (Maximum)	korrigiertes ESR-Signal ^a
0	0	0	0	0	0
8	0.75	0.38	12	0.96	0.48
30	1.58	0.79	30	1.58	0.79
45	1.67	0.83	45	1.66	0.83
60	1.58	0.79	60	1.59	0.79
75	1.45	0.73	75	1.51	0.75
90	1.45	0.72	90	1.42	0.71
105	1.38	0.69	105	1.31	0.66
135	1.22	0.61	120	1.22	0.61
150	1.21	0.60	135	1.18	0.59
-	-	-	150	1.12	0.56

^a referenziert auf 2.63 mW

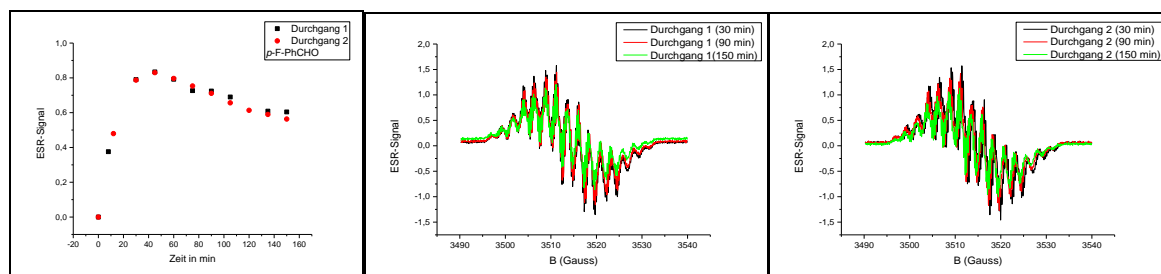
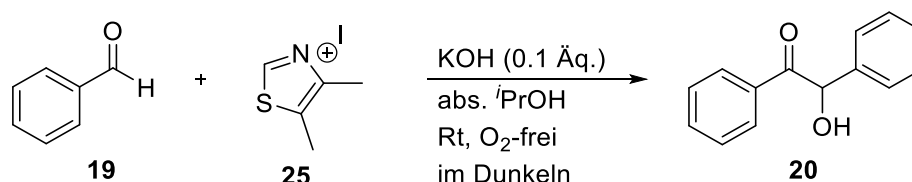


Abb. 122: Verlauf der ESR-Signale über die Zeit der Benzoinkondensationen mit *p*-F-PhCHO **19c**. Es sind zwei unabhängig voneinander durchgeführte Durchgänge aufgezeigt.

Tabelle 51: Übersicht der k -Werte aus der Radikalabnahme der Benzoinkondensation aus *p*-F-PhCHO **19c** (0.4 M) mit Katalysator **X** (0.1 Äq.) in abs. *i*PrOH:

Eintrag	Aldehyd	k_{Abnahme} [1/min] (1. Durchgang)	k_{Abnahme} [1/min] (2. Durchgang)	Mittelwert
1	<i>p</i> -F-PhCHO	0.007 ± 0.005 ($R^2 = 0.967$)	0.004 ± 0.002 ($R^2 = 0.991$)	0.006 ± 0.004

ESR-Kinetik: Benzoinkondensation mit PhCHO



Diese Benzoinkondensation wurde nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift **6** durchgeführt. Hierzu wurde zur Katalysatorlösung PhCHO **19** (122 μ L, 1.20 mmol, 0.1 Äq.) gegeben.

Umsatz zu Benzoin nach 4 Std. (aus $^1\text{H-NMR}$ bestimmt): 1. Durchgang: 99%; 2. Durchgang: 99%; Mittelwert: 99%.

Tabelle 52: ESR-Daten der Benzoinkondensation mit PhCHO **19** (0.4 M) und 3,4,5-Trimethylthiazolium Iodid **25** (0.1 Äq.) und KOH (0.1 Äq.) in *i*PrOH mit folgenden Parametern: centre field: 3515 G; sweep width 50 G (Durchgang 1) and 80 G (Durchgang 2); $t_{\text{const.}}$ 10.24 ms; sweeptime 41.94 s; microwave power 10.5 mW (Durchgang 1), 2.634 mW (Durchgang 2).

Durchgang 1			Durchgang 2		
Zeit [min]	ESR-Signal (Maximum)	korrigiertes ESR-Signal ^a	Zeit [min]	ESR-Signal (Maximum)	korrigiertes ESR-Signal ^a
0	0	0	0	0	0
11	9.67	4.84	20	3.68	3.68
30	5.94	2.97	30	2.60	2.59
45	4.99	2.49	45	2.18	2.18
60	4.42	2.21	60	2.02	2.01
75	3.93	1.97	75	1.83	1.83
90	3.64	1.82	90	1.74	1.74
105	3.49	1.75	105	1.62	1.62
120	3.27	1.64	120	1.54	1.54
135	3.17	1.59	135	1.49	1.49
150	3.00	1.50	150	1.47	1.47
165	3.00	1.50	-	-	-
180	2.90	1.45	-	-	-

^a referenziert auf 2.63 mW

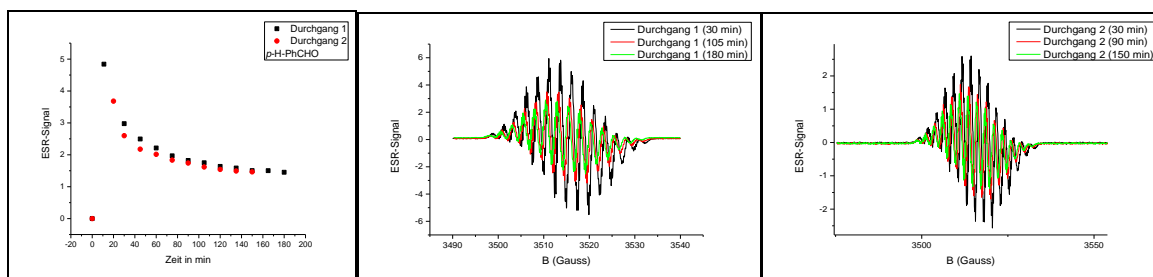
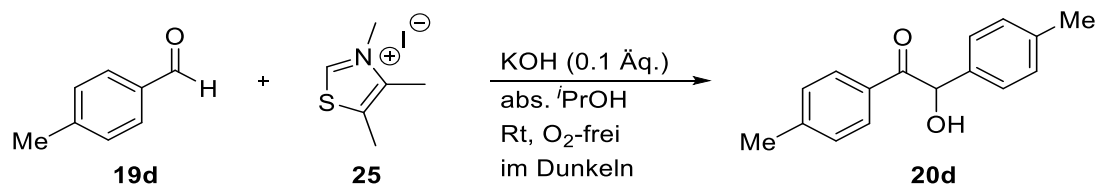


Abb. 123: Verlauf der ESR-Signale über die Zeit der Benzoinkondensationen mit PhCHO **19**. Es sind zwei unabhängig voneinander durchgeführte Durchgänge aufgezeigt.

Tabelle 53: Übersicht der k -Werte der Radikalabnahme der Benzoinkondensation aus PhCHO **19** (0.4 M) mit Katalysator **25** (0.1 Äq.) in abs. i PrOH:

Eintrag	Aldehyd	k_{Abnahme} [1/min] (1. Durchgang)	k_{Abnahme} [1/min] (1. Durchgang)	Mittelwert
1	PhCHO	0.036 ± 0.003 ($R^2 = 0.988$)	0.047 ± 0.008 ($R^2 = 0.962$)	0.042 ± 0.006

ESR-Kinetik: Benzoinkondensation mit p -Me-PhCHO



Die Reaktion wurde nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift **6** durchgeführt. Es wurde p -Me-PhCHO **19d** (141 μ L, 1.20 mmol, 1.0 Äq.) zur Reaktionslösung gegeben.

Umsatz zu Benzoin nach 4 Std. (aus $^1\text{H-NMR}$ bestimmt): 1. Durchgang: 94%; 2. Durchgang: 92%; 3. Durchgang: nicht bestimmt; Mittelwert: 93%

Tabelle 54: ESR-Daten der Benzoinkondensation mit *p*-Me-PhCHO **19d** (0.4 M) und 3,4,5-Trimethylthiazolium Iodid **25** (0.1 Äq.) und KOH (0.1 Äq.) in *i*PrOH mit folgenden Parametern: centre field: 3515 G; sweep width 50 G; t_{const} 10.24 ms; sweeptime 41.94 s; microwave power 10.5 mW.

Durchgang 1			Durchgang 2			Durchgang 3		
Zeit [min]	ESR-Signal (Max.)	korr. ESR-Signal α	Zeit [min]	ESR-Signal (Max.)	korr. ESR-Signal α	Zeit [min]	ESR-Signal (Max.)	korr. ESR-Signal α
0	0	0	0	0	0	0	0	0
11	2.85	1.43	13	3.44	1.72	14	2.74	1.37
30	2.16	1.08	30	2.51	1.26	30	2.27	1.34
45	1.90	0.95	45	2.14	1.07	45	1.98	0.99
60	1.82	0.91	60	1.92	0.96	60	1.87	0.94
75	1.68	0.84	75	1.75	0.88	75	1.86	0.93
90	1.63	0.81	90	1.63	0.82	90	1.77	0.89
105	1.63	0.81	105	1.56	0.78	105	1.70	0.85
120	1.47	0.74	120	1.44	0.72	120	1.60	0.80
135	1.46	0.73	135	1.43	0.71	135	1.58	0.79
150	1.45	0.73	150	1.35	0.67	150	1.51	0.76
165	1.39	0.69	165	1.31	0.66	165	1.45	0.72
180	1.37	0.68	180	1.27	0.64	180	1.38	0.69
-	-	-	195	1.21	0.61	195	1.37	0.68

α referenziert auf 2.63 mW

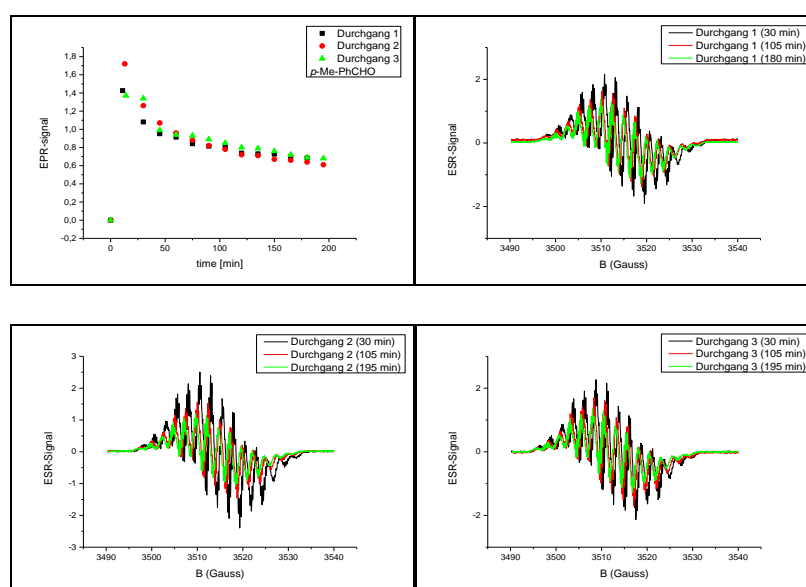
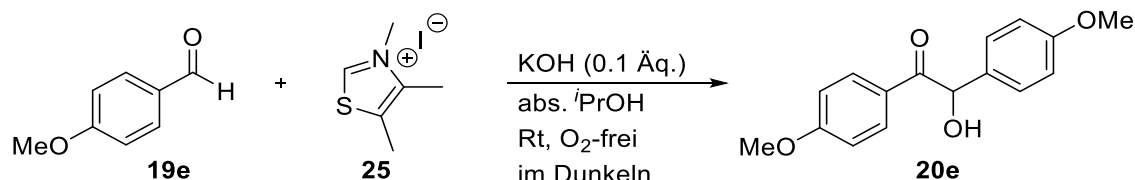


Abb. 124: Verlauf der ESR-Signale über die Zeit der Benzoinkondensationen mit *p*-Me-PhCHO **19d**. Es sind zwei unabhängig voneinander durchgeführte Durchgänge aufgezeigt.

Tabelle 55: Übersicht der k -Werte der Radikalabnahme der Benzoinkondensation aus p -Me-PhCHO **19d** (0.4 M) mit Katalysator **25** (0.1 Äq.) in abs. i PrOH:

Eintrag	Aldehyd	k_{Abnahme} [1/min] (1. Durchgang)	k_{Abnahme} [1/min] (2. Durchgang)	Mittelwert
1	p -Me-PhCHO	0.028 ± 0.003 ($R^2 = 0.979$)	0.026 ± 0.002 ($R^2 = 0.988$)	0.027 ± 0.003

ESR-Kinetik: Benzoinkondensation mit p -OMe-PhCHO



Die Reaktion wurde nach der allgemeinen Arbeitsvorschriftvorschrift **6** durchgeführt. p -OMe-PhCHO **19e** (143 μ L, 1.20 mmol, 1.0 Äq.) wurde zur Katalysatorlösung gegeben.

Umsatz zu Benzoin nach 4 Std. (aus $^1\text{H-NMR}$ bestimmt): 1. Durchgang: 25%; 2. Durchgang: 18%; Mittelwert: 22%.

Tabelle 56: ESR-Daten der Reaktion aus p -OMe-PhCHO **19e** (0.4 M) und 3,4,5-Trimethylthiazolium Iodid **25** (0.1 Äq.) und KOH (0.1 Äq.) in i PrOH mit den folgenden Parametern: centre field: 3514 G (Durchgang 1), 3515 G (Durchgang 2); sweep width 50 G; $t_{\text{const.}}$ 10.24 ms; sweeptime 41.94 s; microwave power 10.5 mW.

Durchgang 1			Durchgang 2		
Zeit [min]	ESR-Signal (Maximum)	korrigiertes ESR-Signal ^a	Zeit [min]	ESR-Signal (Maximum)	korrigiertes ESR-Signal ^a
0	0	0	0	0	0
16	4.52	2.26	15	4.19	2.1
30	3.14	1.57	30	2.77	1.39
45	2.59	1.29	45	2.39	1.19
60	2.37	1.19	60	2.08	1.04
75	2.25	1.12	75	1.94	0.97
90	2.22	1.11	90	1.89	0.95
105	2.06	1.03	105	1.84	0.92
120	2.08	1.04	120	1.85	0.93
135	2.06	1.03	135	1.72	0.86
150	1.95	0.98	150	1.76	0.88
-	-	-	165	1.65	0.83
-	-	-	180	1.63	0.82
-	-	-	195	1.61	0.81

^a referenziert auf 2.63 mW

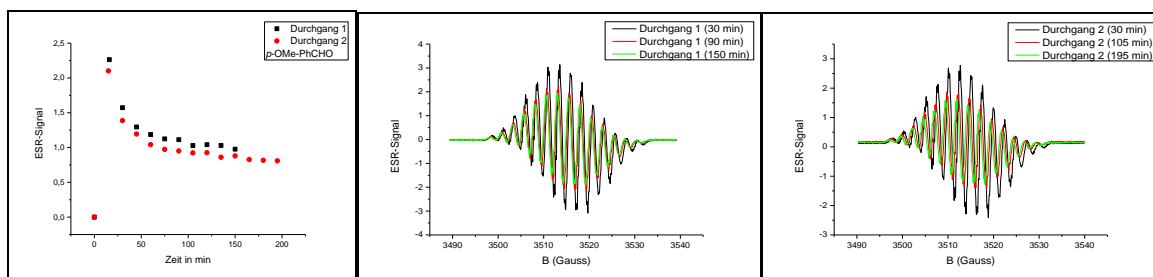


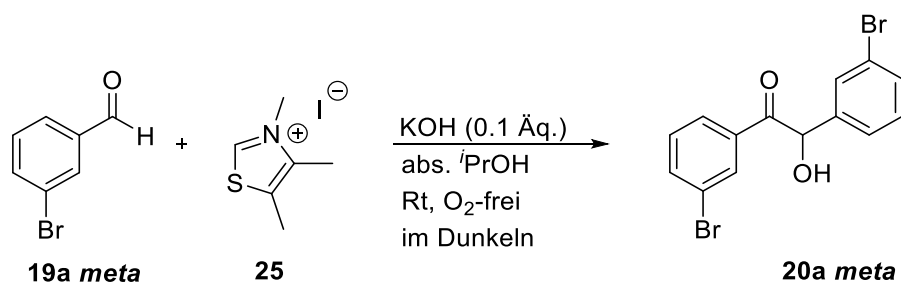
Abb. 125: Verlauf der ESR-Signale über die Zeit der Benzoinkondensationen mit *p*-OMe-PhCHO **19e**. Es sind zwei unabhängig voneinander durchgeführte Durchgänge aufgezeigt.

Tabelle 57: Übersicht der k -Werte der Radikalabnahme der Benzoinkondensation aus *p*-OMe-PhCHO **19e** (0.4 M) mit Katalysator **25** (0.1 Äq.) in abs. *i*PrOH:

Eintrag	Aldehyd	k_{Abnahme} [1/min] (1. Durchgang)	k_{Abnahme} [1/min] (2. Durchgang)	Mittelwert
1	<i>p</i> -OMe-PhCHO	0.053 ± 0.004 ($R^2 = 0.989$)	0.046 ± 0.004 ($R^2 = 0.981$)	0.050 ± 0.004

10.5.5.2: *meta*-Verbindungen

ESR-Kinetik: Benzoinkondensation mit *m*-Br-PhCHO



Die Reaktion wurde nach der Allgemeinen Arbeitsvorschrift **6** durchgeführt. Es wurden *m*-Br-PhCHO **19a meta** (140 μ L, 1.20 mmol, 1.0 Äq.) zur Katalysatorlösung gegeben.

Umsatz zu Benzoin nach 4 Std. (aus $^1\text{H-NMR}$ bestimmt): 1. Durchgang: 77%; 2. Durchgang: 92%; Mittelwert: 85%.

Tabelle 58: ESR-Daten der Benzoinkondensation mit *m*-Br-PhCHO **19a meta** (0.4 M) und 3,4,5-Trimethylthiazolium Iodid **25** (0.1 Äq.) und KOH (0.1 Äq.) in *i*PrOH mit den ESR-Parametern: centre field: 3510 G (Durchgang 1), 3515 G (Durchgang 2); sweep width 100 G (Durchgang 1), 50 G (Durchgang 2); $t_{\text{const.}}$ 10.24 ms; sweeptime 41.94 s; microwave power 2.63 mW (Durchgang 1), 10.49 mW (Durchgang 2).

Durchgang 1			Durchgang 2		
Zeit [min]	ESR-Signal (Maximum)	korrigiertes ESR-Signal ^a	Zeit [min]	ESR-Signal (Maximum)	korrigiertes ESR-Signal ^a
0	0	0	0	0	0
15	0.34	0.34	11	0.53	0.26
30	0.55	0.55	30	1.28	0.64
45	0.69	0.69	45	1.52	0.76
60	0.74	0.74	60	1.59	0.79
75	0.74	0.74	75	1.65	0.82
90	0.72	0.72	90	1.63	0.82
105	0.72	0.72	105	1.66	0.83
120	0.72	0.72	120	1.59	0.79
135	-	-	135	1.51	0.75
150	0.68	0.68	150	-	-
165	0.65	0.65	165	1.39	0.69
180	0.64	0.64	180	1.38	0.69
195	0.63	0.63	195	1.32	0.66

^a referenziert auf 2.63 mW

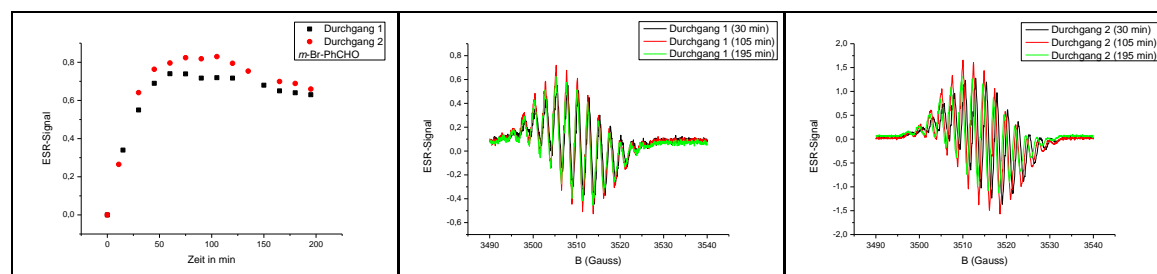
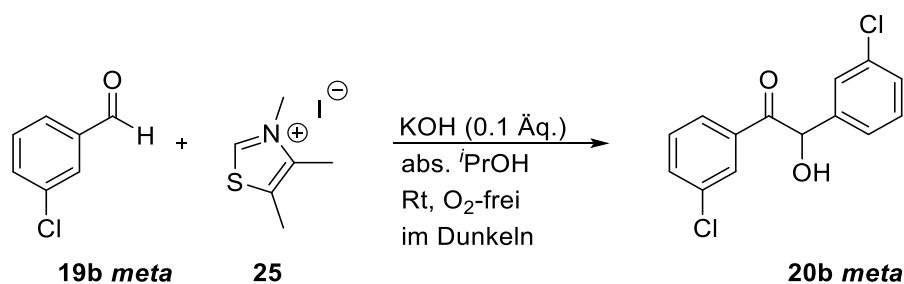


Abb. 126: Verlauf des ESR-Signales über die Zeit der Benzoinkondensation mit *m*-Br-PhCHO **19a meta**. Es wurden zwei unabhängig voneinander durchgeführte Durchgänge dargestellt.

Tabelle 59: Übersicht der k -Werte der Radikalabnahme der Benzoinkondensation aus *m*-Br-PhCHO **19a meta** (0.4 M) mit Katalysator **25** (0.1 Äq.) in abs. *i*PrOH:

Eintrag	Aldehyd	k_{Abnahme} [1/min] (1. Durchgang)	k_{Abnahme} [1/min] (2. Durchgang)	Mittelwert
1	<i>m</i> -Br-PhCHO	0.007 ± 0.005 ($R^2 = 0.965$)	0.010 ± 0.004 ($R^2 = 0.992$)	0.009 ± 0.005

ESR-Kinetik: Benzoinkondensation mit *m*-Cl-PhCHO



Es wurde für diese Reaktion die Allgemeine Arbeitsvorschrift **6** angewendet. Zur Katalysatorlösung wurde *m*-Cl-PhCHO **19b meta** (136 μL , 1.20 mmol, 1.0 eq) gegeben.

Umsatz zu Benzoin nach 4 Std. (aus $^1\text{H-NMR}$ bestimmt): 1. Durchgang: 96%; 2. Durchgang: 95%; Mittelwert: 95.5%.

Tabelle 60: ESR-Daten der Benzoinkondensation mit *m*-Cl-PhCHO **19b meta** (0.4 M) und 3,4,5-Trimethylthiazolium Iodid **25** (0.1 \u00c4q.) und KOH (0.1 \u00c4q.) in *i*PrOH mit den ESR-Parametern: centre field: 3515 G (Durchgang 1), 3511 (Durchgang 2); sweep width 50 G; $t_{\text{const.}}$ 10.24 ms; sweeptime 41.94 s; microwave power 10.50 mW (Durchgang 1), 2.63 mW (Durchgang 2).

Durchgang 1			Durchgang 2		
Zeit [min]	ESR-Signal (Maximum)	korrigiertes ESR-Signal ^a	Zeit [min]	ESR-Signal (Maximum)	korrigiertes ESR-Signal ^a
0	0	0	0	0	0
11	1.42	0.71	15	0.71	0.71
30	2.63	1.32	30	0.96	0.96
45	3.09	1.55	45	1.14	1.14
60	2.91	1.46	60	1.19	1.19
75	2.75	1.38	75	1.21	1.21
90	2.71	1.36	90	1.18	1.18
105	2.58	1.29	105	1.14	1.14
120	2.53	1.26	120	1.10	1.10
135	2.35	1.17	135	1.09	1.09
150	2.35	1.17	150	1.07	1.07
165	-	-	-	-	-
180	2.29	1.14	-	-	-
195	2.14	1.07	-	-	-

^a referenziert auf 2.63 mW

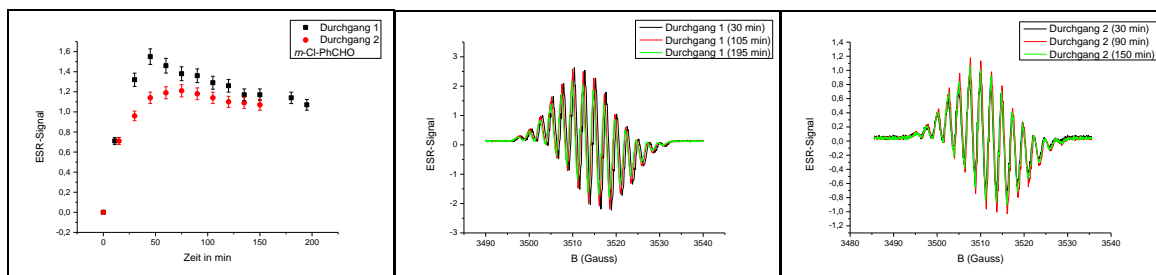
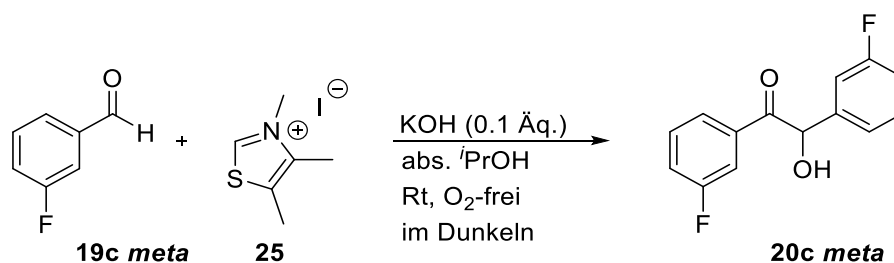


Abb. 127: Verlauf des ESR-Signales über die Zeit der Benzoinkondensation mit *m*-Cl-PhCHO **19b meta**. Es wurden zwei unabhängig voneinander durchgeführte Durchgänge dargestellt.

Tabelle 61: Übersicht der *k*-Werte der Radikalabnahme der Benzoinkondensation aus *m*-Cl-PhCHO **19b meta** (0.4 M) mit Katalysator **25** (0.1 Äq.) in abs. ⁱPrOH:

Eintrag	Aldehyd	k_{Abnahme} [1/min] (1. Durchgang)	k_{Abnahme} [1/min] (2. Durchgang)	Mittelwert
1	<i>m</i> -Cl-PhCHO	0.009 ± 0.002 ($R^2 = 0.977$)	0.009 ± 0.004 ($R^2 = 0.992$)	0.009 ± 0.003

ESR-Kinetik: Benzoinkondensation mit *m*-F-PhCHO



Diese Reaktion wurde nach der Allgemeinen Arbeitsvorschrift **6** durchgeführt. Es wurde *m*-F-PhCHO **19c meta** (127 μ L, 1.20 mmol, 1.0 Äq.) zur Katalysatorlösung gegeben.

Umsatz zu Benzoin nach 4 Std. (aus ¹H-NMR bestimmt): 1. Durchgang: 91%; 2. Durchgang: 97%; Mittelwert: 94%.

Tabelle 62: ESR-Daten der Benzoinkondensation mit *m*-F-PhCHO **19c meta** (0.4 M) und 3,4,5-Trimethylthiazolium Iodid **25** (0.1 Äq.) und KOH (0.1 Äq.) in *i*PrOH mit den ESR-Parametern: centre field: 3515 G (Durchgang 1), 3514 (Durchgang 2); sweep width 50 G; $t_{\text{const.}}$ 10.24 ms; sweeptime 41.94 s; microwave power 10.50 mW (Durchgang 1), 10.49 (Durchgang 2).

Durchgang 1			Durchgang 2		
Zeit [min]	ESR-Signal (Maximum)	korrigiertes ESR-Signal ^a	Zeit [min]	ESR-Signal (Maximum)	korrigiertes ESR-Signal ^a
0	0	0	0	0	0
11	2.30	1.15	8	3.83	1.92
30	3.23	1.62	30	3.52	1.76
45	3.26	1.63	45	3.26	1.63
60	3.07	1.54	60	3.06	1.53
75	2.98	1.49	75	3.00	1.50
90	2.99	1.50	90	2.91	1.46
105	2.69	1.35	105	2.85	1.42
120	2.61	1.31	120	2.73	1.37
135	2.59	1.29	135	2.63	1.32
150	2.39	1.19	150	2.51	1.26
165	2.39	1.19	-	-	-
180	2.25	1.13	-	-	-
195	2.18	1.09	-	-	-

^a referenziert auf 2.63 mW

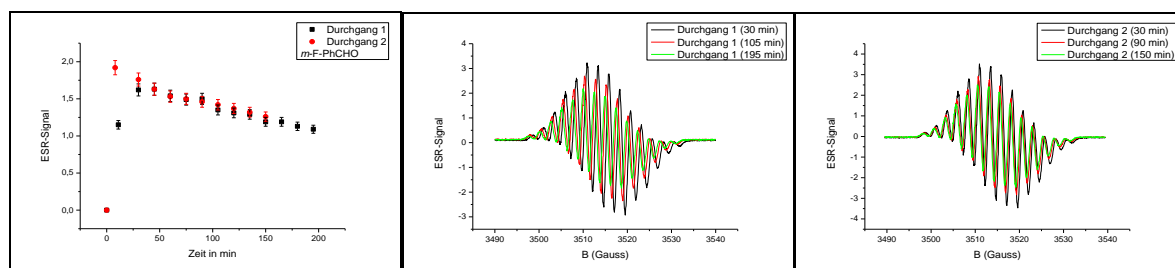
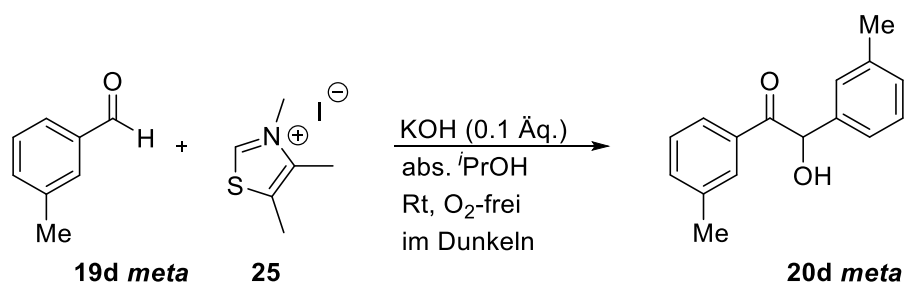


Abb. 128: Verlauf des ESR-Signales über die Zeit der Benzoinkondensation mit *m*-F-PhCHO **19c meta**. Es wurden zwei unabhängig voneinander durchgeführte Durchgänge aufgezeigt.

Tabelle 63: Übersicht der k -Werte der Radikalabnahme der Benzoinkondensation aus *m*-F-PhCHO **19c meta** (0.4 M) mit Katalysator **25** (0.1 Äq.) in abs. *i*PrOH:

Eintrag	Aldehyd	k_{Abnahme} [1/min] (1. Durchgang)	k_{Abnahme} [1/min] (2. Durchgang)	Mittelwert
1	<i>m</i> -F-PhCHO	0.003 ± 0.003 (R2=0.969)	0.011 ± 0.002 (R2= 0.985)	0.007 ± 0.003

ESR-Kinetik: Benzoinkondensation mit *m*-Me-PhCHO



Es wurde die Allgemeine Arbeitsvorschrift **6** angewendet. Zur Katalystorlösung wurde *m*-Me-PhCHO **19d meta** (141 μL , 1.20 mmol, 1.0 $\u00c4\text{q.}$) gegeben.

Umsatz zu Benzoin nach 4 Std. (aus $^1\text{H-NMR}$ bestimmt): 1. Durchgang: 95%; 2. Durchgang: 95%; Mittelwert: 95%.

Tabelle 64: ESR-Daten der Benzoinkondensation mit *m*-Me-PhCHO **19d meta** (0.4 M) und 3,4,5-Trimethylthiazolium Iodid **25** (0.1 $\u00c4\text{q.}$) und KOH (0.1 $\u00c4\text{q.}$) in $^i\text{PrOH}$ mit den ESR-Parametern: centre field: 3515 G; sweep width 50 G ; $t_{\text{const.}}$ 10.24 ms; sweeptime 41.94 s; microwave power 10.49 mW (Durchgang 1), 2.63 mW (Durchgang 2).

Durchgang 1			Durchgang 2		
Zeit [min]	ESR-Signal (Maximum)	korrigiertes ESR-Signal ^a	Zeit [min]	ESR-Signal (Maximum)	korrigiertes ESR-Signal ^a
0	0	0	0	0	0
13	3.20	1.60	17	2.10	2.09
30	3.03	1.52	30	1.85	1.85
45	2.69	1.34	45	1.63	1.63
60	2.19	1.10	60	1.53	1.52
75	2.08	1.04	75	1.38	1.38
90	1.87	0.94	90	1.26	1.26
105	1.82	0.91	105	1.16	1.16
120	1.74	0.87	120	1.09	1.09
135	1.69	0.85	135	1.04	1.04
150	1.72	0.86	150	1.01	1.01
165	1.65	0.83	165	0.99	0.99
180	1.67	0.84	180	0.94	0.93
195	1.61	0.80	195	0.92	0.92

^a referenziert auf 2.63 mW

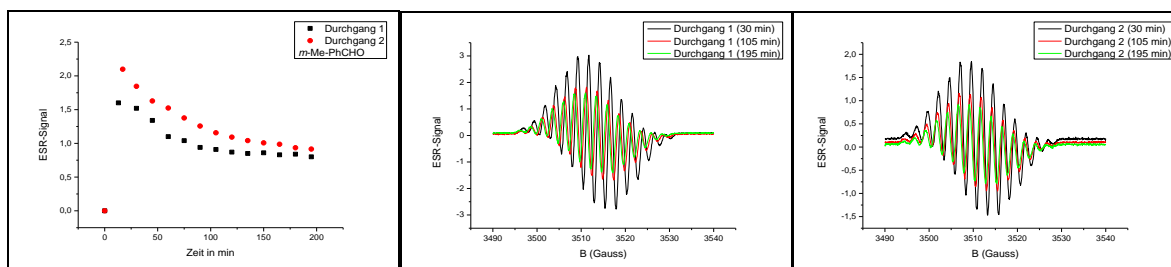
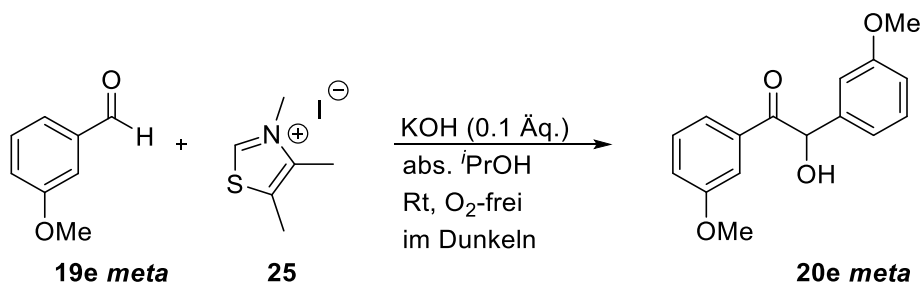


Abb. 129: Verlauf des ESR-Signales über die Zeit der Benzoinkondensation mit *m*-Me-PhCHO **19d meta**. Es wurden zwei unabhängig voneinander durchgeführte Durchgänge aufgezeigt.

Tabelle 65: Übersicht der k -Werte der Radikalabnahme der Benzoinkondensation aus *m*-Me-PhCHO **19d meta** (0.4 M) mit Katalysator **25** (0.1 Äq.) in abs. ^{*i*}PrOH:

Eintrag	Aldehyd	k_{Abnahme} [1/min] (1. Durchgang)	k_{Abnahme} [1/min] (2. Durchgang)	Mittelwert
1	<i>m</i> -Me-PhCHO	0.018 ± 0.003 ($R^2=967$)	$0.015 \pm 6.91E-4$ ($R^2= 0.998$)	0.017 ± 0.002

ESR-Kinetik: Benzoinkondensation mit *m*-OMe-PhCHO



Für diese Reaktion wurde die Allgemeine Arbeitsvorschrift **6** verwendet. Die Katalysatorlösung wurde mit *m*-OMe-PhCHO **19e meta** (146 μ L, 1.20 mmol, 1.0 Äq.) versetzt.

Umsatz zu Benzoin nach 4 Std. (aus ¹H-NMR bestimmt): 1. Durchgang: 67%; 2. Durchgang: 83%; Mittelwert: 75%.

Tabelle 66: ESR-Daten der Benzoinkondensation mit *m*-OMe-PhCHO **19e meta** (0.4 M) und 3,4,5-Trimethylthiazolium Iodid **25** (0.1 Äq.) und KOH (0.1 Äq.) in ⁱPrOH mit den ESR-Parametern: centre field: 3515 G; sweep width 50 G; t_{const.} 10.24 ms; sweeptime 41.94 s; microwave power 2.63 mW (Durchgang 1), 10.49 mW (Durchgang 2).

Durchgang 1			Durchgang 2		
Zeit [min]	ESR-Signal (Maximum)	korrigiertes ESR-Signal ^a	Zeit [min]	ESR-Signal (Maximum)	korrigiertes ESR-Signal ^a
0	0	0	0	0	0
20	1.05	1.05	15	1.44	0.72
30	1.33	1.33	30	2.11	1.06
45	1.48	1.48	45	2.48	1.24
60	1.51	1.51	60	2.58	1.29
75	1.35	1.35	75	2.34	1.17
93	1.18	1.18	90	2.02	1.01
105	1.12	1.12	105	1.84	0.92
120	1.01	1.01	120	1.69	0.85
135	0.98	0.98	135	1.55	0.77
150	0.92	0.92	150	1.49	0.75
-	-	-	165	1.42	0.71
-	-	-	180	1.34	0.67
-	-	-	195	1.35	0.67

^a referenziert auf 2.63 mW

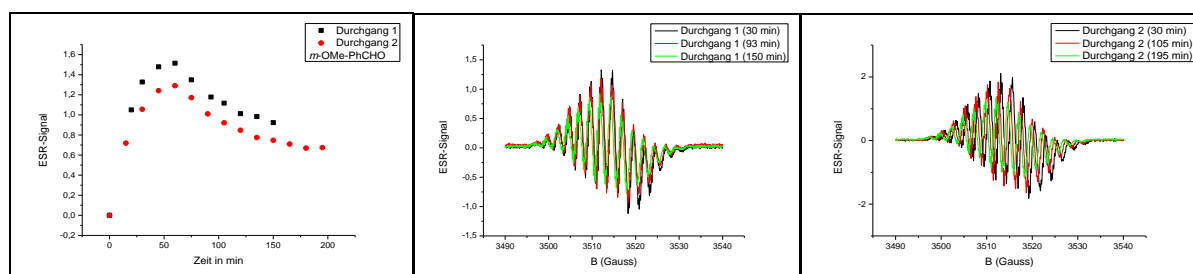


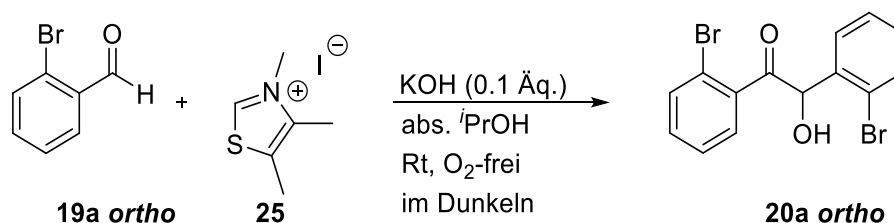
Abb. 130: Verlauf des ESR-Signales über die Zeit der Benzoinkondensation mit *m*-OMe-PhCHO **19e meta**. Es wurden zwei unabhängig voneinander durchgeführte Durchgänge aufgezeigt.

Tabelle 67: Übersicht der *k*-Werte der Radikalabnahme der Benzoinkondensation aus *m*-OMe-PhCHO **19e meta** (0.4 M) mit Katalysator **25** (0.1 Äq.) in abs. ⁱPrOH:

Eintrag	Aldehyd	<i>k</i> _{Abnahme} [1/min] (1. Durchgang)	<i>k</i> _{Abnahme} [1/min] (2. Durchgang)	Mittelwert
1	<i>m</i> -OMe-PhCHO	0.018 ± 0.002 (R ² = 0.996)	0.017 ± 0.001 (R ² = 0.995)	0.018 ± 0.002

10.5.5.3: *ortho*-Verbindungen

ESR-Kinetik: Benzoinkondensation mit *o*-Br-PhCHO



Hier wurde die Allgemeine Arbeitsvorschrift **6** angewendet. Es wurde *o*-Br-PhCHO **19a ortho** (140 μ L, 1.20 mmol, 1.0 Äq.) zur Katalysatorlösung gegeben.

Umsatz zu Benzoin nach 4 Std. (aus ¹H-NMR bestimmt): 1. Durchgang: 63%; 2. Durchgang: 41%; Mittelwert: 52%.

Tabelle 68: ESR-Daten der Benzoinkondensation mit *o*-Br-PhCHO **19a ortho** (0.4 M) und 3,4,5-Trimethylthiazolium Iodid **25** (0.1 Äq.) und KOH (0.1 Äq.) in *i*PrOH mit den ESR-Parametern: centre field: 3512 G (Durchgang 1), 3514 G (Durchgang 2); sweep width 50 G; $t_{\text{const.}}$ 10.24 ms; sweeptime 41.94 s; microwave power 0.66 mW.

Durchgang 1			Durchgang 2		
Zeit [min]	ESR-Signal (Maximum)	korrigiertes ESR-Signal ^a	Zeit [min]	ESR-Signal (Maximum)	korrigiertes ESR-Signal ^a
0	0	0	0	0	0
8	5.86	11.69	11	6.66	13.28
30	7.84	15.63	30	-	-
45	9.70	19.34	45	11.66	23.24
60	10.97	21.87	60	13.62	27.16
75	12.19	24.31	75	15.05	29.99
90	12.84	25.59	90	15.96	31.81
105	13.22	26.35	105	16.40	32.70
120	13.24	26.40	120	16.47	32.84
137	13.15	26.21	135	16.27	32.44
150	12.79	25.51	150	15.19	30.29
165	12.49	24.89	165	14.93	29.77
180	12.25	24.42	180	14.37	28.66
195	12.27	24.45	195	13.88	27.68

^a referenziert auf 2.63 mW

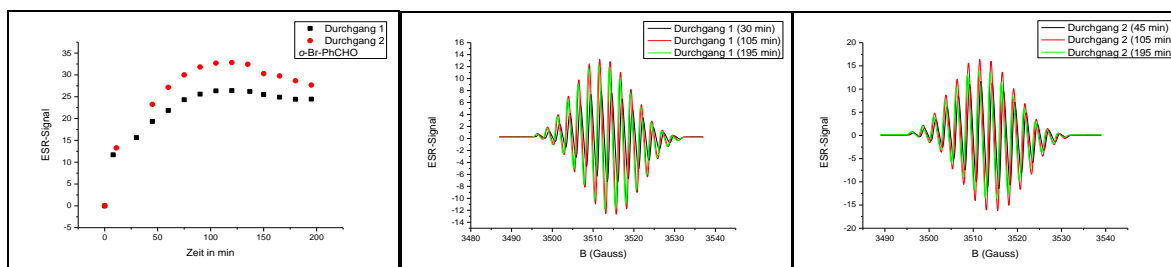
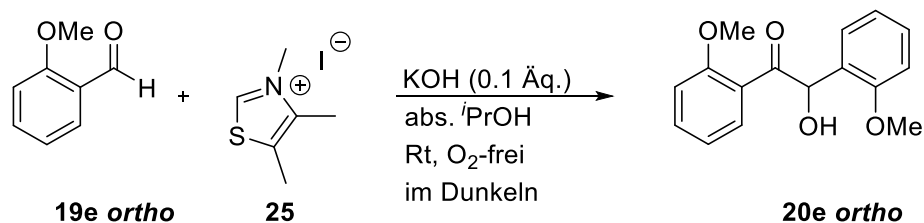


Abb. 131: Verlauf des ESR-Signales über die Zeit der Benzoinkondensation mit *o*-Br-PhCHO **19a ortho**. Es wurden zwei unabhängig voneinander durchgeführte Durchgänge aufgezeigt.

Tabelle 69: Übersicht der k -Werte der Radikalabnahme der Benzoinkondensation aus *o*-Br-PhCHO **19a ortho** (0.4 M) mit Katalysator **25** (0.1 Äq.) in abs. ^tPrOH:

Eintrag	Aldehyd	k_{Abnahme} [1/min] (1. Durchgang)	k_{Abnahme} [1/min] (2. Durchgang)	Mittelwert
1	<i>o</i> -Br-PhCHO	0.007 ± 0.012 ($R^2 = 0.909$)	0.008 ± 0.009 ($R^2 = 0.929$)	0.008 ± 0.011

ESR-Kinetik: Benzoinkondensation mit *o*-OMe-PhCHO



Es wurde die Allgemeine Arbeitsvorschrift **6** für diese Reaktion angewendet. Es wurde *o*-OMe-PhCHO **19e ortho** (163 mg, 1.20 mmol, 1.0 Äq.) zur Katalysatorlösung gegeben.

Umsatz zu Benzoin nach 4 Std. (aus ¹H-NMR bestimmt): 1. Durchgang: 45%; 2. Durchgang: 25%; Mittelwert: 35%.

Tabelle 70: ESR-Daten der Benzoinkondensation mit *o*-OMe-PhCHO **19e ortho** (0.4 M) und 3,4,5-Trimethylthiazolium Iodid **25** (0.1 Äq.) und KOH (0.1 Äq.) in *i*PrOH mit den ESR-Parametern: centre field: 3508 G (Durchgang 1), 3514 G (Durchgang 2); sweep width 50 G; $t_{\text{const.}}$ 10.24 ms; sweeptime 41.94 s; microwave power 0.66 mW.

Durchgang 1			Durchgang 2		
Zeit [min]	ESR-Signal (Maximum)	korrigiertes ESR-Signal ^a	Zeit [min]	ESR-Signal (Maximum)	korrigiertes ESR-Signal ^a
0	0	0	0	0	0
13	3.54	7.05	29	1.49	2.97
30	2.17	4.32	45	1.42	2.83
45	1.54	3.06	60	1.34	2.67
60	1.22	2.44	75	1.23	2.45
75	1.05	2.09	90	1.14	2.27
90	0.89	1.77	105	1.07	2.13
105	0.80	1.59	120	1.02	2.02
120	0.75	1.50	135	0.93	1.86
135	0.81	1.61	150	0.91	1.81
161	0.76	1.51	-	-	-
165	0.75	1.49	-	-	-
180	0.73	1.45	-	-	-
195	0.74	1.47	-	-	-

^a referenziert auf 2.63 mW

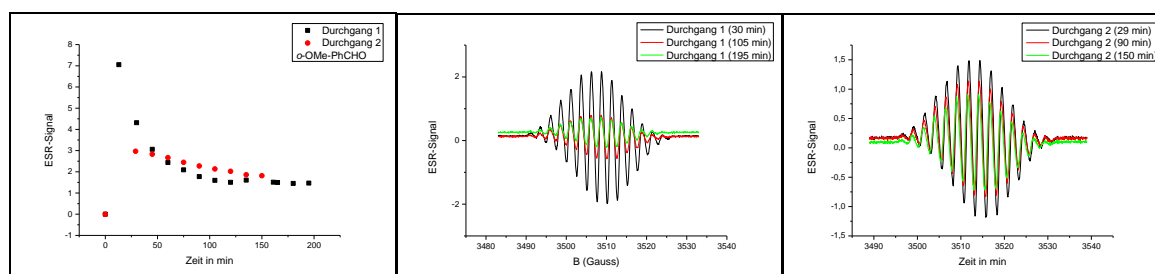
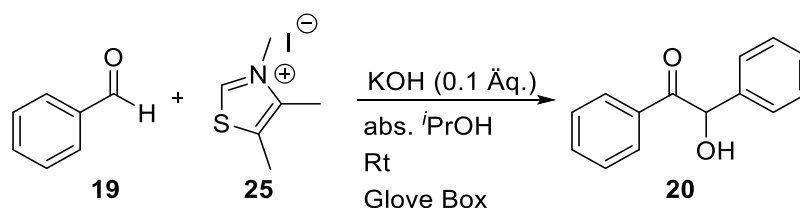


Abb. 132: Verlauf des ESR-Signales über die Zeit der Benzoinkondensation mit *o*-OMe-PhCHO **19e ortho**. Es wurden zwei unabhängig voneinander durchgeführte Durchgänge aufgezeigt.

Tabelle 71: Übersicht der k -Werte der Radikalabnahme der Benzoinkondensation aus *o*-OMe-PhCHO **19e ortho** (0.4 M) mit Katalysator **25** (0.1 Äq.) in abs. *i*PrOH:

Eintrag	Aldehyd	k_{Abnahme} [1/min] (1. Durchgang)	k_{Abnahme} [1/min] (2. Durchgang)	Mittelwert
1	<i>o</i> -OMe-PhCHO	$0.038 \pm 8.51\text{E-}4$ ($R^2 = 0.999$)	0.005 ± 0.002 ($R^2 = 0.992$)	0.022 ± 0.001

10.5.6: ESR-Untersuchung: Benzoinkondensation mit PhCHO in der Glove Box



Die Reaktion wurde nach der Allgemeinen Arbeitsvorschrift **6** durchgeführt. Allerdings wurde die eigentliche Benzoinkondensation in einer Glove Box der Firma Braun unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt, dazu wurde PhCHO **19** (129 mg, 122 μ L, 1.20 mmol, 1.0 Äq.) zur Katalysatorlösung gegeben.

Umsatz zu Benzoin nach 6 Stunden (aus $^1\text{H-NMR}$ bestimmt): 99%.

Es konnte ein ESR-Signal aufgenommen werden.

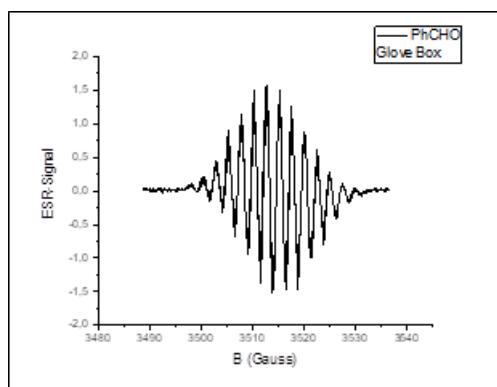
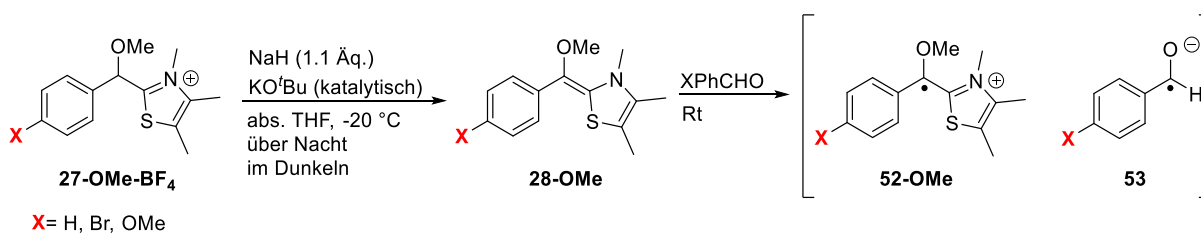


Abb. 133: ESR-Signal der Benzoinkondensation mit PhCHO **19** unter Standardbedingungen. Benzoinkondensation wurde in einer Glovebox unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt.

10.5.7: ESR: Erzeugung der Radikale aus OMe-geschützten Breslowintermediaten

10.5.7.1: Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Erzeugung der Radikale aus OMe-geschützten Breslowintermediaten **7**



Durchführung:

Die Reaktion wurde unter Schlenkbedingungen und nach einer Vorschrift von Mayr *et al.*^[69] (Darstellung der OMe-geschützten Breslowintermediate) durchgeführt.

Die Darstellung der OMe-Breslowintermediate wurde nach der Allgemeinen Arbeitsvorschrift **4** durchgeführt. Anschließend wurde überprüft, ob die OMe-Breslowintermediate entstanden sind. Dafür wurden jeweils 1 mL der Reaktionslösung entnommen und das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde in C₆D₆ aufgenommen und in ein mit Stickstoff gefülltes NMR-Röhrchen (3x evakuiert, 3x mit N₂ befüllt) gegeben, für eine ¹H-NMR-Messung.

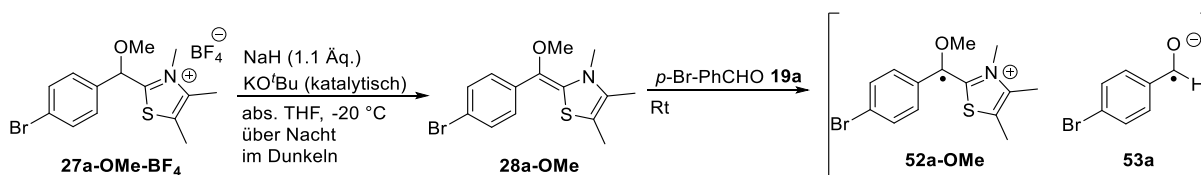
Zur restlichen Reaktionslösung wurden bei Raumtemperatur die Aldehyde **19**, **19a**, **19e** (1.0 Äq., 0.12 mmol) gegeben. Im Anschluss wurden 0.3 mL dieser Lösung für eine ESR-Messung entnommen (ESR-Röhrchen wurde vorher 3x evakuiert und mit N₂ befüllt und mit einem Septum verschlossen) für eine ESR-Messung.

ESR-Messung:

Die Reaktion wurde ESR-spektroskopisch verfolgt. Jenachdem wie viel Zeit die Einstellung des ESR-Spektrometers in Anspruch genommen hatte, wurde die erste ESR-Messung nach ca. 10 Minuten durchgeführt. Alle 15 Minuten wurde ein ESR-Spektrum aufgenommen.

10.5.7.2: ESR-Messung: *para*-Verbindungen:

p-Br-OMe-geschütztes Breslowintermediat



Die Reaktion wurde nach der Allgemeinen Arbeitsvorschrift **7** durchgeführt. **27a-OMe-BF₄** (66 mg, 0.16 mmol, 1.0 Äq.) wurde zu einer Suspension aus NaH (10 mg, 0.18 mmol, 1.1 Äq.) in abs. THF bei -20 °C gegeben. Diese Suspension wurde mit KO^tBu (katalytische Menge) versetzt und über Nacht bei -20 °C gelagert. Im Anschluss wurde die Reaktionslösung mit *p*-Br-PhCHO **19a** (22 mg, 0.12 mmol, 1.0 Ä.) versetzt.

Es wurden ESR-Signale beobachtet.

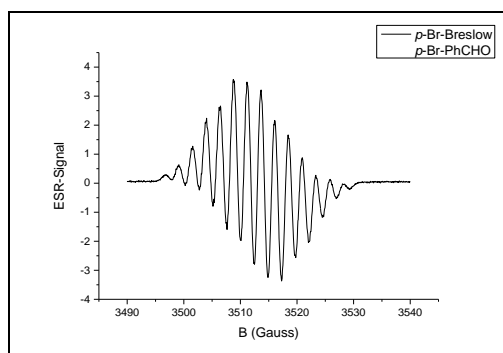
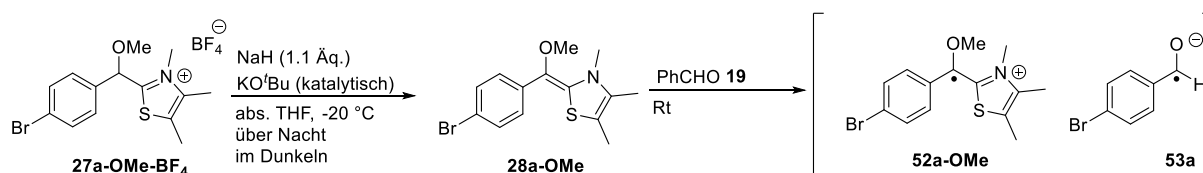


Abb. 134: ESR-Signal aufgenommen aus der Reaktion des *p*-Br-OMe-geschützten Breslowintermediates **28a-OMe** mit *p*-Br-PhCHO **19a** in abs. THF mit den ESR-Parametern: centre field: 3515 G, sweep width 50 G; $t_{\text{const.}}$ 10.24 ms; sweeptime 41.94 s; microwave power 2.64 mW.

ESR-Messung: *p*-Br-OMe-geschütztes Breslowintermediat



Für diese Reaktion wurde die Allgemeine Arbeitsvorschrift **7** angewendet. **27a-OMe-BF₄** (66 mg, 0.16 mmol, 1.0 Äq.) wurde zu einer Suspension aus NaH (10 mg, 0.18 mmol, 1.1 Äq.) in abs. THF bei -20 °C gegeben. Anschließend wurde KO^tBu (katalytische Menge) zu eben genannter Suspension gegeben. Anschließend wurde das entstandene Breslowintermediat **28a-OMe** mit PhCHO **19** (12 µL, 0.12 mmol, 1.0 Äq.) versetzt.

Es konnten ESR-Signale beobachtet werden.

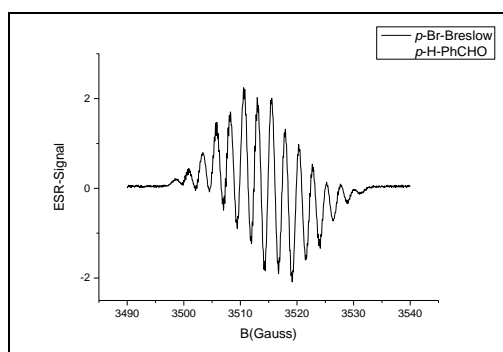
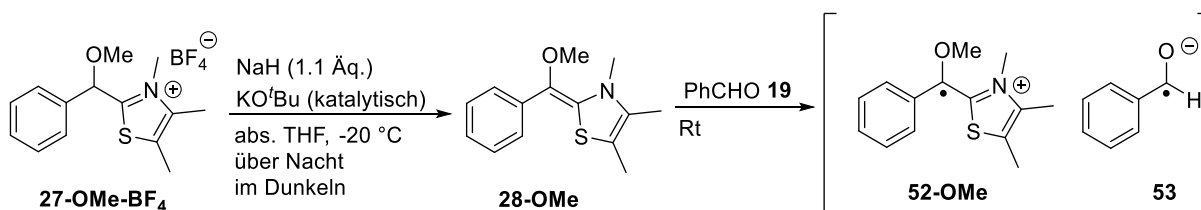


Abb. 135: ESR-Signal aufgenommen aus der Reaktion des *p*-Br-OMe-geschützten Breslowintermediates **28a-OMe** mit PhCHO **19** in abs. THF mit den ESR-Parametern: centre field: 3520 G, sweep width 50 G; $t_{\text{const.}}$ 10.24 ms; sweeptime 41.94 s; microwave power 2.63 mW.

ESR-Messung: OMe-geschütztes Breslowintermediat



Die Reaktion wurde nach der Allgemeinen Arbeitsvorschrift **7** durchgeführt. **27-OMe-BF₄** (56 mg, 0.12 mmol, 1.0 Äq.) wurde zu einer Suspension aus NaH (10 mg, 0.18 mmol, 1.1 Äq.) in abs. THF bei $-20\text{ }^\circ\text{C}$ gegeben. Anschließend wurde KOtBu (katalytische Menge) zu dieser Suspension gegeben. Daraufhin wurde zum Breslowintermediat **28-OMe** PhCHO **19** (12 μL , 0.12 mmol, 1.0 Äq.) gegeben.

Es konnten ESR-Spektren aufgenommen werden.

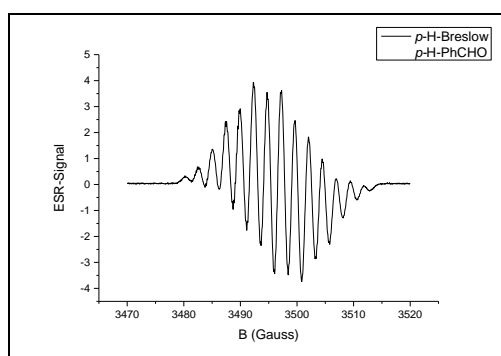
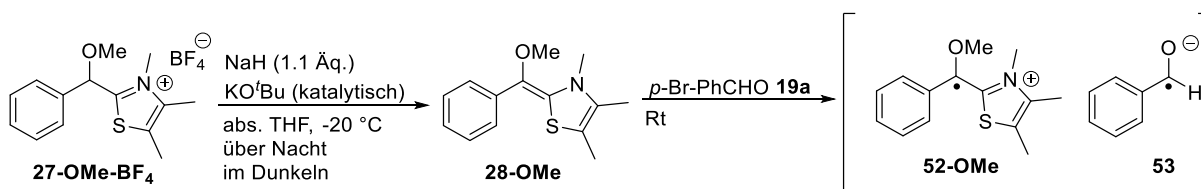


Abb. 136: ESR-Signal aufgenommen aus der Reaktion des OMe-geschützten Breslowintermediates **28-OMe** mit PhCHO **19** in abs. THF mit den ESR-Parametern: centre field: 3495 G, sweep width 50 G; $t_{\text{const.}}$ 10.24 ms; sweeptime 41.94 s; microwave power 10.5 mW.

ESR-Messung: OMe-geschütztes Breslowintermediat



Die Reaktion wurde unter Anwendung der Allgemeinen Arbeitsvorschrift **7** durchgeführt. **27-OMe-BF₄** (56 mg, 0.16 mmol, 1.0 Äq.) wurde zu einer Suspension aus NaH (10 mg, 0.18 mmol, 1.1 Äq.) in abs. THF bei $-20\text{ }^\circ\text{C}$ gegeben. Im Anschluss wurde diese Suspension mit KOtBu (katalytische Menge) versetzt. Draufhin wurde das Breslowintermediat **28-OMe** mit *p*-Br-PhCHO **19a** (22 mg, 0.12 mmol, 1.0 Äq.) versetzt.

Es wurde ein ESR-Spektrum aufgenommen.

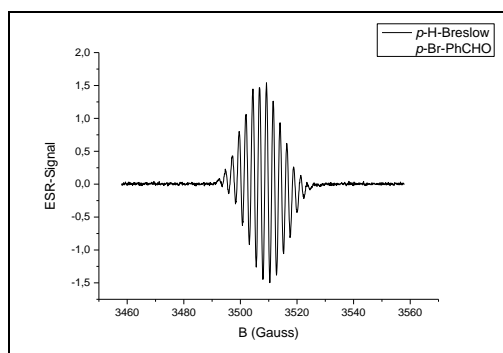
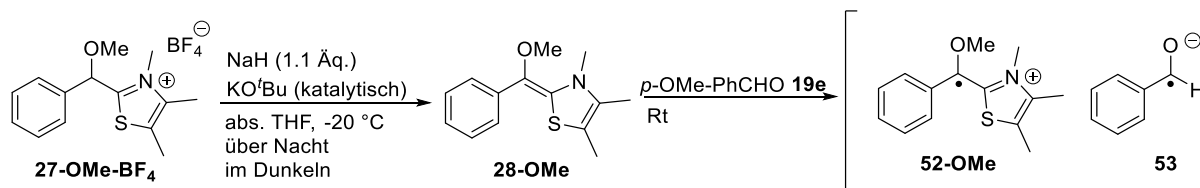


Abb. 137: ESR-Signal aufgenommen aus der Reaktion des OMe-geschützten Breslowintermediates **28-OMe** mit *p*-Br-PhCHO **19a** in abs. THF mit den ESR-Parametern: centre field: 3508 G, sweep width 100 G; $t_{\text{const.}}$ 10.24 ms; sweeptime 41.94 s; microwave power 2.64 mW.

ESR-Messung: OMe-geschütztes Breslowintermediat



Die Reaktion wurde nach der Allgemeinen Arbeitsvorschrift **7** durchgef\u00fchrt. **27-OMe-BF₄** (56 mg, 0.16 mmol, 1.0 \u00c4q.) wurde zu einer Suspension aus NaH (10 mg, 0.18 mmol, 1.1 \u00c4q.) in abs. THF bei -20 $^\circ\text{C}$ gegeben. Anschließend wurde KO^tBu (katalytische Menge) zu eben genannter Suspension gegeben. Daraufhin wurde das entstandene Breslowintermediat **28-OMe** mit *p*-OMe-PhCHO **19e** (15 μL , 0.12 mmol, 1.0 \u00c4q.) versetzt.

Es konnten ESR-Signale beobachtet werden.

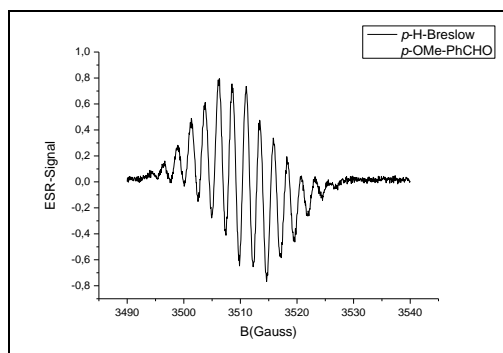
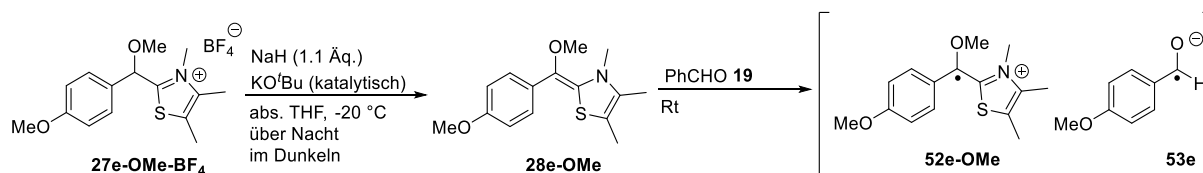


Abb. 138: ESR-Signal aufgenommen aus der Reaktion des OMe-geschützten Breslowintermediates **28-OMe** mit *p*-OMe-PhCHO **19e** in abs. THF mit den ESR-Parametern: centre field: 3515 G, sweep width 50 G; $t_{\text{const.}}$ 10.24 ms; sweeptime 41.94 s; microwave power 10.5 mW.

ESR-Messung: *p*-OMe-OMe-geschütztes Breslowintermediat



Es wurde die Allgemeine Arbeitsvorschrift **7** für diese Reaktion benutzt. **27e-OMe-BF₄** (58 mg, 0.16 mmol, 1.0 Äq.) wurde zu einer Suspension aus NaH (10 mg, 0.18 mmol, 1.1 Äq.) in abs. THF bei -20 °C gegeben. Im Anschluss wurde diese Suspension mit KO^tBu (katalytische Menge) versetzt. Anschließend wurde zum entstandenen Breslowintermediat **28e-OMe** PhCHO **19** (12 μ L, 0.12 mmol, 1.0 Äq.) gegeben.

Es wurden ESR-Signale beobachtet.

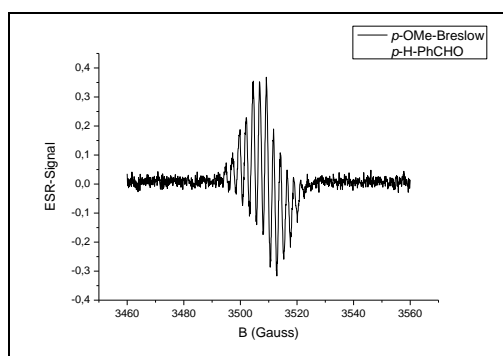
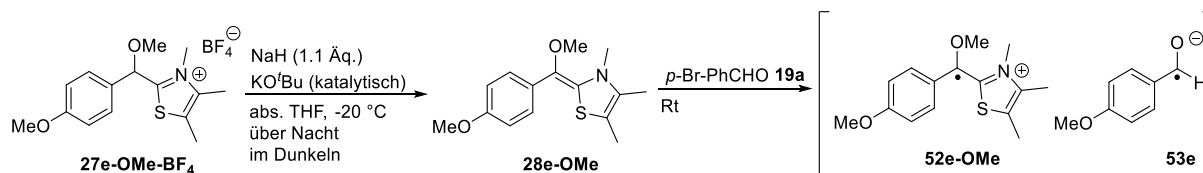


Abb. 139: ESR-Signal aufgenommen aus der Reaktion des *p*-OMe-OMe-geschützten Breslowintermediates **28e-OMe** mit PhCHO **19** in abs. THF mit den ESR-Parametern: centre field: 3510 G, sweep width 100 G; $t_{\text{const.}}$ 10.24 ms; sweeptime 41.94 s; microwave power 2.64 mW.

ESR-Messung: *p*-OMe-OMe-geschütztes Breslowintermediat



Die Reaktion wurde nach der Allgemeinen Arbeitsvorschrift **7** durchgeführt. **27e-OMe-BF₄** (58 mg, 0.16 mmol, 1.0 Äq.) wurde zu einer Suspension aus NaH (10 mg, 0.18 mmol, 1.1 Äq.) in abs. THF bei -20 °C gegeben. Im Anschluss wurde KO^tBu (katalytische Menge) zur eben genannten Suspension gegeben. Im Anschluss wurde das entstandene Breslowintermediat **28e-OMe** mit *p*-Br-PhCHO **19a** (22 mg, 0.12 mmol, 1.0 Äq.) versetzt.

Es wurden ESR-Spektren aufgenommen.

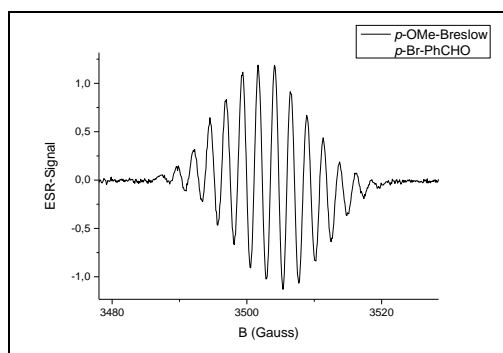
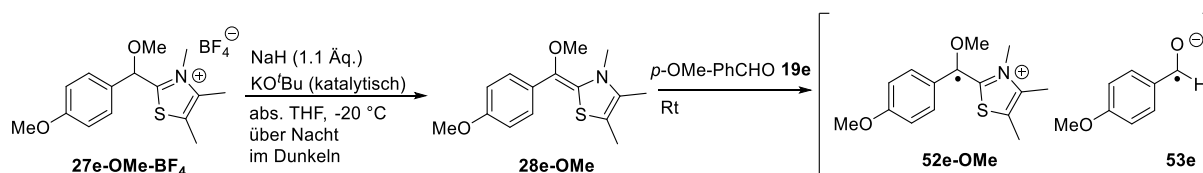


Abb. 140: ESR-Signal aufgenommen aus der Reaktion des *p*-OMe-OMe-geschützten Breslowintermediates **28e-OMe** mit *p*-Br-PhCHO **19a** in abs. THF mit den ESR-Parametern: centre field: 3510 G, sweep width 100 G; $t_{\text{const.}}$ 10.24 ms; sweeptime 41.94 s; microwave power 2.64 mW.

ESR-Messung: *p*-OMe-OMe-geschütztes Breslowintermediat



Für diese Reaktion wurde die Allgemeine Arbeitsvorschrift **7** benutzt. **27e-OMe-BF₄** (0.058 g, 0.160 mmol, 1.0 Äq.) wurde zu einer Suspension aus NaH (3 mg, 0.13 mmol, 1.1 Äq.) in abs. THF bei -20 °C gegeben. Anschließend wurde KOtBu (katalytische Menge) zu dieser Suspension gegeben. Daraufhin wurde zum entstandenen Breslowintermediat **28e-OMe** *p*-OMe-PhCHO **19e** (15 μ L, 0.12 mmol, 1.0 Äq.) gegeben.

Es konnten ESR-Signale beobachtet werden.

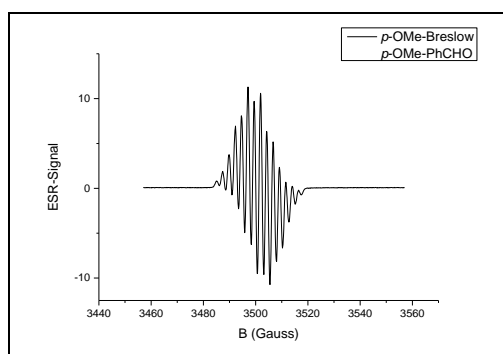


Abb. 141: ESR-Signal aufgenommen aus der Reaktion des *p*-OMe-OMe-geschützten Breslowintermediates **28e-OMe** mit *p*-OMe-PhCHO **19e** in abs. THF mit den ESR-Parametern: centre field: 3507 G, sweep width 100 G; $t_{\text{const.}}$ 10.24 ms; sweeptime 41.94 s; microwave power 2.63 mW.

10.5.8: ESR: Benzoinkondensation mit aliphatischen Aldehyden

10.5.8.1: Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Benzoinkondensation mit aliphatischen Verbindungen 8

Durchführung:

Die verwendeten Aldehyde (Propionaldehyd **83** und Acetaldehyd **82**) wurden vor Gebrauch frisch destilliert und vom Sauerstoff befreit (freeze-pump-thaw-Methode).

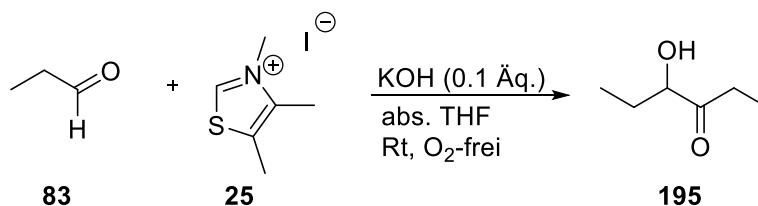
Die Reaktion wurde unter Schlenkbedingungen und unter Lichtausschluss durchgeführt. Der Präkatalystor 3,4,5-Trimethylthiazolium Iodid **25** (30.6 mg, 0.12 mmol, 0.1 Äq.) wurde in abs. LM (3 mL, THF oder *i*PrOH) suspendiert. Die Suspension wurde entgast (3x freeze-pump-thaw) und anschließend mit KOH (7.0 mg, 0.12 mmol, 0.1 Äq.) versetzt. Nach erneutem Entgasen (1x freeze-pump-thaw) wurde die Reaktionslösung 10 Minuten bei Raumtemperatur gerührt, bevor der Aldehyd (Propionaldehyd oder Acetaldehyd; 0.4 M bezogen auf die Reaktionslösung, 1.2 mmol, 1.0 Äq.) dazugegeben wurde. Anschließend wurden 0.3 mL per Spritze der Reaktionslösung entnommen und in ein vorher präpariertes ESR-Röhrchen gegeben. Das ESR-Röhrchen wurde mit einem Septum verschlossen, das Septum wurde mit Parafilm umwickelt. Die sauerstoffreiche Atmosphäre im ESR-Röhrchen wurde vorher entfernt, indem der Inhalt evakuiert wurde und dann mit Stickstoff aufgefüllt wurde (3x evakuieren, 3x mit Stickstoff befüllen). Anschließend wurde eine ESR-Messung durchgeführt. Die restliche Reaktionslösung im Schlenkrohr wurde weiter bei Raumtemperatur gerührt.

ESR-Messung:

Die erste ESR-Messung erfolgte aufgrund der Geräteeinstellungen ungefähr nach 10 Minuten.

10.5.8.2: Benzoinkondensation mit aliphatischen Aldehyden: Propionaldehyd **83**

Umsetzung der Benzoinkondensation in abs. THF mit Propionaldehyd **83** unter Standardbedingungen



Die Reaktion wurde nach der Allgemeinen Arbeitsvorschrift **8** durchgeführt. 3,4,5-Trimethylthiazolium Iodid **25** (30.6 mg, 0.12 mmol, 0.1 Äq.) und KOH (7.00 mg, 0.12 mmol, 0.1 Äq.) in abs. THF (3 mL) wurden mit Propionaldehyd **83** (86 μ L, 1.2 mmol, 1.0 Äq.) versetzt.

Es wurden zwei unabhängig voneinander durchgeführte Reaktionen durchgeführt. In beiden Fällen wurde ein ESR-Signal beobachtet.

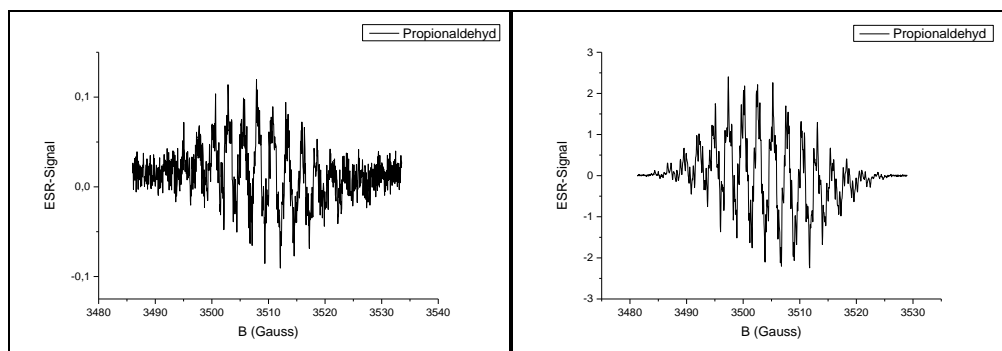
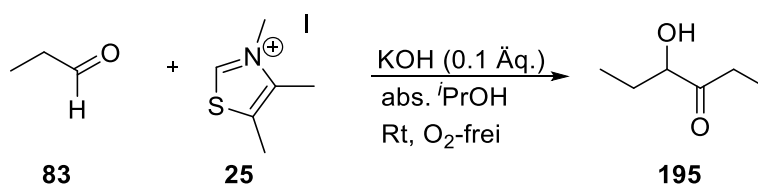


Abb. 142: ESR-Daten der Benzoinkondensation mit Propionaldehyd **83** (0.4 M) und 3,4,5-Trimethylthiazolium Iodid **25** (0.1 Äq.) und KOH (0.1 Äq.) in abs. THF mit den ESR-Parametern: centre field: 3513 G (Durchgang 1), 3503 G (Durchgang 2); sweep width 1000 G (Durchgang 1), 50 G (Durchgang 2); $t_{\text{const.}}$ 10.24 ms; sweeptime 41.94 s; microwave power 10.5 mW (Durchgang 1), 10.47 mW (Durchgang 2).

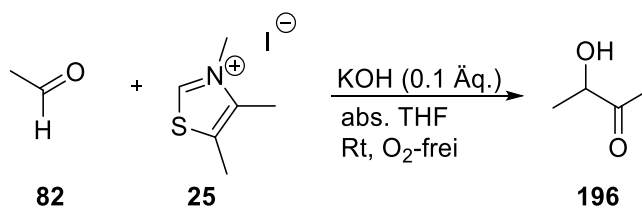
Umsetzung der Benzoinkondensation in abs. $^i\text{PrOH}$ mit Propionaldehyd **83** unter Standardbedingungen



Hier wurde die Allgemeine Arbeitsvorschrift **8** verwendet. Es wurde Propionaldehyd **83** (86 μL , 1.2 mmol, 1.0 Äq.) zu einer Reaktionslösung aus Präkatalysator 3,4,5-Trimethylthiazolium Iodid **25** (30.6 mg, 0.12 mmol, 0.1 Äq.) und KOH (7.00 mg, 0.12 mmol, 0.1 Äq.) in abs. $^i\text{PrOH}$ (3 mL) gegeben.

Es konnte kein ESR-Signal aufgenommen werden.

10.5.8.3: Benzoinkondensation mit aliphatischen Aldehyden: Acetaldehyd **82**



Für diese Reaktion wurde die Allgemeine Arbeitsvorschrift **8** benutzt. 3,4,5-Trimethylthiazolium Iodid **25** (30.6 mg, 0.12 mmol, 0.1 Äq.) und KOH (7.00 mg, 0.12 mmol, 0.1 Äq.) in abs. *i*PrOH (3 mL) wurden mit Acetaldehyd **82** (ca. 67 µL (genaue Zugabe erwies sich als schwierig), 1.2 mmol, 1.0 Äq.) versetzt.

Es wurde kein ESR-Signal aufgenommen.

10.5.9: ESR: Benzoinkondensation mit Triazolium und Imidazolium Katalysatoren

10.5.9.1: Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Benzoinkondensation mit Triazolium und Imidazolium Katalysatoren 9

Durchführung:

Die verwendeten Aldehyde wurden vor Gebrauch frisch destilliert oder mit Diethylether gewaschen, je nachdem, ob es sich um eine Flüssigkeit oder einen Feststoff handelte. Flüssige Aldehyde wurden vom Sauerstoff befreit (freeze-pump-thaw-Methode).

Die Reaktion wurde unter Schlenkbedingungen und Lichtausschluss durchgeführt. Der Präkatalysator (0.12 mmol, 0.1 Äq.) wurde in abs. LM (3 mL, *i*PrOH oder THF) suspendiert und entgast (3x freeze-pump-thaw) und je nachdem, um welchen Katalysator es sich handelte, mit KOH (0.12 mmol, 0.1 Äq.) versetzt. Anschließend wurde die Katalystorlösung erneut entgast (1x freeze-pump-thaw) und 10 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde Aldehyd (1.2 mmol, 1.0 Äq.) dazugegeben. Daraufhin wurden 0.3 mL der Reaktionslösung entnommen (per Spritze) und in ein vorher speziell präpariertes ESR-Röhrchen gegeben. Das ESR-Röhrchen wurde vorher evakuiert und mit Stickstoff befüllt (3x) und mit einem Septum verschlossen, welches mit Parafilm umwickelt wurde. Die restliche Reaktionslösung wurde drei Stunden bei Raumtemperatur weitergerührt.

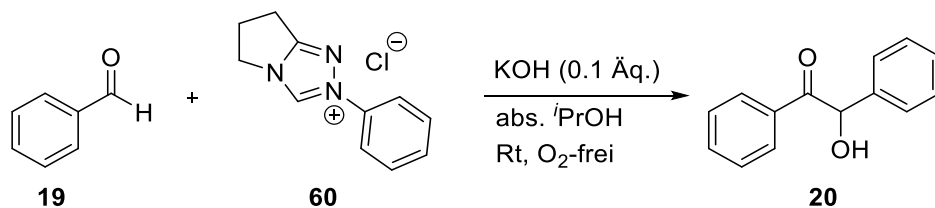
ESR-Messung:

Die erste ESR-Messung erfolgte nach ungefähr 10 Minuten.

NMR-Messung:

Nach drei Stunden wurde 1 mL der Reaktionslösung entnommen, das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der Rückstand wurde in CDCl₃ aufgenommen. Es wurde ein ¹H-NMR-Spektrum gemessen.

Benzoinkondensation mit PhCHO **19** und Triazolium Katalysator **60** unter Standardbedingungen

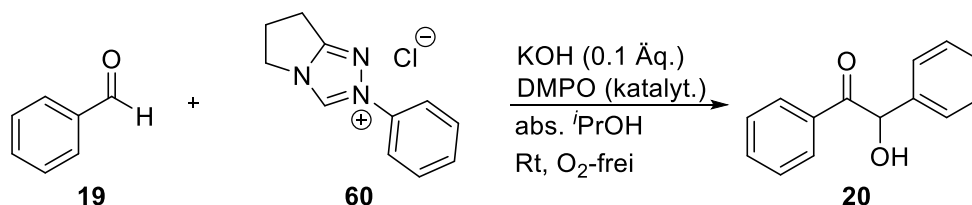


Es wurde die Allgemeine Arbeitsvorschrift **9** angewendet. Der Katalysator **60** (26 mg, 0.12 mmol, 0.1 Äq.) und KOH (7.00 mg, 0.12 mmol, 0.1 Äq.) wurden mit PhCHO **19** (122 μ L, 1.20 mmol, 1.0 Äq.) in abs. *i*PrOH (3 mL) versetzt.

Umsatz zu Benzoin: 5% Benzoin (3 Std.) und 84% Benzoin (24 Std.)

Es konnte kein ESR-Signal detektiert werden.

Benzoinkondensation mit PhCHO **19** und Triazolium Katalysator **60** unter Standardbedingungen unter Zugabe eines Radikalfängers (DMPO) in Hinblick auf kurzlebige Radikale

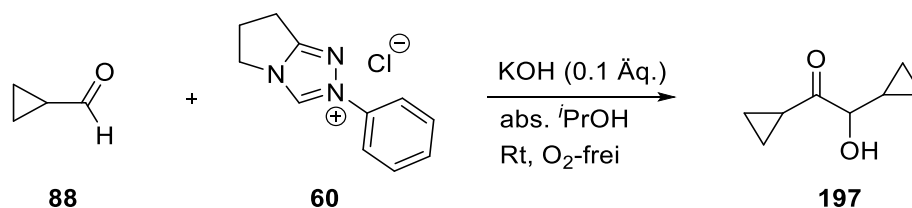


Hier wurde die Allgemeine Arbeitsvorschrift **9** angewendet. Es wurde zunächst zur Katalysatorlösung bestehend aus Triazolium Salz **60** (26 mg, 0.12 mmol, 0.1 Äq.) und KOH (7.0 mg, 0.12 mmol, 0.1 Äq.) in abs. *i*PrOH (3 mL) DMPO (katalytisch) gegeben und anschließend PhCHO **19** (122 μ L, 1.20 mmol, 1.0 Äq.).

Umsatz zu Benzoin: 99% Benzoin (4 Std.)

Es wurde kein ESR-Signal detektiert.

Benzoinkondensation mit Cyclopropylcarbaldehyd **88** und Triazolium Katalysator **60** unter Standardbedingungen

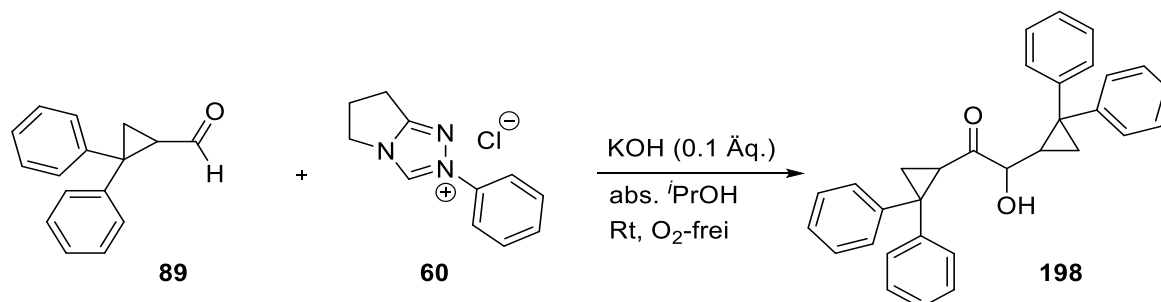


Für diese Reaktion wurde die Allgemeine Arbeitsvorschrift **9** angewendet. Es wurde Cyclopropylcarbaldehyd **88** (90 μ L, 1.2 mmol, 1.0 Äq.) zu einer Lösung aus Triazolium Salz **60** (26 mg, 0.12 mmol, 0.1 Äq.) und KOH (7.0 mg, 0.12 mmol, 0.1 Äq.) in abs. *i*PrOH (3 mL) gegeben.

Umsatz zu Benzoin: Kein Umsatz.

Es konnte kein ESR-Signal aufgenommen werden.

Benzoinkondensation mit Diphenylcyclopropylcarbaldehyd **89** und Triazolium Katalysator **60** unter Standardbedingungen

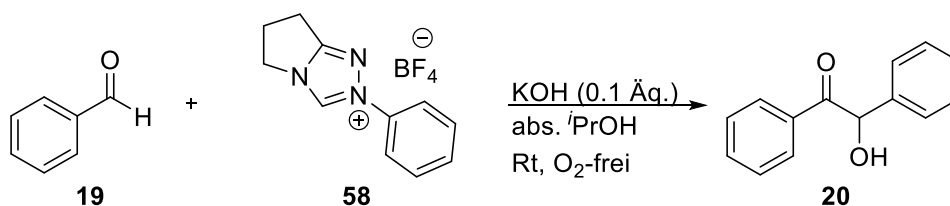


Hier wurde die Allgemeine Arbeitsvorschrift **9** angewendet. Diphenylcyclopropylcarbaldehyd **89** (267 mg, 1.20 mmol, 1.0 Äq.) wurde zu einer Lösung aus Triazolium Salz **60** (26 mg, 0.12 mmol, 0.1 Äq.) und KOH (7.0 mg, 0.12 mmol, 0.1 Äq.) in abs. *i*PrOH (3 mL) gegeben.

Umsatz zu Benzoin: Kein Umsatz.

Es wurden keine ESR-Signale detektiert.

Benzoinkondensation mit Benzaldehyd **19 und Triazolium Katalysator **58** unter Standardbedingungen**

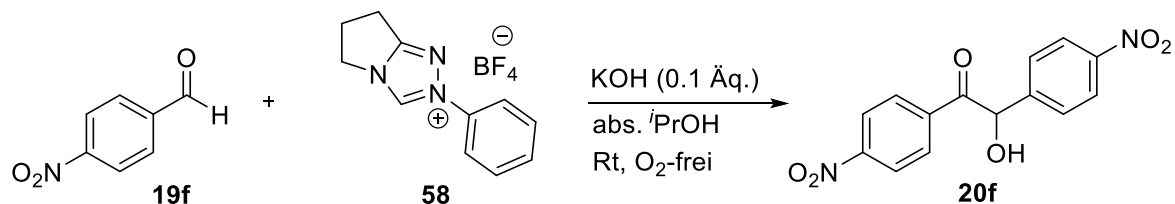


Diese Reaktion wurde nach der Allgemeinen Arbeitsvorschrift **9** durchgeführt. PhCHO **19** (122 μ L, 1.20 mmol, 1.0 Äq.) wurde zu einer Lösung aus Triazolium Katalysator **58** (32.7 mg, 0.12 mmol, 0.1 Äq.) und KOH (7.00 mg, 0.12 mmol, 0.1 Äq.) in abs. ⁱPrOH (3 mL) gegeben.

Umsatz zu Benzoin: 5% (6 Std.)

Es konnte kein ESR-Signal beobachtet werden.

Benzoinkondensation mit *p*-Nitrobenzaldehyd **19f und Triazolium Katalysator **58** unter Standardbedingungen**

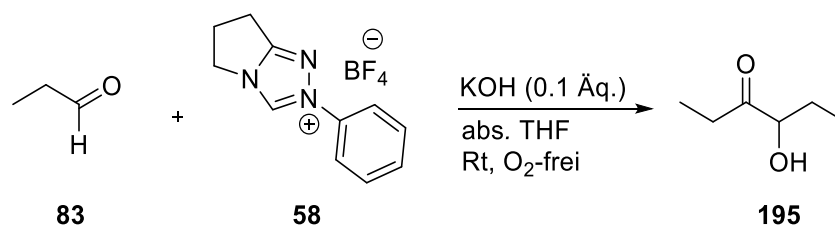


Die Allgemeine Arbeitsvorschrift **9** wurde für diese Benzoinkondensation angewendet. Triazolium Katalysator **58** (32.7 mg, 0.12 mmol, 0.1 Äq.) und KOH (6.73 mg, 0.12 mmol, 0.1 Äq.) in abs. ⁱPrOH (3 mL) wurden mit *p*-NO₂-PhCHO **19f** (181 mg, 1.20 mmol, 1.0 Äq.) versetzt.

Umsatz zu Benzoin: Es wurde kein Umsatz zu Benzoin beobachtet (5 Std.).

Es wurde kein ESR-Signal beobachtet.

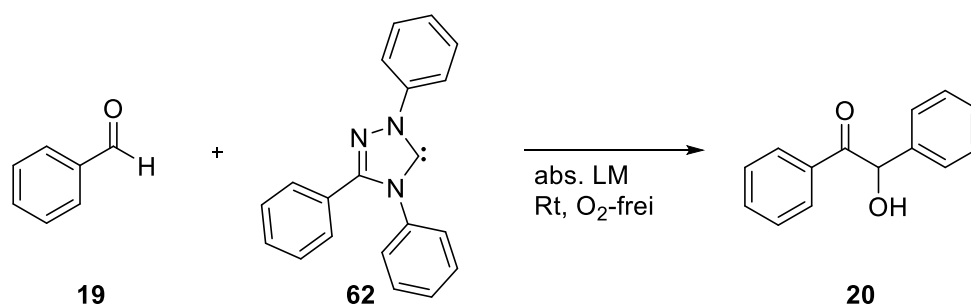
Benzoinkondensation mit Propionaldehyd **83** und Triazolium Katalysator **58** unter Standardbedingungen



Die Reaktion wurde nach der Allgemeinen Arbeitsvorschrift **9** durchgeführt. Die Katalysatorlösung bestehend aus Triazolium Salz **58** (32.7 mg, 0.12 mmol, 0.1 Äq.) und KOH (7.00 mg, 0.12 mmol, 0.1 Äq.) in abs. *i*PrOH wurde mit Propionaldehyd **83** (86 μ L, 1.2 mmol, 1.0 Äq.) versetzt.

Es wurde kein ESR-Signal detektiert.

Benzoinkondensation mit PhCHO **19** und Triazolium Katalysator **62** unter Standardbedingungen



Durchführung 1:

Diese Reaktion wurde nach der Allgemeinen Arbeitsvorschrift **9** durchgeführt. PhCHO **19** (122 μ L, 1.20 mmol, 1.0 Äq.) wurde zu einer Lösung aus Triazolium Katalysator **62** (39.5 mg von Verbindung **73**, 0.12 mmol, 0.1 Äq.) in abs. THF (3 mL) gegeben.

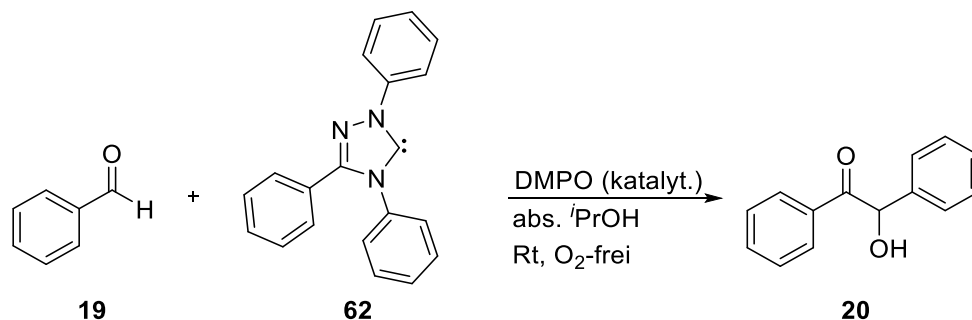
Durchführung 2:

Es wurde ebenfalls die Allgemeine Arbeitsvorschrift **9** angewendet. Der Katalysator **62** (39.5 mg von Verbindung **73**, 0.12 mmol, 0.1 Äq.) wurde in abs. *i*PrOH (3 mL) gelöst und mit PhCHO **19** (122 μ L, 1.20 mmol, 1.0 Äq.) versetzt.

Umsatz zu Benzoin: 1. Durchführung: Kein Umsatz; 2. Durchführung: 14% (8 h).

Es konnte kein ESR-Signal detektiert werden (in beiden Fällen nicht).

Benzoinkondensation mit PhCHO **19 und Triazolium Katalysator **62** unter Standardbedingungen unter Zugabe eines Radikalfängers (DMPO) in Hinblick auf kurzlebige Radikale**

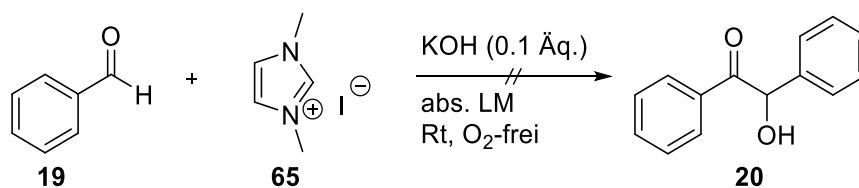


Es wurde die Allgemeine Arbeitsvorschrift **9** angewendet. Es wurde PhCHO **19** (122 μ L, 1.20 mmol, 1.0 Äq.) zu einer Lösung aus Katalysator **62** (39.5 mg, 0.12 mmol, 0.1 Äq.) in abs. ⁱPrOH (3 mL) gegeben. Vor der Zugabe von PhCHO **19** wurde die Katalysatorlösung mit DMPO (katalytisch) versetzt.

Umsatz zu Benzoin: 5% (4 Std.).

Es wurde kein ESR-Signal beobachtet.

Benzoinkondensation mit PhCHO **19 und Imidazolium Katalysator **65****

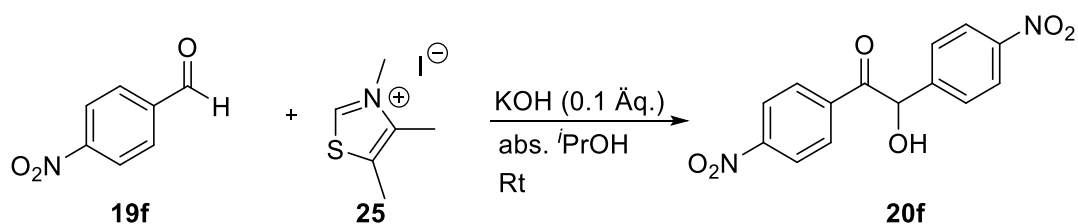


Die Reaktion wurde nach der Allgemeinen Arbeitsvorschrift **9** durchgeführt. PhCHO **19** (41 μ L, 0.41 mmol, 1.0 Äq.) wurde zur Katalysatorlösung bestehend aus Imidazolium Salz **65** (9.0 mg, 0.04 mmol, 0.1 Äq.) und KOH (2.0 mg, 0.04 mmol, 0.1 Äq.) in abs. ⁱPrOH (1 mL) gegeben.

Umsatz zu Benzoin: Es wurde kein Umsatz zu Benzoin beobachtet.

Es konnte kein ESR-Signal detektiert werden.

10.5.10: Untersuchungen zur Cannizzaro-Reaktion



Durchf\u00fchrung:

Die Reaktion wurde nach der Allgemeinen Arbeitsvorschrift **5** durchgef\u00fchrt. Zun\u00e4chst wurde der Pr\u00e4katalysator **25** (30.6 mg, 0.12 mmol, 0.1 \u00c4q.) in ein Schlenkrohr gegeben und in abs. *i*PrOH (3 mL) suspendiert. Diese Suspension wurde anschlie\u00dfend entgast (3x freeze-pump-thaw). Die Suspension wurde im Anschluss mit KOH (6.73 mg, 0.12 mmol, 0.1 \u00c4q.) versetzt und erneut entgast (2x freeze-pump-thaw). Daraufhin wurde *p*-NO₂-PhCHO **19f** (181 mg, 1.20 mmol, 1.0 \u00c4q.) zur Katalysatorl\u00f6sung gegeben.

Umsatz zu Benzoin: 1% Umsatz (6 h).

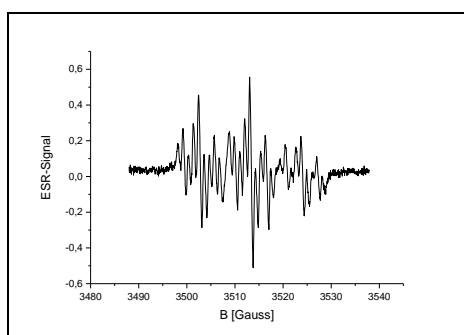
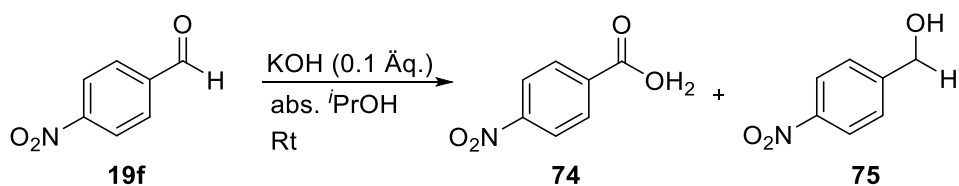


Abb. 143: ESR-Daten der Benzoinkondensation mit *p*-NO₂-PhCHO **19f** (0.4 M) und 3,4,5-Trimethylthiazolium Iodid **25** (0.1 \u00c4q.) und KOH (0.1 \u00c4q.) in abs. *i*PrOH mit den ESR-Parametern: centre field: 3513 G, sweep width 50 G; $t_{\text{const.}}$ 10.24 ms; sweeptime 41.94 s; microwave power 10.5 mW.

Untersuchungen zur Cannizzaro-Reaktion



Durchführung:

Die Reaktion wurde unter Schlenkbedingungen durchgeführt. Es wurde abs. ¹PrOH (3 mL) in ein Schlenkrohr gegeben und vom Sauerstoff befreit (3x freeze-pump-thaw). Hierzu wurde KOH (6.73 mg, 0.12 mmol, 0.1 Äq.) gegeben und die Lösung wurde erneut entgast (1x freeze-pump-thaw). Anschließend wurde *p*-NO₂-PhCHO **19f** (181 mg, 1.20 mmol, 1.0 Äq.) zur Katalysatorlösung gegeben. Daraufhin wurden 0.3 mL der Reaktionslösung für eine ESR-Messung entnommen und in ein mit Stickstoff befülltes und mit einem Septum verschlossenen ESR-Röhrchen per Spritze gegeben. Die Reaktionslösung wurde drei Stunden bei Raumtemperatur gerührt.

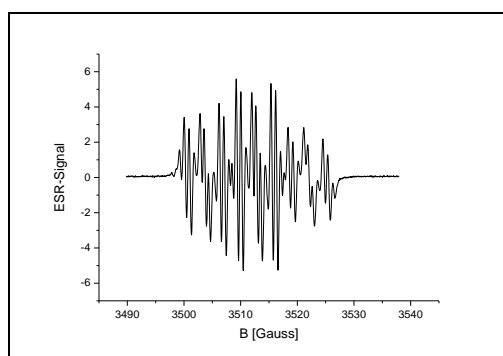
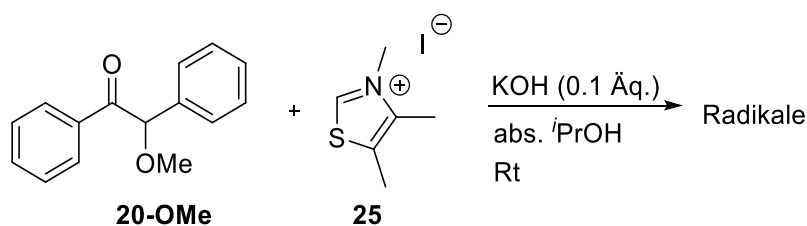


Abb. 144: ESR-Daten der Cannizzaro-Reaktion mit *p*-NO₂-PhCHO **19f** (0.4 M) und KOH (0.1 Äq.) in abs. ¹PrOH mit den ESR-Parametern: centre field: 3513 G, sweep width 50 G; t_{const.} 10.24 ms; sweeptime 41.94 s; microwave power 10.5 mW.

10.5.11: Erzeugung von Radikalen aus OMe-Benzoin **20-OMe** (Reverse-Benzoinkondensation)



Durchführung:

Die Reaktion wurde unter Sauerstoff- und Feuchtigkeitsausschluss durchgeführt. Der Präkatalysator **25** (30.6 mg, 0.12 mmol, 0.1 Äq.) und abs. ¹PrOH (3 mL) wurden in ein Schlenkrohr gegeben und entgast (3x freeze-pump-thaw). Anschließend wurde KOH (6.73 mg, 0.12 mmol, 0.1 Äq.) zur Lösung gegeben und die Katalysatorlösung wurde erneut entgast (1x freeze-pump-thaw). Daraufhin wurde die Katalysatorlösung mit Benzoinmethylether **20-OMe** (0.27 g, 1.20 mmol, 1.0 Äq.) versetzt. Im Anschluss daran wurden 0.3 mL der Reaktionslösung entnommen und in ein ESR-Röhrchen (ESR-Röhrchen: mit Stickstoff befüllt; mit Septum verschlossen), für eine ESR-Messung, gegeben. Die Reaktionslösung wurde drei Stunden bei Raumtemperatur gerührt.

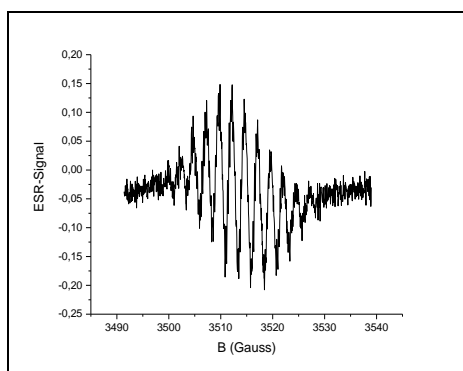
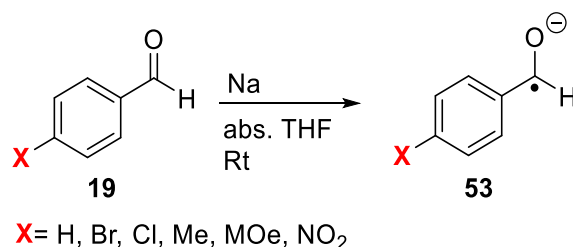


Abb. 145: ESR-Daten der reversen Benzoinkondensation mit Benzoinmethylether **20-OMe** (0.4 M) und 3,4,5-Trimethylthiazolium Iodid **25** (0.1 Äq.) und KOH (0.1 Äq.) in abs. ³PrOH mit den ESR-Parametern: centre field: 3514 G; sweep width 50 G; $t_{\text{const.}}$ 10.24 ms; sweeptime 41.94 s; microwave power 10.5 mW.

10.5.12: Erzeugung von Radikalen aus *para*-substituierten aromatischen Aldehyden mittels Reduktion durch Natrium^[115]



10.5.12.1: Allgemeine Arbeitsvorschrift 10

Durchführung:

Die Reaktion wurde unter Schlenkbedingungen durchgeführt. THF (abs.; 3 mL) wurden in ein Schlenkrohr gegeben und vom Sauerstoff befreit (3x freeze-pump-thaw). Anschließend wurde Natrium (7 mg, 0.3 mmol, 0.3 Äq.) zum THF gegeben und die Lösung wurde erneut entgast (1x freeze-pump-thaw). Daraufhin wurde die Reaktionslösung mit Aldehyd (1.2 mmol, 1.0 Äq.) bei Raumtemperatur versetzt. Im Anschluss wurde eine Probe (0.3 ml) der Reaktionslösung für eine ESR-Messung per Spritze entnommen und in ein mit Stickstoff befülltes und mit einem Septum verschlossenen ESR-Röhrchen gegeben. Die Reaktionslösung wurde drei Stunden bei Raumtemperatur weitergerührt.

ESR-Messung:

Die Reaktion wurde per ESR-Spektroskopie verfolgt. Nach ca. 10 Minuten wurde das erste ESR-Signal aufgenommen.

10.5.12.2: Ergebnisse zur Erzeugung von Radikalen aus *para*-substituierten aromatischen Aldehyden mittels Reduktion durch Natrium

Tabelle 72: Darstellung der Ergebnisse zum Versuch zur Erzeugung von Radikalen aus aromatischen Aldehyden mittels Reduktion durch Natrium:

Eintrag	RCHO	RCHO [mg]	Natrium [mg]	LM* [3 mL]	ESR-Signal
1	<i>p</i> -H	127 [122 μ L]	7	abs. THF	ja
2	<i>p</i> -Br	222	7	abs. THF	nein
3	<i>p</i> -Cl	169	7	abs. THF	nein
4	<i>p</i> -Me	144 [141 μ L]	7	abs. THF	nein
5	<i>p</i> -OMe	163 [183 μ L]	7	abs. THF	nein
6	<i>p</i> -NO ₂	181	7	abs. THF	ja

*LM wurde entgast (freeze-pump-thaw-Methode)

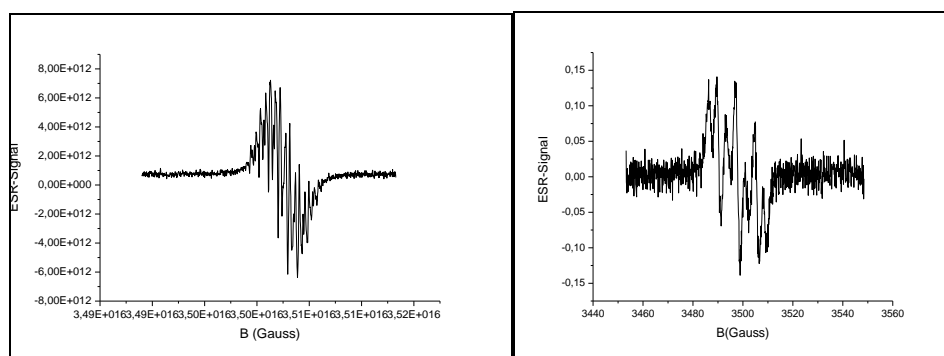


Abb. 146: Links: ESR-Signal des Radikals des PhCHO **19** (erzeugt durch Reduktion mit Natrium in abs. THF (3 mL); sauerstofffrei) mit den ESR-Parametern: centre field: 3501 G, sweep width 24 G; $t_{\text{const.}}$ 10.24 ms; sweeptime 41.94 s; microwave power 10.5 mW; rechts: ESR-Signal des Radikals der *p*-NO₂-PhCHO **19f** (erzeugt durch Reduktion mit Natrium in abs. THF (3 mL); sauerstofffrei) mit den ESR-Parametern: centre field: 3498 G, sweep width 100 G; $t_{\text{const.}}$ 10.24 ms; sweeptime 41.94 s; microwave power 10.5 mW.

10.5.13: Stetter Reaktion

10.5.13.1: Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Stetter-Reaktion 11

Durchführung:

Benzaldehyd **19** und Methylvinylketon **92** wurden vor Gebrauch frisch destilliert und entgast (freeze-pump-thaw-Methode).

Die Reaktion wurde unter Schlenkbedingungen und unter Lichtausschluss durchgeführt. Zunächst wurde der Präkatalysator 3,4,5-Trimethylthiazolium Iodid **25** (0.1-1.0 Äq.) in abs. THF (3 mL) suspendiert und vom Sauerstoff befreit (3x freeze-pump-thaw). Nach Zugabe von Base (KOH oder K₂CO₃, 0.1-1.0 Äq.) wurde erneut entgast (1x freeze-pump-thaw) und die Katalysatorlösung wurde mit PhCHO **19** (122 und

μL , 1.20 mmol, 1.0 Äq.) und MVK **92** (100 μL , 1.20 mmol, 1.0 Äq.) versetzt. Anschließend wurden 0.3 mL der Reaktionslösung entnommen und in ein mit Stickstoff befülltes und mit einem Septum verschlossenen ESR-Röhrchen gegeben (ESR-Röhrchen: 3x evakuieren, 3x Stickstoff; Septum wurde zusätzlich mit Parafilm umwickelt). Die Reaktionslösung wurde drei oder vier Stunden bei Raumtemperatur weitergerührt.

Zusatz zur Zugabe des PhCHO **19** und des MVK **92**:

Benzaldehyd **19** oder Methylvinylketon **92** wurden entweder nacheinander (zuerst PhCHO **19**, dann MVK **92**) oder gleichzeitig zur Reaktionslösung gegeben.

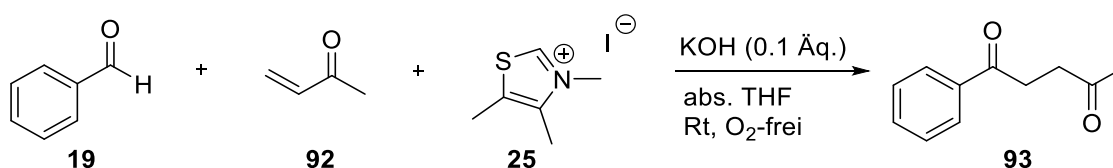
ESR-Messung:

Die Reaktion wurde ESR-spektroskopisch verfolgt. Nach ungefähr 10 Minuten wurde das erste ESR-Signal aufgenommen (je nachdem wie lange die ESR-Spektrometereinstellungen dauerten). Das entstandene ESR-Signal wurde drei Stunden verfolgt.

NMR-Messung:

Aus der restlichen Reaktionslösung wurde nach drei oder vier Stunden eine Probe entnommen (1 mL). Das vorhandene Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand wurde in CDCl_3 aufgenommen. Es wurde ein ^1H -NMR-Spektrum aufgenommen.

Stetter-Reaktion mit PhCHO **19 und MVK **92** unter Thiazolium Salz **25** Katalyse unter Standardbedingungen**



Durchgang 1:

Die Reaktion wurde nach der Allgemeinen Arbeitsvorschrift **11** durchgeführt. Die Katalysatorlösung, bestehend aus 3,4,5-Trimethylthiazolium Iodid **25** (30.6 mg, 0.12 mmol, 0.1 Äq.), KOH (7.00 mg, 0.12 mmol, 0.1 Äq.) und abs. THF (3 mL) wurde mit PhCHO **10** (122 μL , 1.20 mmol, 1.0 Äq.) und MVK **92** (100 μL , 1.20 mmol, 1.0 Äq.) (Zugabe nacheinander) versetzt.

Durchgang 2:

Es wurde die Allgemeine Arbeitsvorschrift **11** angewendet. Zu 3,4,5-Trimethylthiazolium Iodid **25** (30.6 mg, 0.12 mmol, 0.1 Äq.) und KOH (7.00 mg, 0.12 mmol, 0.1 Äq.) in abs. THF (3 mL) wurde PhCHO

19 (122 μL , 1.20 mmol, 1.0 Äq.) und MVK **92** (100 μL , 1.20 mmol, 1.0 Äq.) (Zugabe gleichzeitig) gegeben.

Durchgang 3:

Für diese Reaktion wurde die Allgemeine Arbeitsvorschrift **11** verwendet. 3,4,5-Trimethylthiazolium Iodid **25** (306 mg, 1.20 mmol, 1.0 Äq.), KOH (67 mg, 1.2 mmol, 1.0 Äq.) und abs. THF (3 mL) wurden mit PhCHO **19** (122 μL , 1.20 mmol, 1.0 Äq.) und MVK **92** (100 μL , 1.20 mmol, 1.0 Äq.) (Zugabe gleichzeitig) versetzt.

Tabelle 73: ESR-Daten der Stetter-Reaktion mit PhCHO **19** (0.4 M) und MVK **92** (0.4 M) und 3,4,5-Trimethylthiazolium Iodid **25** (0.1 Äq.) und KOH (0.1 Äq.) in abs. THF mit folgenden Parametern: centre field: 3509 G (Durchgang 1), 3515 G (Durchgang 2), 3510 G (Durchgang 3); sweep width 50 G; t_{const} 10.24 ms; sweeptime 41.94 s; microwave power 10.49 mW (Durchgang 1), 2.64 mW (Durchgang 2), 0.66 mW (Durchgang 3).

Nachein. Durchgang 1			gleich-zeitig Durchgang 2			1:1 Durchgang 3		
Zeit [min]	ESR-Signal (Max.)	korr. ESR- Signal ^α	Zeit [min]	ESR-Signal (Max.)	korr. ESR- Signal ^α	Zeit [min]	ESR-Signal (Max.)	korr. ESR- Signal ^α
0	0	0	0	0	0	0	0	0
11	2.41	1.21	28	4.54	4.53	12	3.47	6.94
77	0.99	0.49	71	2.47	2.46	53	1.11	2.22
103	0.67	0.34	104	2.01	2.01	87	0.56	1.13
133	0.29	0.15	134	1.66	1.66	109	0.68	1.35
163	0.19	0.09	164	1.38	1.37	139	0.45	0.89
-	-	-	192	1.17	1.16	170	0.27	0.54
-	-	-	223	1.02	1.02	199	0.17	0.33
-	-	-	-	-	-	226	0.13	0.26

^α referenziert auf 2.63 mW

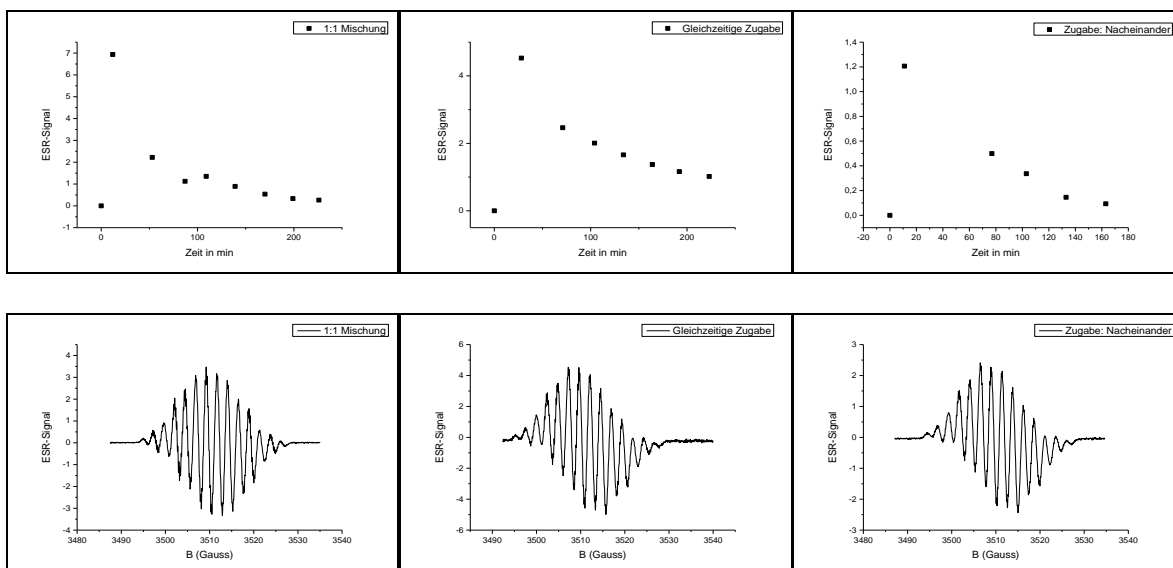
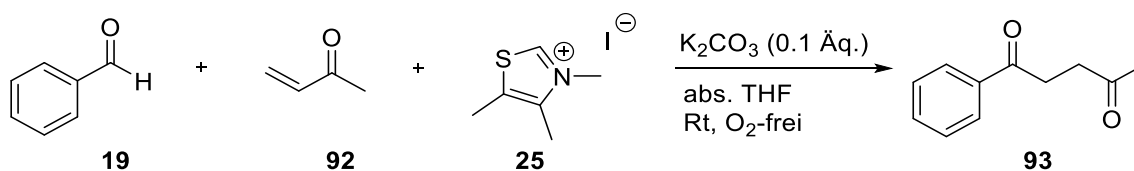


Abb. 147: Oben links: ESR-Signal Verlauf von Durchgang 1 über die Zeit (Zugabe von PhCHO **19** und MVK **92** nacheinander); oben Mitte: Verlauf des ESR-Signals über die Zeit von Durchgang 2 (Zugabe PhCHO **19** und MVK **92** gleichzeitig); oben rechts: ESR-Signal Verlauf über die Zeit von Durchgang 3 (Zugabe gleichzeitig; 1:1-Mischung); unten links: ESR-Signal von Durchgang 1; unten Mitte: ESR-Signal Durchgang 2; unten rechts: ESR-Signal Durchgang 3.

Stetter-Reaktion mit PhCHO **19** und MVK **92** unter Thiazolium Salz **25** Katalyse



Die Reaktion wurde nach der Allgemeinen Arbeitsvorschrift **11** durchgeführt. Die Katalysatorlösung bestehend aus 3,4,5-Trimethylthiazolium Iodid **25** (30.6 mg, 0.12 mmol, 0.1 Äq.) und K_2CO_3 (16.0 mg, 0.12 mmol, 0.1 Äq.) in abs. THF (3 mL) wurde mit PhCHO **19** (122 μL , 1.20 mmol, 1.0 Äq.) und MVK **92** (100 μL , 1.20 mmol, 1.0 Äq.) versetzt (Zugabe PhCHO **19** und MVK **92** gleichzeitig).

Tabelle 74: ESR-Daten der Stetter-Reaktion mit PhCHO **19** (0.4 M) und MVK **92** (0.4 M) und 3,4,5-Trimethylthiazolium Iodid **25** (0.1 Äq.) und K₂CO₃ (0.1 Äq.) in abs. THF mit folgenden Parametern: centre field: 3510 G (Durchgang 1), 3505 G (Durchgang 2); sweep width 50 G; t_{const.} 10.24 ms; sweeptime 41.94 s; microwave power 0.66 mW (Durchgang 1) und 2.64 mW (Durchgang 2).

gleich-zeitig Durchgang 1			gleich-zeitig Durchgang 2		
Zeit [min]	ESR-Signal (Maximum)	korrigiertes ESR-Signal ^a	Zeit [min]	ESR-Signal (Maximum)	korrigiertes ESR-Signal ^a
0	0	0	0	0	0
12	1.45	2.89	9	3.99	3.99
18	2.42	4.84	46	3.11	3.10
63	1.74	3.47	77	2.72	2.72
77	0.98	1.95	106	2.48	2.48
105	0.79	1.59	136	1.65	1.64
137	0.48	0.95	165	1.42	1.42
166	0.54	1.07	196	1.30	1.30
199	0.29	0.59	-	-	-

^a referenziert auf 2.63 mW

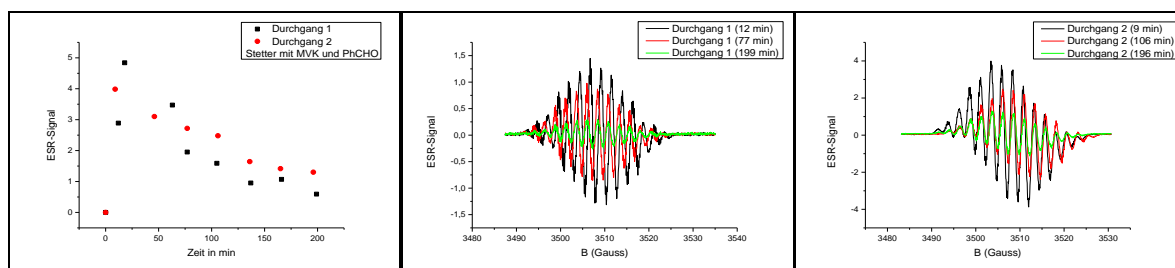


Abb. 148: Links: Verlauf der ESR-Signale von 2 unabhängig voneinander durchgeführten Stetter-Reaktionen mit PhCHO **19** und MVK **92** in abs. THF mit 3,4,5-Trimethylthiazolium Iodid **25** und der Base K₂CO₃; Mitte: Übereinander gelegte ESR-Signale zu verschiedenen Zeitpunkten der Reaktion von Durchgang 1; Rechts: ESR-Signale (zu unterschiedlichen Zeitpunkten aufgenommen) von Durchgang 2.

10.5.14: Zeitaufgelöste NMR-Studien

10.5.14.1: Allgemeine Arbeitsvorschrift der zeitaufgelösten NMR-Studien 12

Durchführung:

Die verwendeten Aldehyde wurden vor Gebrauch frisch destilliert oder mit Diethylether gewaschen (und im Vakuum getrocknet), je nachdem, ob es sich um eine Flüssigkeit oder einen Feststoff handelte.

Die Reaktion wurde unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss (Schlenkbedingungen) durchgeführt. In ein vorher ausgeheiztes Schlenkrohr, welches mit Alufolie umwickelt wurde, wurde der Präkatalysator 3,4,5-Trimethylthiazolium Iodid **25** (30.6 mg, 0.12 mmol, 0.1 Äq.), abs. Isopropanol-*d*8 (3 mL) und

KOH (7.00 mg, 0.12 mmol, 0.1 Äq.) gegeben. Die Katalysatorlösung wurde daraufhin entgast (3x freeze-pump-thaw-Methode). Nachdem die Reaktionslösung wieder auf Raumtemperatur erwärmt war, wurde der Standard Octamethylcyclotetrasiloxan (10 μ L Standardlösung in i PrOD- d_8 (3 mL), (43 mg Octamethylcyclotetrasiloxan wurden in MeCN (1 mL) gelöst)) hinzugegeben. Die Reaktionslösung wurde daraufhin 10 Minuten bei Raumtemperatur gerührt, bevor der Aldehyd (0.4 M, bezogen auf die Lösung, 1.2 mmol, 1.0 Äq.) dazugegeben wurde. Nach der Zugabe wurden 0.7 mL der Reaktionslösung entnommen und in ein mit Stickstoff befülltes NMR-Röhrchen gegeben. Das NMR-Röhrchen wurde vor dem Gebrauch evakuiert, mit Stickstoff befüllt (3x evakuieren, 3x Stickstoff) und mit einem Septum verschlossen.

NMR-Messung:

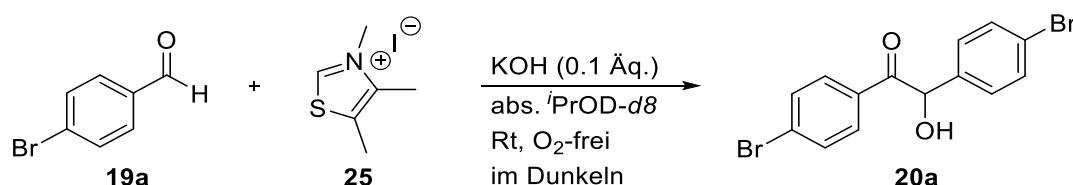
Die Benzoinkondensation wurde für ca. 40 Minuten NMR-spektroskopisch verfolgt. Nach 6-9 Minuten wurde das erste NMR-Spektrum aufgenommen. Die anderen NMR-Spektren-Aufnahmen erfolgten in Zeitintervallen von zwei Minuten.

Daten-Analyse (NMR):

Für die Daten-Analyse der NMR-Spektren wurden die Dubletts der Protonen der *ortho*-Position von Benzoin **20** (7.90 ppm: Verschiebung bezieht sich auf *p*-H) und Aldehyd **19** (7.85 ppm: Verschiebung bezieht sich auf *p*-H) verwendet. Um den Kinetik Verlauf für die Bildung des HBTs **27** zu erhalten, wurde das Dublett bei 6.80 ppm betrachtet. Die NMR-Daten-Analyse beruht auf einer Vorgehensweise von White and Leeper^[116a].

10.5.14.2: *para*-Verbindungen

NMR-Kinetik: Benzoinkondensation mit *p*-Br-PhCHO



Die Reaktion wurde nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift **12** durchgeführt. Es wurde *p*-Br-PhCHO **19a** (222 mg, 1.20 mmol, 1.0 Äq.) als Aldehyd verwendet.

Tabelle 75: NMR-Kinetiken von *p*-Br-PhCHO **19a** (0.4 M), 3,4,5-Trimethylthiazolium Iodid **25** (0.1 Äq.) und KOH (0.1 Äq.) in ⁱPrOD (*d*8). Es wurden 2 unabhängig voneinander durchgeführte Durchgänge aufgezeigt, mit den jeweiligen Konzentrationen von *p*-Br-PhCHO **19a** (Abnahme) und Benzoin **20a** (Zunahme).

Durchgang 1			Durchgang 2		
Zeit [min]	c(<i>p</i> -Br)	c(Benzoin)	Zeit [min]	c(<i>p</i> -Br)	c(Benzoin)
0	0.4	0	0	0.4	0
6	0.054	0.138	6	0.059	0.151
8	0.045	0.145	8	0.052	0.161
10	0.041	0.155	10	0.047	0.165
12	0.033	0.149	12	0.043	0.177
14	0.031	0.159	14	0.039	0.178
16	0.026	0.160	16	0.036	0.178
18	0.026	0.169	18	0.036	0.188
20	0.026	0.179	20	0.034	0.191
22	0.021	0.157	22	0.033	0.202
24	0.022	0.175	24	0.029	0.197
26	0.021	0.181	26	0.028	0.199
28	0.019	0.178	28	0.027	0.195
30	0.021	0.188	30	0.027	0.202
32	0.018	0.172	32	0.027	0.198
34	0.021	0.192	34	0.026	0.196
36	0.019	0.182	36	0.025	0.191
38	0.019	0.189	38	0.024	0.197
40	0.018	0.171	40	0.025	0.201
42	0.018	0.179	42	0.024	0.203
44	0.018	0.175	44	0.027	0.213

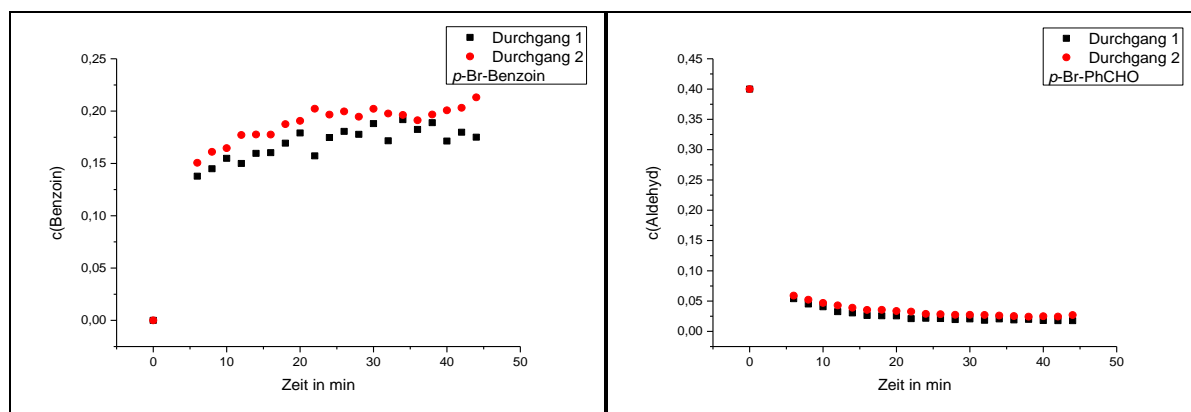


Abb. 149: Links: Auftragung der Benzoinkonzentration gegen die Zeit von zwei unabhängig voneinander durchgeführten Benzoinkondensationen mit *p*-Br-PhCHO **19a**, 3,4,5-Trimethylthiazolium Iodid **25** (0.1 Äq.) und KOH (0.1 Äq.) in abs. ⁱPrOD-*d*8. **Rechts:** Auftragung des Verlaufes der Konzentrationsabnahme des *p*-Br-PhCHOs **19a** aus derselben Reaktion.

Tabelle 76: NMR-Kinetiken der Benzoinkondensation mit *p*-Br-PhCHO **19a** (0.4 M), 3,4,5-Trimethylthiazolium Iodid **25** (0.1 Äq.) and KOH (0.1 Äq.) in ¹PrOD-*d*8 (3 mL). Die HBT-Konzentration wurde aufgezeigt.

Durchgang 1		Durchgang 2	
Zeit [min]	c(HBT)	Zeit [min]	c(HBT)
0	0	0	0
6	0.0139	6	0.0110
8	0.0143	8	0.0109
10	0.0125	10	0.0109
12	0.0126	12	0.0108
14	0.0138	14	0.0107
16	0.0126	16	0.0109
18	0.0129	18	0.0099
20	0.0132	20	0.0097
22	0.0131	22	0.0106
24	0.0131	24	0.0104
26	0.0128	26	0.0098
28	0.0128	28	0.0108
30	0.0122	30	0.0105
32	0.0123	32	0.0106
34	0.0137	34	0.0104
36	0.0123	36	0.0109
38	0.0129	38	0.0112
40	0.0139	40	0.0106
42	0.0132	42	0.0112
44	0.0124	44	0.0097

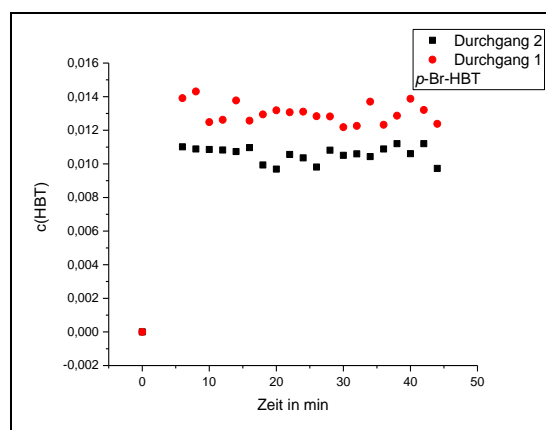


Abb. 150: Auftragung der HBT-Konzentration gegen die Zeit von zwei unabhängig voneinander durchgeführten Benzoinkondensationen mit *p*-Br-PhCHO **19a**, 3,4,5-Trimethylthiazolium Iodid **25** (0.1 Äq.) und KOH (0.1 Äq.) in abs. ¹PrOD- *d*8.

Tabelle 77: Übersicht der k -Werte der Aldehydabnahme, der Benzoinzunahme und der HBT-Zunahme der Benzoinkondensation aus p -Br-PhCHO **19a** (0.4 M) mit Katalysator **25** (0.1 Äq.) in abs. i PrOD- d_8 :

Eintrag	p -Br-PhCHO	k_{Abnahme} [1/min] (1. Durchgang)	k_{Abnahme} [1/min] (2. Durchgang)	Mittelwert
1	Aldehydabnahme	0.371 ± 0.017 ($R^2 = 0.997$)	0.377 ± 0.021 ($R^2 = 0.995$)	0.374 ± 0.019
2	Benzoinzunahme	0.199 ± 0.020 ($R^2 = 0.950$)	0.197 ± 0.014 ($R^2 = 0.975$)	0.198 ± 0.017
3	HBT-Zunahme	$11.9 \pm 7.81E28$ ($R^2 = 0.950$)	-	-

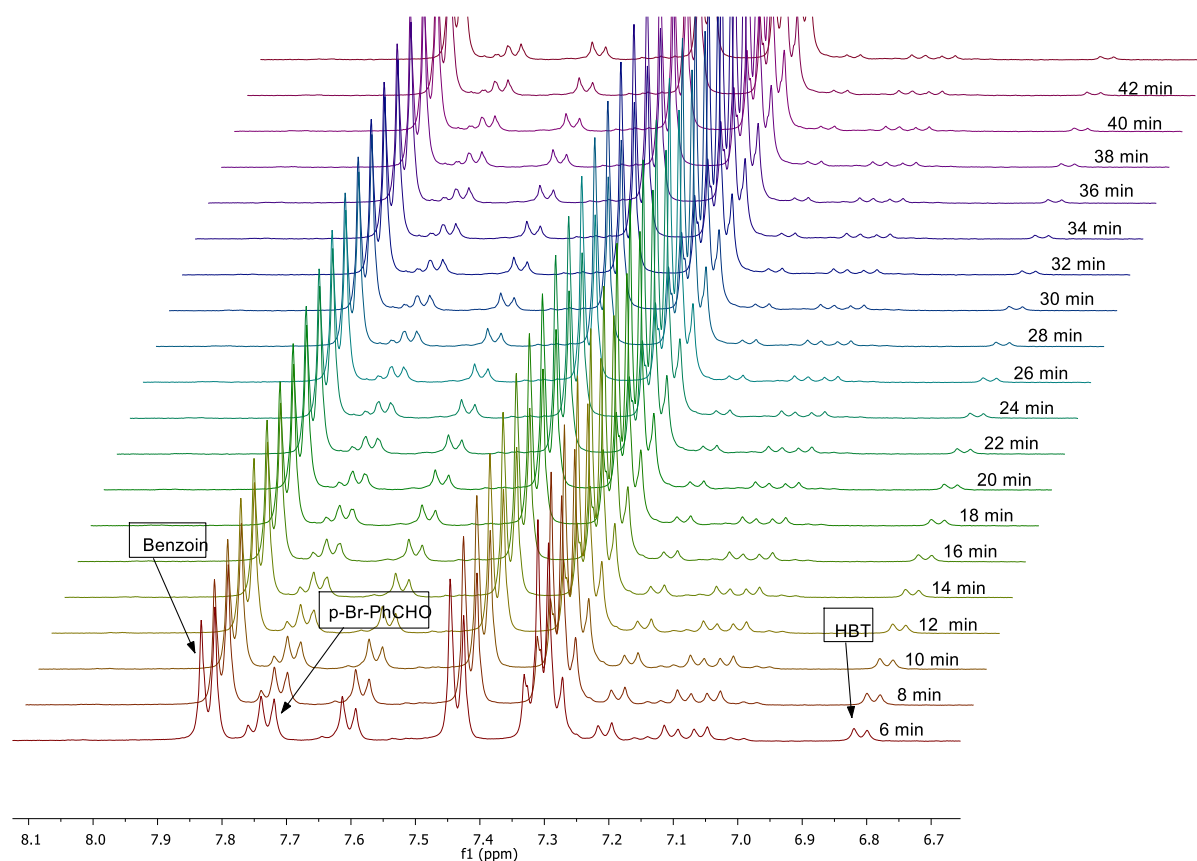
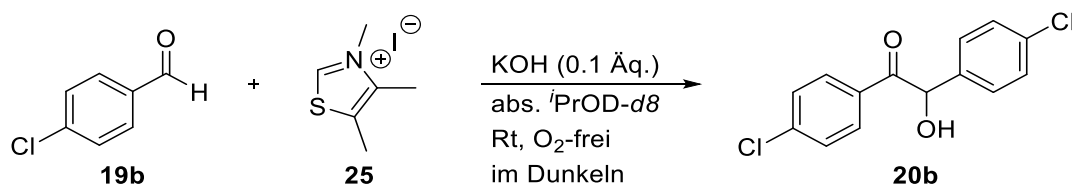


Abb. 151: Auftragung der NMR-spektroskopischen Reaktionsverfolgung der Benzoinkondensation aus p -Br-PhCHO **19a** mit 3,4,5-Trimethylthiazolium Iodid **25** (0.1 Äq.) und KOH (0.1 Äq.) in abs. i PrOD- d_8 unter sauerstofffreien Bedingungen. Es wurde ein Ausschnitt aus dem Spektrum von 8.1-6.7 ppm aufgezeigt. Benzoin-, p -Br-PhCHO- und HBT-Signale sind gekennzeichnet.

NMR-Kinetik: Benzoinkondensation mit *p*-Cl-PhCHO



Die Benzoinkondensation wurde nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift **12** durchgef\u00fchrt. *p*-Cl-PhCHO **19b** (169 mg, 1.20 mmol, 1.0 \u00c4q.) wurde zur Katalystorl\u00f6sung gegeben.

Tabelle 78: NMR-Kinetik der Reaktion aus *p*-Cl-PhCHO **19b** (0.4 M), 3,4,5-Trimethylthiazolium Iodid **25** (0.1 \u00c4q.) und KOH (0.1 \u00c4q.) in *i*PrOD (*d*8). Es wurden 2 unabh\u00e4ngig voneinander durchgef\u00fchrte Reaktionen dargestellt.

Durchgang 1			Durchgang 2		
Zeit [min]	c(Aldehyd)	c(Benzoin)	Zeit [min]	c(Aldehyd)	c(Benzoin)
0	0.4	0	0	0.4	0
6	0.206	0.060	7	0.266	0.061
8	0.165	0.078	9	0.235	0.077
10	0.129	0.092	11	0.194	0.088
12	0.098	0.102	13	0.162	0.096
14	0.082	0.115	15	0.147	0.111
16	0.064	0.116	17	0.126	0.115
18	0.054	0.120	19	0.108	0.121
20	0.046	0.125	21	0.099	0.132
22	0.040	0.129	23	0.088	0.136
24	0.036	0.131	25	0.078	0.139
26	0.034	0.137	27	0.072	0.147
28	0.031	0.141	29	0.064	0.146
30	0.029	0.141	31	0.083	0.148
32	0.026	0.140	33	0.054	0.153
34	0.026	0.151	35	0.051	0.155
36	0.025	0.150	37	0.047	0.157
38	0.024	0.151	39	0.046	0.163
40	0.023	0.149	41	0.045	0.168
42	0.021	0.147	43	0.042	0.168
44	0.021	0.153	45	0.038	0.166

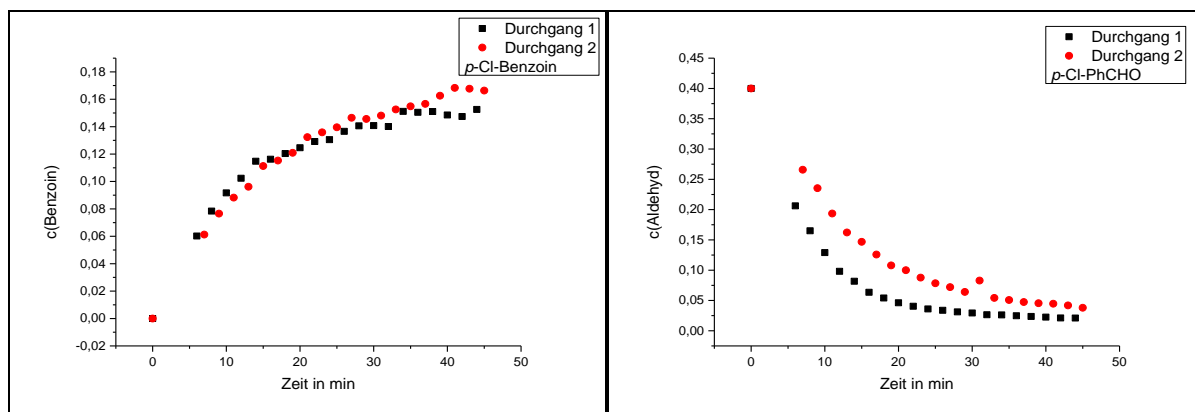


Abb. 152: Links: Auftragung der Benzoinkonzentration gegen die Zeit von zwei unabhängig voneinander durchgeführten Benzoinkondensationen mit *p*-Cl-PhCHO **19b**, 3,4,5-Trimethylthiazolium Iodid **25** (0.1 Äq.) und KOH (0.1 Äq.) in abs. ¹PrOD-*d*8. **Rechts:** Auftragung des Verlaufes der Konzentrationsabnahme des *p*-Cl-PhCHOs **19b** aus derselben Reaktion.

Tabelle 79: NMR-Kinetiken der Benzoinkondensation mit *p*-Cl-PhCHO **19b** (0.4 M), 3,4,5-Trimethylthiazolium Iodid **25** (0.1 Äq.) and KOH (0.1 Äq.) in ¹PrOD-*d*8 (3 mL). Die HBT-Konzentration wurde aufgezeigt.

Durchgang 1		Durchgang 2	
Zeit [min]	c(HBT)	Zeit [min]	c(HBT)
0	0	0	0
6	0.0143	7	0.0131
8	0.0136	9	0.0126
10	0.0136	11	0.0124
12	0.0130	13	0.0129
14	0.0138	15	0.0127
16	0.0130	17	0.0123
18	0.0127	19	0.0112
20	0.0125	21	0.0125
22	0.0122	23	0.0115
24	0.0122	25	0.0117
26	0.0123	27	0.0116
28	0.0122	29	0.0111
30	0.0119	31	0.0109
32	0.0119	33	0.0108
34	0.0123	35	0.0109
36	0.0118	37	0.0105
38	0.0119	39	0.0105
40	0.0112	41	0.0106
42	0.0116	43	0.0108
44	0.0119	45	0.0105

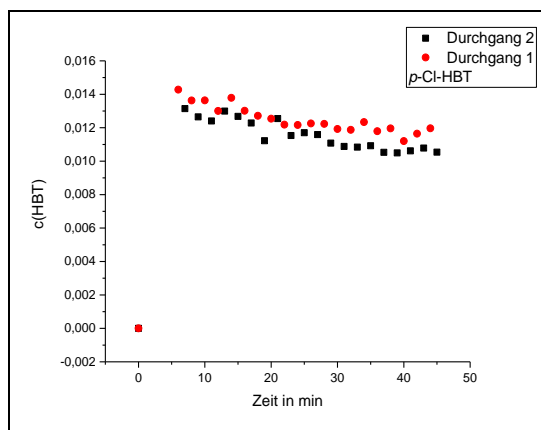


Abb. 153: Auftragung der HBT-Konzentration gegen die Zeit von zwei unabhängig voneinander durchgeführten Benzoinkondensationen mit *p*-Cl-PhCHO **19b**, 3,4,5-Trimethylthiazolium Iodid **25** (0.1 Äq.) und KOH (0.1 Äq.) in abs. ⁱPrOD- *d*8.

Tabelle 80: Übersicht der *k*-Werte der Aldehydabnahme, der Benzoinzunahme und der HBT-Zunahme der Benzoinkondensation aus *p*-Cl-PhCHO **19b** (0.4 M) mit Katalysator **25** (0.1 Äq.) in abs. ⁱPrOD-*d*8:

Eintrag	<i>p</i> -Cl-PhCHO	k_{Abnahme} [1/min] (1. Durchgang)	k_{Abnahme} [1/min] (2. Durchgang)	Mittelwert
1	Aldehydabnahme	0.126 ± 0.002 ($R^2= 0.998$)	0.075 ± 0.004 ($R^2= 0.992$)	0.101 ± 0.003
2	Benzoinzunahme	0.088 ± 0.004 ($R^2= 0.993$)	0.062 ± 0.002 ($R^2= 0.997$)	0.075 ± 0.003
3	HBT-Zunahme	$5.53 \pm 1.01\text{E}15$ ($R^2= 0.845$)	$7.75 \pm 2.02\text{E}18$ ($R^2= 0.905$)	-

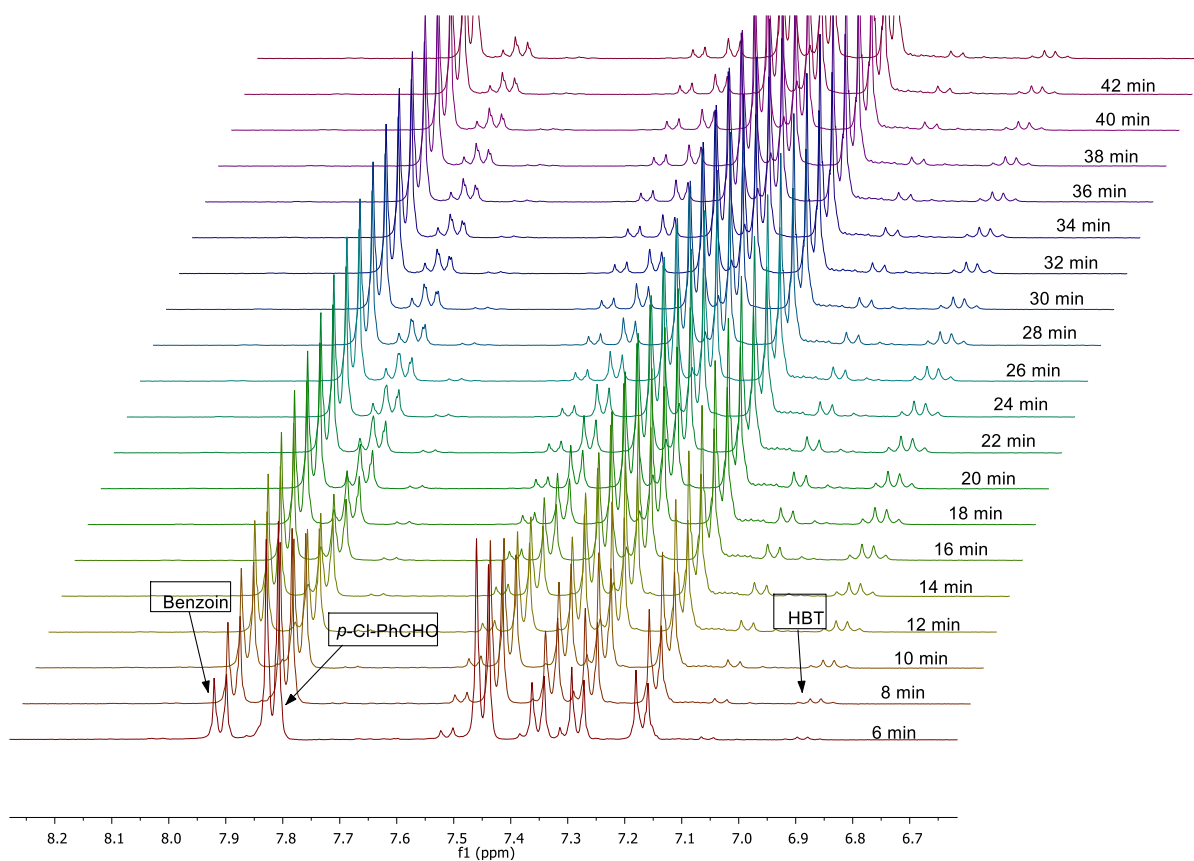
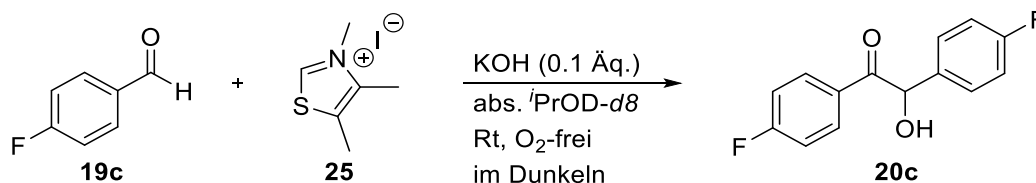


Abb. 154: Auftragung der NMR-spektroskopischen Reaktionsverfolgung der Benzoinkondensation aus *p*-Cl-PhCHO **19b** mit 3,4,5-Trimethylthiazolium Iodid **25** (0.1 Äq.) und KOH (0.1 Äq.) in abs. ⁱPrOD-*d*8 unter sauerstofffreien Bedingungen. Es wurde ein Ausschnitt aus dem Spektrum von 8.2-6.7 ppm aufgezeigt. Benzoin-, *p*-Cl-PhCHO- und HBT-Signale sind gekennzeichnet.

NMR-Kinetik: Benzoinkondensation mit *p*-F-PhCHO



Die Benzoinkondensation wurde nach der allgemeinen Versuchsvorschrift **12** durchgeführt. Es wurde *p*-F-PhCHO **19c** (129 μ L, 1.20 mmol, 1.0 Äq.) zur Katalysatorlösung gegeben.

Tabelle 81: NMR-Kinetik der Reaktion aus *p*-F-PhCHO **19c** (0.4 M), 3,4,5-Trimethylthiazolium Iodid **25** (0.1 Äq.) und KOH (0.1 Äq.) in ⁱPrOD (*d*8) unter sauerstofffreien Bedingungen. Folgend wurden 2 unabhängig voneinander durchgeführte Durchgänge aufgezeigt.

Durchgang 1			Durchgang 2		
time [min]	c(PhCHO)	c(benzoin)	time [min]	c(PhCHO)	c(benzoin)
0	0.4	0	0	0.4	0
7	0.358	0.013	5	0.365	0.010
9	0.345	0.022	7	0.353	0.015
11	0.309	0.032	9	0.336	0.022
13	0.295	0.045	11	0.318	0.033
15	0.265	0.058	13	0.294	0.043
17	0.251	0.073	15	0.266	0.053
19	0.235	0.088	17	0.254	0.067
21	0.203	0.092	19	0.228	0.075
23	0.190	0.105	21	0.213	0.087
25	0.173	0.112	23	0.198	0.097
27	0.157	0.119	25	0.183	0.104
29	0.142	0.121	27	0.169	0.112
31	0.140	0.137	29	0.159	0.122
33	0.118	0.140	31	0.144	0.124
35	0.117	0.143	33	0.131	0.127
37	0.105	0.142	35	0.123	0.132
39	0.096	0.141	37	0.116	0.138
41	0.093	0.149	39	0.109	0.143
43	0.087	0.152	41	0.100	0.143
45	0.079	0.149	43	0.096	0.145

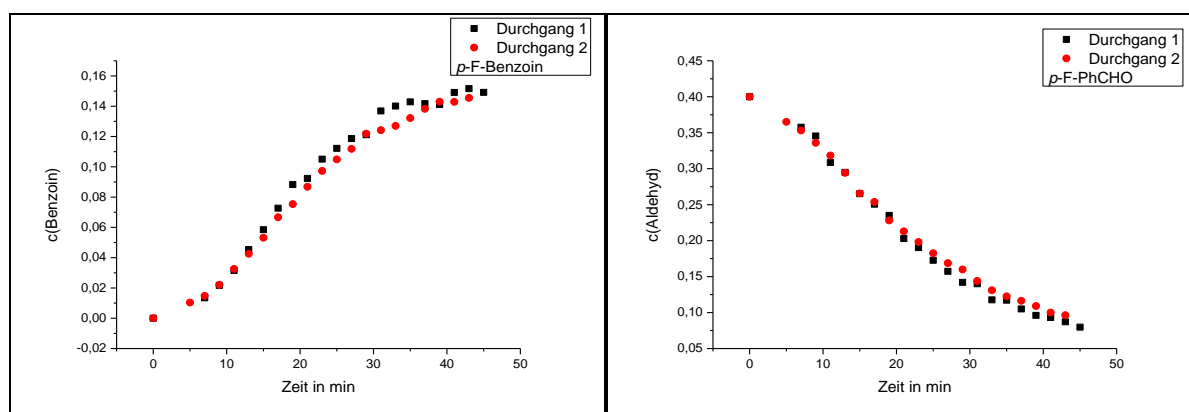


Abb. 155: Links: Auftragung der Benzoinkonzentration gegen die Zeit von zwei unabhängig voneinander durchgeführten Benzoinkondensationen mit *p*-F-PhCHO **19c**, 3,4,5-Trimethylthiazolium Iodid **25** (0.1 Äq.) und KOH (0.1 Äq.) in abs. ⁱPrOD-*d*8. **Rechts:** Auftragung des Verlaufes der Konzentrationsabnahme des *p*-F-PhCHOs **19c** aus derselben Reaktion.

Tabelle 82: NMR-Kinetiken der Benzoinkondensation mit *p*-F-PhCHO **19c** (0.4 M), 3,4,5-Trimethylthiazolium Iodid **25** (0.1 Äq.) and KOH (0.1 Äq.) in ¹PrOD-*d*8 (3 mL). Die HBT-Konzentration wurde aufgezeigt.

Durchgang 1		Durchgang 2	
Zeit [min]	c(HBT)	Zeit [min]	c(HBT)
0	0	0	0
7	0.0136	5	0.0157
9	0.0133	7	0.0167
11	0.0146	9	0.0168
13	0.0135	11	0.0163
15	0.0136	13	0.0162
17	0.0142	15	0.0173
19	0.0131	17	0.0175
21	0.0143	19	0.0172
23	0.0132	21	0.0176
25	0.0137	23	0.0166
27	0.0134	25	0.0174
29	0.0134	27	0.0172
31	0.0137	29	0.0165
33	0.0132	31	0.0167
35	0.0132	33	0.0164
37	0.0134	35	0.0170
39	0.0133	37	0.0167
41	0.0128	39	0.0163
43	0.0129	41	0.0167
45	0.0126	43	0.0162

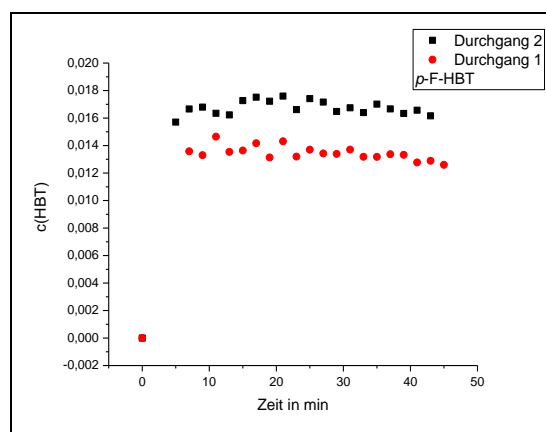


Abb. 156: Auftragung der HBT-Konzentration gegen die Zeit von zwei unabhängig voneinander durchgeführten Benzoinkondensationen mit *p*-F-PhCHO **19c**, 3,4,5-Trimethylthiazolium Iodid **25** (0.1 Äq.) und KOH (0.1 Äq.) in abs. ¹PrOD- *d*8.

Tabelle 83: Übersicht der k -Werte der Aldehydabnahme, der Benzoinzunahme und der HBT-Zunahme der Benzoinkondensation aus p -F-PhCHO **19c** (0.4 M) mit Katalysator **25** (0.1 Äq.) in abs. i PrOD- d_8 :

Eintrag	p -F-PhCHO	k_{Abnahme} [1/min] (1. Durchgang)	k_{Abnahme} [1/min] (2. Durchgang)	Mittelwert
1	Aldehydabnahme	0.023 ± 0.004 ($R^2 = 0.985$)	0.021 ± 0.004 ($R^2 = 0.991$)	0.002 ± 0.004
2	Benzoinzunahme	0.025 ± 0.007 ($R^2 = 0.964$)	0.018 ± 0.005 ($R^2 = 0.979$)	0.022 ± 0.006
3	HBT-Zunahme	0.553 ± 0.081 ($R^2 = 0.985$)	$19.4 \pm 9.04E26$ ($R^2 = 0.912$)	-

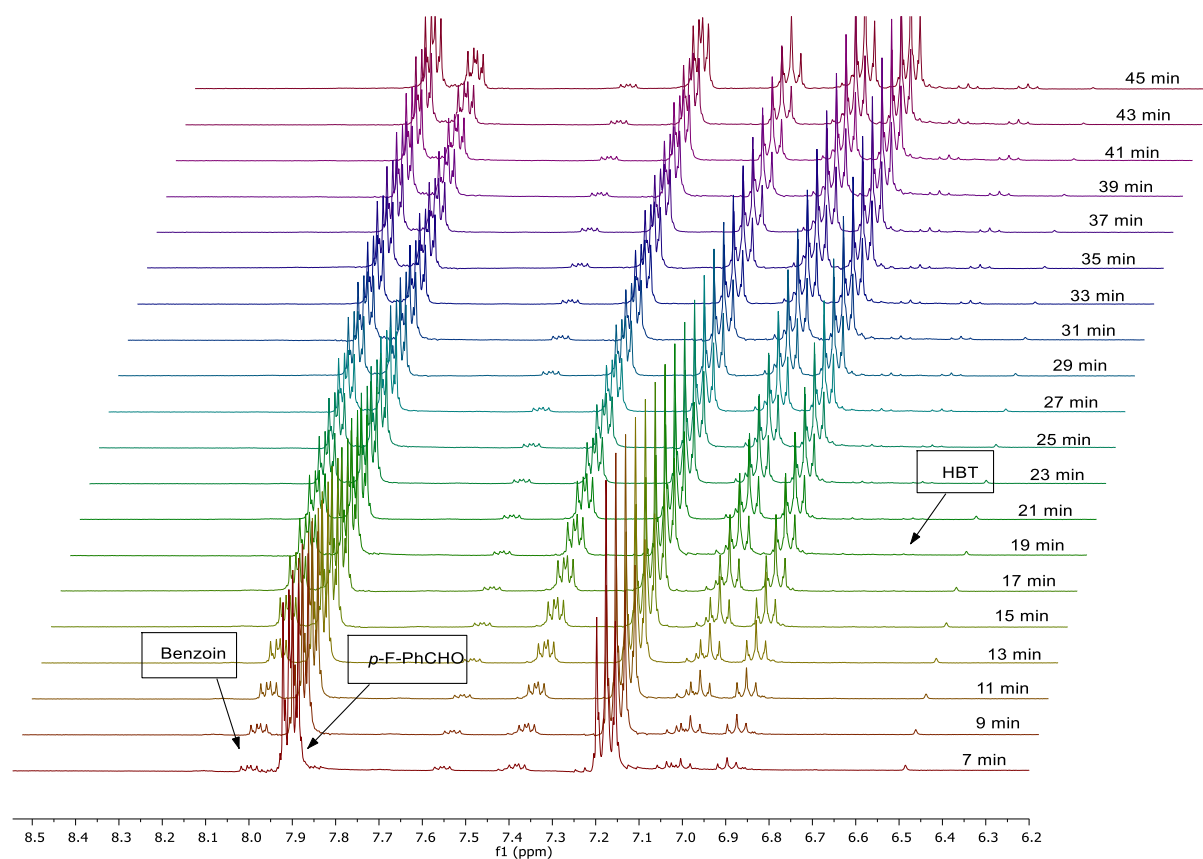
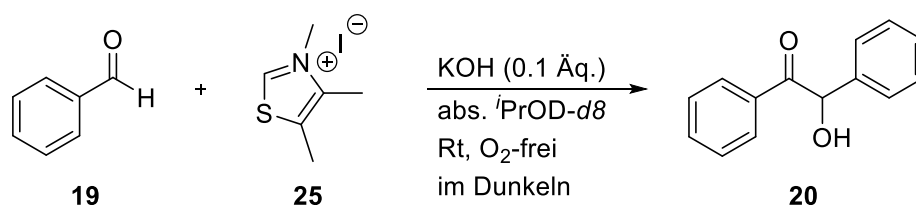


Abb. 157: Auftragung der NMR-spektroskopischen Reaktionsverfolgung der Benzoinkondensation aus p -F-PhCHO **19c** mit 3,4,5-Trimethylthiazolium Iodid **25** (0.1 Äq.) und KOH (0.1 Äq.) in abs. i PrOD- d_8 unter sauerstofffreien Bedingungen. Es wurde ein Ausschnitt aus dem Spektrum von 8.5-6.2 ppm aufgezeigt. Benzoin-, p -F-PhCHO- und HBT-Signale sind gekennzeichnet.

NMR-Kinetik: Benzoinkondensation mit PhCHO



Die Benzoinkondensation wurde nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift **12** durchgef\u00fchrt. Es wurde PhCHO **19** (122 μL , 1.20 mmol, 1.0 \u00c4q.) zur Reaktionsl\u00f6sung gegeben.

Tabelle 84: NMR-Kinetik der Benzoinkondensation aus PhCHO **19** (0.4 M), 3,4,5-Trimethylthiazolium Iodid **25** (0.1 \u00c4q.) und KOH (0.1 \u00c4q.) in $^1\text{PrOD}$ ($d8$) und O_2 -freien Bedingungen. Es wurden 2 unabh\u00e4ngig voneinander durchgef\u00fchrte Reaktionen aufgezeigt.

Durchgang 1			Durchgang 2		
Zeit [min]	c(Aldehyd)	c(Benzoin)	Zeit [min]	c(Aldehyd)	c(Benzoin)
0	0.4	0	0	0.4	0
8	0.301	0.021	7	0.255	0.044
10	0.283	0.027	9	0.253	0.056
12	0.278	0.039	11	0.235	0.068
14	0.252	0.049	13	0.212	0.075
16	0.231	0.060	15	0.189	0.079
18	0.218	0.072	17	0.183	0.091
20	0.205	0.084	19	0.165	0.091
22	0.187	0.092	21	0.155	0.104
24	0.166	0.097	23	0.146	0.111
26	0.156	0.105	25	0.136	0.116
28	0.145	0.113	27	0.126	0.119
30	0.133	0.116	29	0.118	0.125
32	0.122	0.119	31	0.111	0.129
34	0.117	0.128	33	0.103	0.130
36	0.107	0.131	35	0.099	0.137
38	0.102	0.138	37	0.093	0.139
40	0.096	0.142	39	0.088	0.146
42	0.088	0.142	41	0.084	0.146
44	0.084	0.145	43	0.076	0.144
46	0.079	0.148	45	0.074	0.149

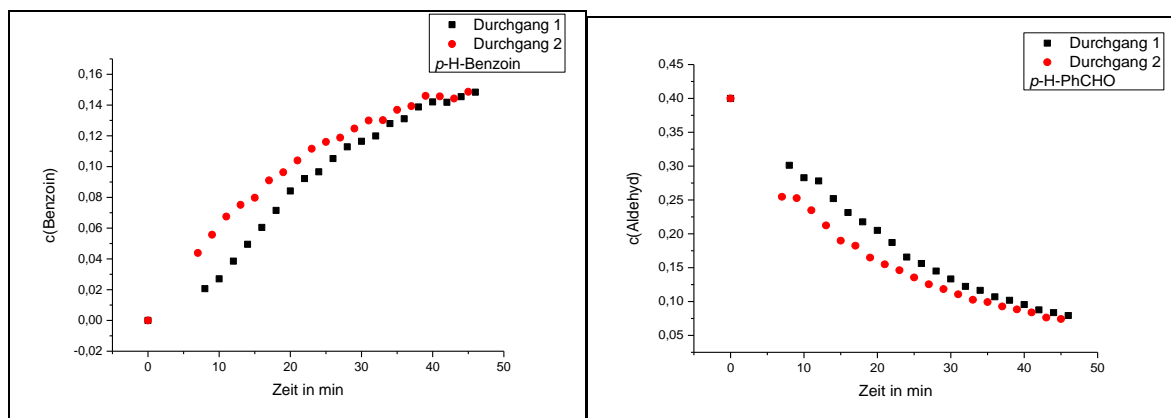


Abb. 158: Links: Auftragung der Benzoinkonzentration gegen die Zeit von zwei unabhängig voneinander durchgeführten Benzoinkondensationen mit PhCHO **19**, 3,4,5-Trimethylthiazolium Iodid **25** (0.1 Äq.) und KOH (0.1 Äq.) in abs. i PrOD- d_8 .

Rechts: Auftragung des Verlaufes der Konzentrationsabnahme des PhCHOs **19** aus derselben Reaktion.

Tabelle 85: NMR-Kinetiken der Benzoinkondensation mit PhCHO **19** (0.4 M), 3,4,5-Trimethylthiazolium Iodid **25** (0.1 Äq.) and KOH (0.1 Äq.) in i PrOD- d_8 (3 mL). Die HBT-Konzentration wurde aufgezeigt.

Durchgang 1		Durchgang 2	
Zeit [min]	c(HBT)	Zeit [min]	c(HBT)
0	0	0	0
8	0.0166	7	0.0142
10	0.0169	9	0.0146
12	0.0177	11	0.0149
14	0.0173	13	0.0148
16	0.0178	15	0.0155
18	0.0180	17	0.0152
20	0.0178	19	0.0154
22	0.0181	21	0.0148
24	0.0181	23	0.0149
26	0.0179	25	0.0149
28	0.0182	27	0.0151
30	0.0177	29	0.0151
32	0.0176	31	0.0149
34	0.0183	33	0.0150
36	0.0180	35	0.0149
38	0.0180	37	0.0145
40	0.0177	39	0.0149
42	0.0177	41	0.0146
44	0.0173	43	0.0149
46	0.0172	45	0.0143

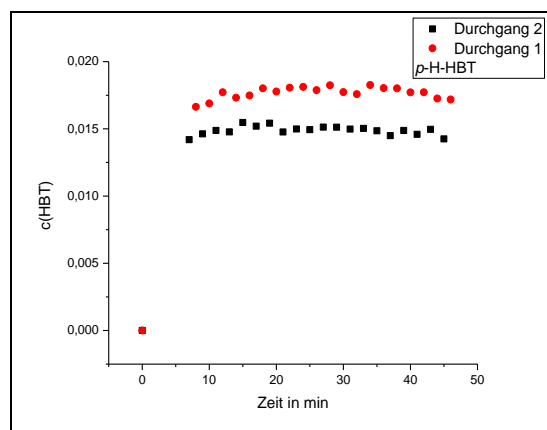


Abb. 159: Auftragung der HBT-Konzentration gegen die Zeit von zwei unabhängig voneinander durchgeführten Benzoinkondensationen mit PhCHO **19**, 3,4,5-Trimethylthiazolium Iodid **25** (0.1 Äq.) und KOH (0.1 Äq.) in abs. *t*PrOD- *d*8

Tabelle 86: Übersicht der *k*-Werte der Aldehydabnahme, der Benzoinzunahme und der HBT-Zunahme der Benzoinkondensation aus PhCHO **19** (0.4 M) mit Katalysator **25** (0.1 Äq.) in abs. *t*PrOD-*d*8:

Eintrag	PhCHO	k_{Abnahme} [1/min] (1. Durchgang)	k_{Abnahme} [1/min] (2. Durchgang)	Mittelwert
1	Aldehydabnahme	0.033 ± 0.002 ($R^2 = 0.997$)	0.059 ± 0.003 ($R^2 = 0.993$)	0.046 ± 0.003
2	Benzoinzunahme	0.020 ± 0.005 ($R^2 = 0.982$)	0.043 ± 0.002 ($R^2 = 0.998$)	0.032 ± 0.004
3	HBT-Zunahme	0.437 ± 0.055 ($R^2 = 0.992$)	0.326 ± 0.026 ($R^2 = 0.993$)	0.382 ± 0.041

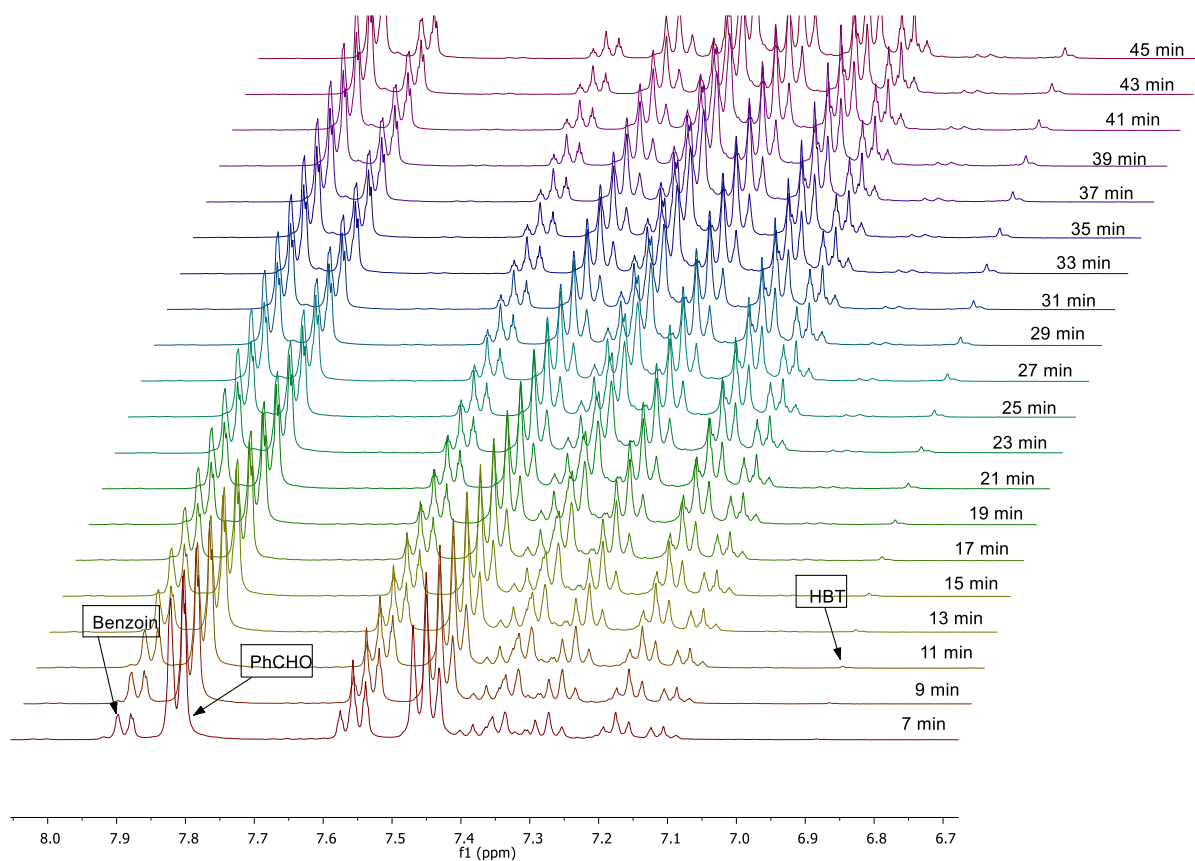
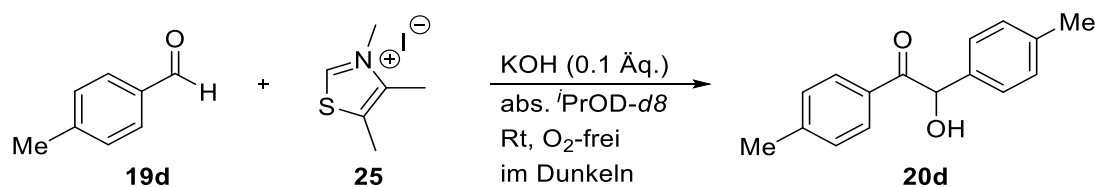


Abb. 160: Auftragung der NMR-spektroskopischen Reaktionsverfolgung der Benzoinkondensation aus PhCHO **19** mit 3,4,5-Trimethylthiazolium Iodid **25** (0.1 Äq.) und KOH (0.1 Äq.) in abs. i PrOD- d_8 unter sauerstofffreien Bedingungen. Es wurde ein Ausschnitt aus dem Spektrum von 8.0-6.7 ppm aufgezeigt. Benzoin-, PhCHO- und HBT-Signale sind gekennzeichnet.

NMR-Kinetik: Benzoinkondensation mit *p*-Me-PhCHO



Die Benzoinkondensation wurde nach der allgemeinen Versuchsvorschrift **12** durchgeführt. Es wurde *p*-Me-PhCHO **19d** (141 μ L, 1.20 mmol, 1.0 Äq.) zur Reaktionslösung gegeben.

Tabelle 87: NMR-Kinetik der Benzoinkondensation aus *p*-Me-PhCHO **19d** (0.4 M), 3,4,5-trimethylthiazolium Iodid **25** (0.1 Äq.) und KOH (0.1 Äq.) in *i*PrOD (*d*8) unter Sauerstoffausschluss. Es wurden zwei unabhängig voneinander durchgeführte Verläufe dargestellt.

Durchgang 1			Durchgang 2		
Zeit [min]	c(Aldehyd)	c(Benzoin)	Zeit [min]	c(Aldehyd)	c(Benzoin)
0	0.4	0	0	0.4	0
7	0.337	0.012	7	0.385	0.025
9	0.316	0.017	9	0.403	0.033
11	0.302	0.022	11	0.373	0.037
13	0.290	0.029	13	0.357	0.043
15	0.287	0.036	15	0.349	0.047
17	0.278	0.042	17	0.325	0.050
19	0.264	0.047	19	0.327	0.057
21	0.254	0.052	21	0.302	0.057
23	0.248	0.057	23	0.310	0.067
25	0.256	0.067	25	0.317	0.072
27	0.229	0.065	27	0.298	0.076
29	0.228	0.071	29	0.289	0.078
31	0.212	0.073	31	0.298	0.086
33	0.211	0.078	33	0.283	0.085
35	0.206	0.084	35	0.257	0.086
37	0.197	0.086	37	0.275	0.094
39	0.188	0.087	39	0.271	0.099
41	0.179	0.089	41	0.257	0.097
43	0.179	0.095	43	0.246	0.098
45	0.173	0.096	45	0.243	0.104

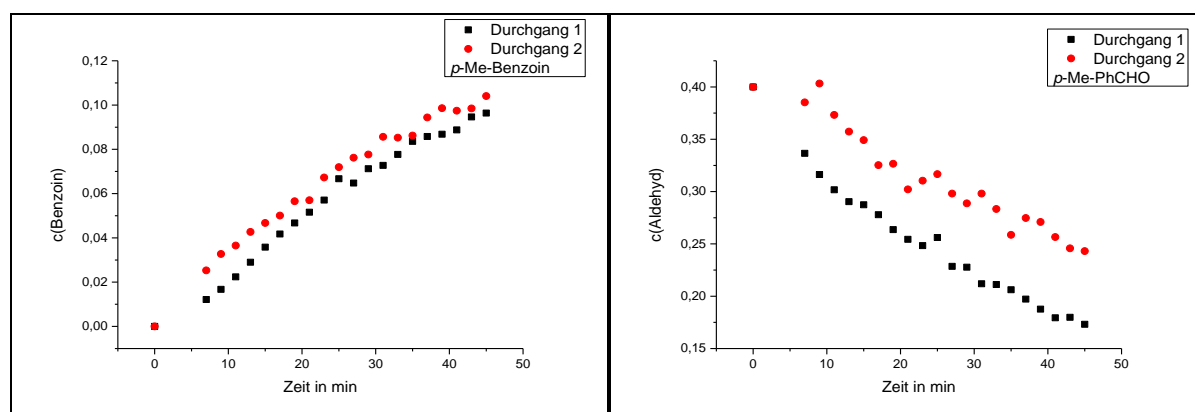


Abb. 161: Links: Auftragung der Benzoinkonzentration gegen die Zeit von zwei unabhängig voneinander durchgeführten Benzoinkondensationen mit *p*-Me-PhCHO **19d**, 3,4,5-Trimethylthiazolium Iodid **25** (0.1 Äq.) und KOH (0.1 Äq.) in abs. *i*PrOD-*d*8. Rechts: Auftragung des Verlaufes der Konzentrationsabnahme des *p*-Me-PhCHOs **19d** aus derselben Reaktion.

Tabelle 88: Übersicht der k -Werte der Aldehydabnahme, der Benzoinzunahme und der HBT-Zunahme der Benzoinkondensation aus p -Me-PhCHO **19d** (0.4 M) mit Katalysator **25** (0.1 Äq.) in abs. i PrOD- d_8 :

Eintrag	p -Me-PhCHO	k_{Abnahme} [1/min] (1. Durchgang)	k_{Abnahme} [1/min] (2. Durchgang)	Mittelwert
1	Aldehydabnahme	0.030 ± 0.004 ($R^2 = 0.989$)	0.012 ± 0.009 ($R^2 = 0.942$)	0.021 ± 0.007
2	Benzoinzunahme	0.015 ± 0.004 ($R^2 = 0.989$)	0.023 ± 0.003 ($R^2 = 0.994$)	0.019 ± 0.004

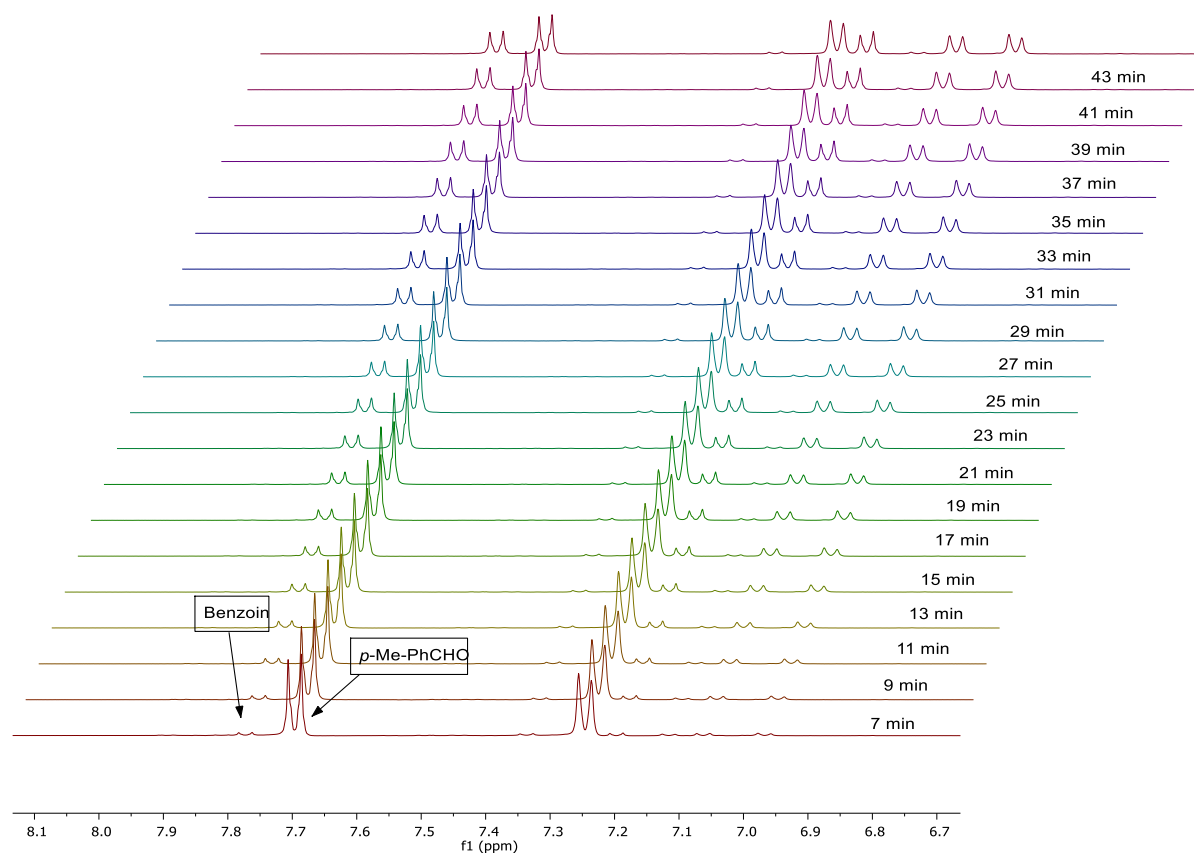
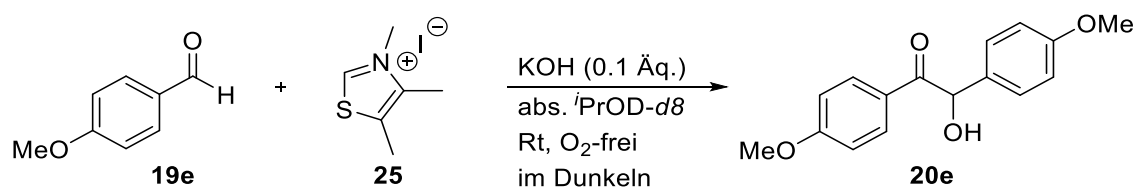


Abb. 162: Auftragung der NMR-spektroskopischen Reaktionsverfolgung der Benzoinkondensation aus p -Me-PhCHO **19d** mit 3,4,5-Trimethylthiazolium Iodid **25** (0.1 Äq.) und KOH (0.1 Äq.) in abs. i PrOD- d_8 unter sauerstofffreien Bedingungen. Es wurde ein Ausschnitt aus dem Spektrum von 8.1-6.7 ppm aufgezeigt. Benzoin-, p -Me-PhCHO- und HBT-Signale sind gekennzeichnet.

NMR-Kinetik: Benzoinkondensation mit p -OMe-PhCHO



Die Reaktion wurde nach der allgemeinen Versuchsvorschrift **12** durchgeführt. *p*-OMe-PhCHO **19e** (146 μ L, 1.20 mmol, 1.0 Äq.) wurde zur Katalysatorlösung gegeben.

Tabelle 89: NMR-Kinetik der Benzoinkondensation von *p*-OMe-PhCHO **19e** (0.4 M), 3,4,5-Trimethylthiazolium Iodid **25** (0.1 Äq.) und KOH (0.1 Äq.) in *t*PrOD (*d*8) unter O₂-freien Bedingungen. Es wurden hier 2 unabhängig voneinander durchgeführte Reaktionen aufgezeigt.

Durchgang 1			Durchgang 2		
Zeit [min]	c(<i>p</i> -OMe)	c(Benzoin)	Zeit [min]	c(<i>p</i> -OMe)	c(Benzoin)
0	0.4	0	0	0.4	0
8	0.361	0.009	6	0.398	0.009
10	0.368	0.011	8	0.388	0.012
12	0.362	0.014	10	0.391	0.014
14	0.353	0.016	12	0.379	0.016
16	0.368	0.019	14	0.372	0.019
18	0.334	0.020	16	0.376	0.022
20	0.345	0.024	18	0.355	0.022
22	0.329	0.025	20	0.364	0.025
24	0.327	0.027	22	0.357	0.027
26	0.327	0.029	24	0.338	0.028
28	0.318	0.030	26	0.335	0.030
30	0.313	0.032	28	0.327	0.032
32	0.320	0.035	30	0.331	0.034
34	0.308	0.035	32	0.328	0.036
36	0.324	0.039	34	0.330	0.038
38	0.309	0.039	36	0.326	0.041
40	0.302	0.039	38	0.319	0.041
42	0.296	0.042	40	0.316	0.043
44	0.303	0.044	42	0.316	0.044
46	0.300	0.046	44	0.294	0.044

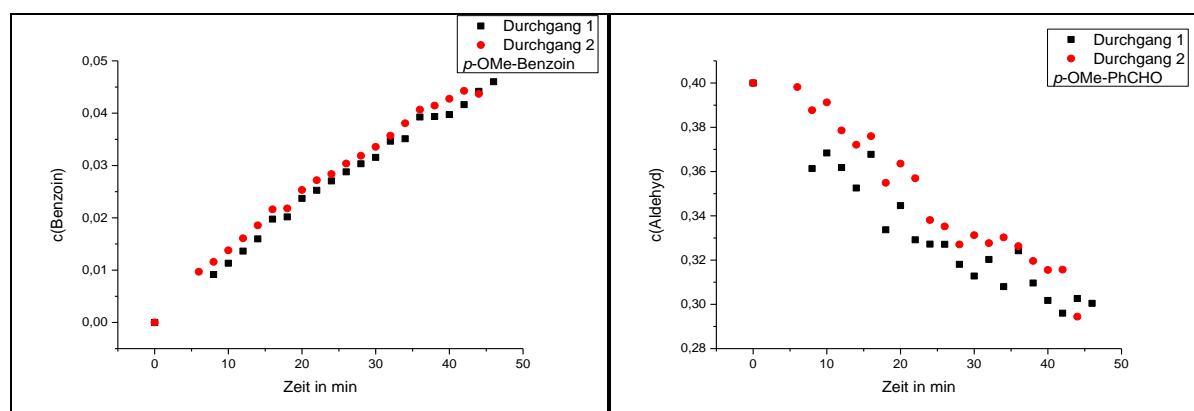


Abb. 163: Links: Auftragung der Benzoinkonzentration gegen die Zeit von zwei unabhängig voneinander durchgeführten Benzoinkondensationen mit *p*-OMe-PhCHO **19e**, 3,4,5-Trimethylthiazolium Iodid **25** (0.1 Äq.) und KOH (0.1 Äq.) in abs. *t*PrOD-*d*8. Rechts: Auftragung des Verlaufes der Konzentrationsabnahme des *p*-OMe-PhCHOs **19e** aus derselben Reaktion.

Tabelle 90: NMR-Kinetiken der Benzoinkondensation mit *p*-OMe-PhCHO **19e** (0.4 M), 3,4,5-Trimethylthiazolium Iodid **25** (0.1 Äq.) and KOH (0.1 Äq.) in *i*PrOD-*d*8 (3 mL). Die HBT-Konzentration wurde aufgezeigt.

Durchgang 1		Durchgang 2	
Zeit [min]	c(HBT)	Zeit [min]	c(HBT)
0	0	0	0
8	0.0126	6	0.0131
10	0.0123	8	0.0133
12	0.0126	10	0.0129
14	0.0128	12	0.0128
16	0.0129	14	0.0128
18	0.0131	16	0.0128
20	0.0124	18	0.0127
22	0.0124	20	0.0125
24	0.0131	22	0.0128
26	0.0121	24	0.0129
28	0.0129	26	0.0129
30	0.0133	28	0.0122
32	0.0121	30	0.0127
34	0.0136	32	0.0127
36	0.0116	34	0.0132
38	0.0121	36	0.0132
40	0.0122	38	0.0133
42	0.0133	40	0.0122
44	0.0126	42	0.0126
46	0.0124	44	0.0120

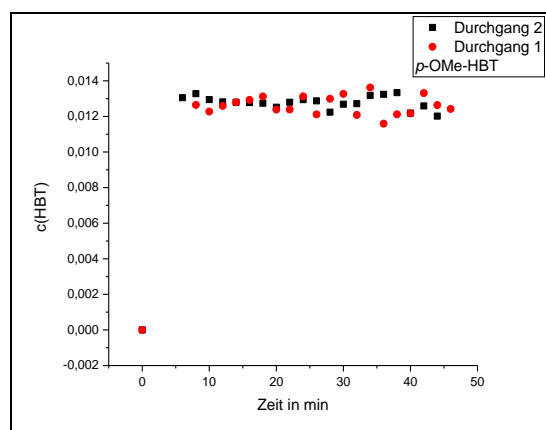


Abb. 164: Auftragung der HBT-Konzentration gegen die Zeit von zwei unabhängig voneinander durchgeführten Benzoinkondensationen mit *p*-OMe-PhCHO **19e**, 3,4,5-Trimethylthiazolium Iodid **25** (0.1 Äq.) und KOH (0.1 Äq.) in abs. *i*PrOD-*d*8.

Tabelle 91: Übersicht der k -Werte der Aldehydabnahme, der Benzoinzunahme und der HBT-Zunahme der Benzoinkondensation aus p -OMe-PhCHO **19e** (0.4 M) mit Katalysator **25** (0.1 Äq.) in abs. i PrOD- d_8 :

Eintrag	p -OMe-PhCHO	k_{Abnahme} [1/min] (1. Durchgang)	k_{Abnahme} [1/min] (2. Durchgang)	Mittelwert
1	Aldehydabnahme	0.029 ± 0.009 ($R^2= 0.926$)	0.006 ± 0.948 ($R^2= 0.948$)	0.018 ± 0.479
2	Benzoinzunahme	0.013 ± 0.002 ($R^2= 0.996$)	0.017 ± 0.002 ($R^2= 0.996$)	0.015 ± 0.002
3	HBT-Zunahme	$7.83 \pm 1.31E18$ ($R^2= 0.981$)	0.596 ± 0.060 ($R^2= 0.965$)	-

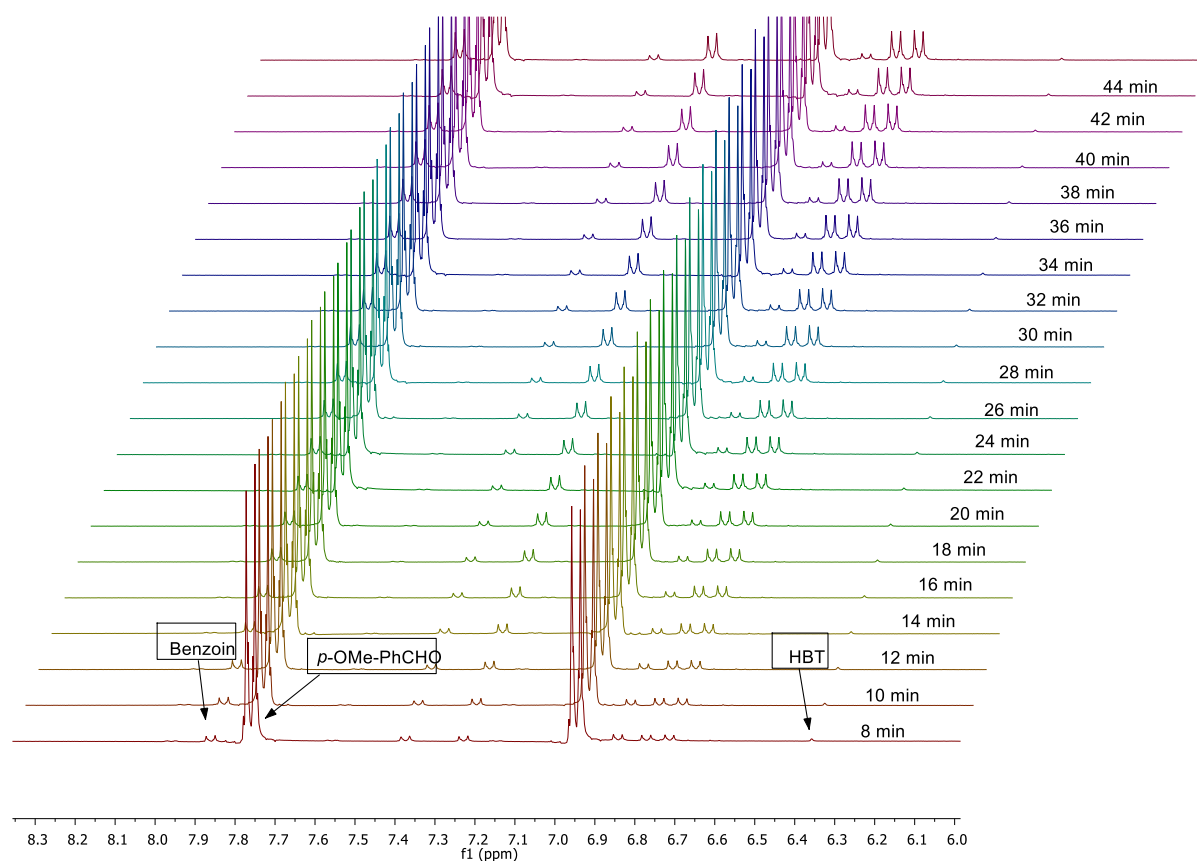
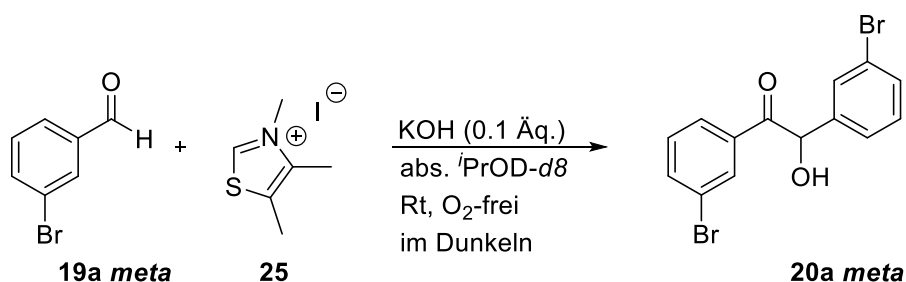


Abb. 165: Auftragung der NMR-spektroskopischen Reaktionsverfolgung der Benzoinkondensation aus p -OMe-PhCHO **19e** mit 3,4,5-Trimethylthiazolium Iodid **25** (0.1 Äq.) und KOH (0.1 Äq.) in abs. i PrOD- d_8 unter sauerstofffreien Bedingungen. Es wurde ein Ausschnitt aus dem Spektrum von 8.3-6.0 ppm aufgezeigt. Benzoin-, p -OMe-PhCHO- und HBT-Signale sind gekennzeichnet.

10.5.14.2: *meta*-Verbindungen

NMR-Kinetik: Benzoinkondensation mit *m*-Br-PhCHO



Die Reaktion wurde nach der Allgemeinen Arbeitsvorschrift **12** durchgeführt. *m*-Br-PhCHO **19a meta** (140 μ L, 1.20 mmol, 1.0 Äq.) wurde zur Katalysatorlösung aus 3,4,5-Trimethylthiazolium Iodid **25** (30.6 mg, 0.12 mmol, 0.1 Äq.) und KOH (7.00 mg, 0.12 mmol, 0.1 Äq.) in abs. ¹PrOD-*d*8 (3 mL) gegeben.

Tabelle 92: NMR-Kinetiken von *m*-Br-PhCHO **19a meta** (0.4 M), 3,4,5-Trimethylthiazolium Iodid **25** (0.1 Äq.) und KOH (0.1 Äq.) in ¹PrOD (*d*8). Es wurden 2 unabhängig voneinander durchgeführte Durchgänge aufgezeigt, mit den jeweiligen Konzentrationen von *m*-Br-PhCHO **19a meta** (Abnahme) und Benzoin (Zunahme).

Durchgang 1			Durchgang 2		
Zeit [min]	<i>c</i> (<i>m</i> -Br)	<i>c</i> (Benzoin)	Zeit [min]	<i>c</i> (<i>m</i> -Br)	<i>c</i> (Benzoin)
0	0.4	0	0	0.4	0
7	0.097	0.086	6	0.094	0.097
9	0.059	0.089	8	0.063	0.097
11	0.043	0.099	10	0.046	0.106
13	0.032	0.105	12	0.038	0.113
15	0.027	0.114	14	0.029	0.119
17	0.022	0.118	16	0.025	0.124
19	0.019	0.129	18	0.022	0.135
21	0.016	0.132	20	0.021	0.141
23	0.016	0.135	22	0.018	0.142
25	0.014	0.138	24	0.016	0.136
27	0.022	0.133	26	0.015	0.153
29	0.012	0.142	28	0.014	0.149
31	0.011	0.144	30	0.013	0.151
33	0.011	0.141	32	0.012	0.159
35	0.011	0.140	34	0.014	0.159
37	0.010	0.145	36	0.012	0.160
39	0.092	0.144	38	0.013	0.159
41	0.009	0.145	40	0.012	0.157
43	0.010	0.144	42	0.013	0.158
45	0.009	0.143	44	0.013	0.163

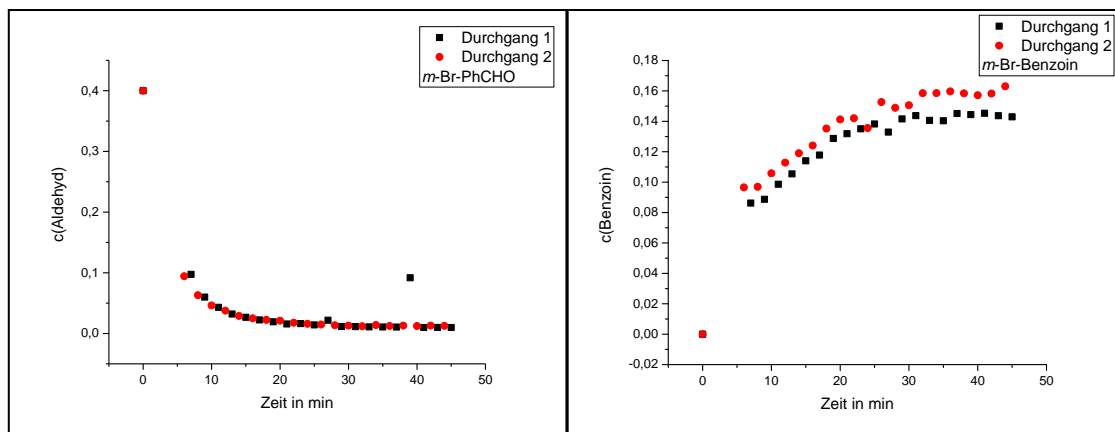


Abb. 166: Links: Auftragung der Benzoinkonzentration gegen die Zeit von zwei unabhängig voneinander durchgeführten Benzoinkondensationen mit *m*-Br-PhCHO **19a meta**, 3,4,5-Trimethylthiazolium Iodid **25** (0.1 Äq.) und KOH (0.1 Äq.) in abs. ¹PrOD-*d*8. **Rechts:** Auftragung des Verlaufes der Konzentrationsabnahme des *m*-Br-PhCHOs **19a meta** aus derselben Reaktion.

Tabelle 93: NMR-Kinetiken der Benzoinkondensation mit *m*-Br-PhCHO **19a meta** (0.4 M), 3,4,5-Trimethylthiazolium Iodid **25** (0.1 Äq.) and KOH (0.1 Äq.) in ¹PrOD-*d*8 (3 mL). Die HBT-Konzentration wurde aufgezeigt.

Durchgang 1		Durchgang 2	
Zeit [min]	c(HBT)	Zeit [min]	c(HBT)
0	0	0	0
7	0.011	6	0.011
9	0.014	8	0.015
11	0.015	10	0.017
13	0.015	12	0.016
15	0.014	14	0.014
17	0.011	16	0.013
19	0.010	18	0.010
21	0.008	20	0.009
23	0.006	22	0.008
25	0.006	24	0.008
27	0.005	26	0.007
29	0.004	28	0.006
31	0.004	30	0.005
33	0.004	32	0.005
35	0.004	34	0.005
37	0.003	36	0.004
39	0.003	38	0.005
41	0.003	40	0.004
43	0.003	42	0.005
45	0.003	44	0.004

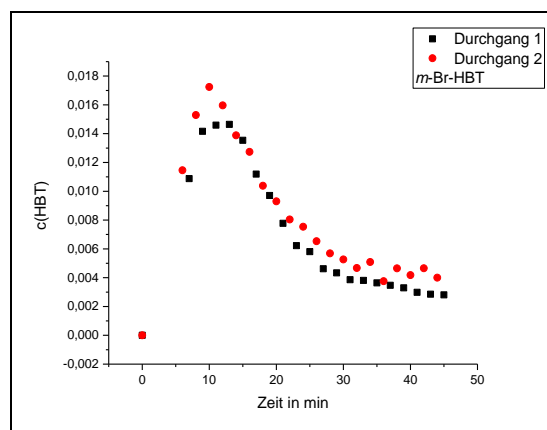


Abb. 167: Auftragung der HBT-Konzentration gegen die Zeit von zwei unabhängig voneinander durchgeführten Benzoinkondensationen mit *m*-Br-PhCHO **19a meta**, 3,4,5-Trimethylthiazolium Iodid **25** (0.1 Äq.) und KOH (0.1 Äq.) in abs. *i*PrOD- *d*8.

Tabelle 94: Übersicht der *k*-Werte der Aldehydabnahme, der Benzoinzunahme und der HBT-Zunahme der Benzoinkondensation aus *m*-Br-PhCHO **19a meta** (0.4 M) mit Katalysator **25** (0.1 Äq.) in abs. *i*PrOD-*d*8:

Eintrag	<i>m</i> -Br-PhCHO	k_{Abnahme} [1/min] (1. Durchgang)	k_{Abnahme} [1/min] (2. Durchgang)	Mittelwert
1	Aldehydabnahme	0.238 ± 0.028 ($R^2= 0.989$)	0.254 ± 0.004 ($R^2= 0.999$)	0.246 ± 0.016
2	Benzoinzunahme	0.106 ± 0.005 ($R^2= 0.990$)	0.105 ± 0.008 ($R^2= 0.971$)	0.106 ± 0.007
3	HBT-Abnahme	0.108 ± 0.008 ($R^2= 0.988$)	0.087 ± 0.007 ($R^2= 0.987$)	0.098 ± 0.008
4	HBT-Zunahme	0.103 ± 0.081 ($R^2= 0.978$)	0.064 ± 0.039 ($R^2= 0.993$)	0.084 ± 0.060

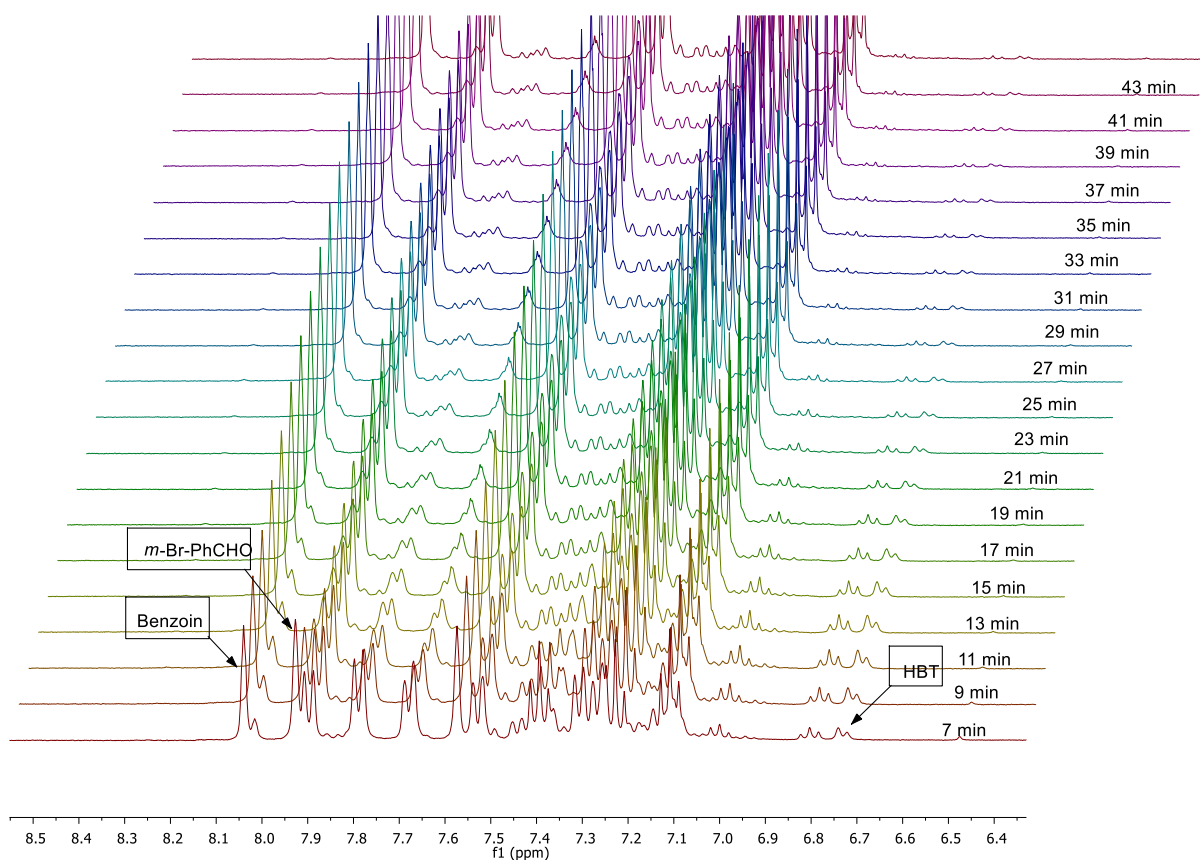
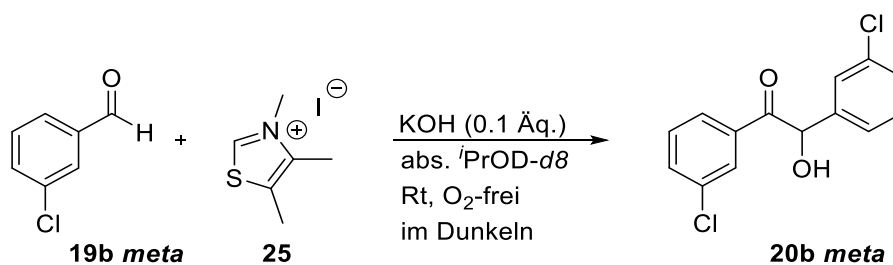


Abb. 168: Auftragung der NMR-spektroskopischen Reaktionsverfolgung der Benzoinkondensation aus *m*-Br-PhCHO **19a** *meta* mit 3,4,5-Trimethylthiazolium Iodid **25** (0.1 Äq.) und KOH (0.1 Äq.) in abs. ⁱPrOD-*d*8 unter sauerstofffreien Bedingungen. Es wurde ein Ausschnitt aus dem Spektrum von 8.5-6.4 ppm aufgezeigt. Benzoin-, *m*-Br-PhCHO- und HBT-Signale sind gekennzeichnet.

NMR-Kinetik: Benzoinkondensation mit *m*-Cl-PhCHO



Es wurde die Allgemeine Arbeitsvorschrift **12** angewendet. Es wurde *m*-Cl-PhCHO **19b meta** (136 μ L, 1.20 mmol, 1.0 Äq.) zur Katalysatorlösung gegeben.

Tabelle 95: NMR-Kinetiken von *m*-Cl-PhCHO **19b meta** (0.4 M), 3,4,5-Trimethylthiazolium Iodid **25** (0.1 Äq.) und KOH (0.1 Äq.) in *i*PrOD (*d*8). Es wurden 2 unabhängig voneinander durchgeführte Durchgänge aufgezeigt, mit den jeweiligen Konzentrationen von *m*-Cl-PhCHO **19b meta** (Abnahme) und Benzoin (Zunahme).

Durchgang 1			Durchgang 2		
Zeit [min]	c(<i>m</i> -Cl)	c(Benzoin)	Zeit [min]	c(<i>m</i> -Cl)	c(Benzoin)
0	0.4	0	0	0.4	0
6	0.075	0.127	7	0.039	0.131
8	0.058	0.135	9	0.035	0.147
10	0.048	0.139	11	0.028	0.146
12	0.041	0.141	13	0.026	0.162
14	0.037	0.149	15	0.024	0.171
16	0.034	0.158	17	0.020	0.166
18	0.029	0.155	19	0.018	0.167
20	0.028	0.159	21	0.017	0.168
22	0.026	0.162	23	0.016	0.168
24	0.025	0.167	25	0.015	0.165
26	0.022	0.164	27	0.015	0.166
28	0.022	0.165	29	0.015	0.171
30	0.021	0.165	31	0.014	0.167
32	0.019	0.164	33	0.014	0.168
34	0.019	0.169	35	0.014	0.176
36	0.019	0.171	37	0.013	0.167
38	0.019	0.174	39	0.013	0.170
40	0.019	0.167	41	0.013	0.167
42	0.019	0.172	43	0.013	0.161
44	0.018	0.172	45	0.013	0.165

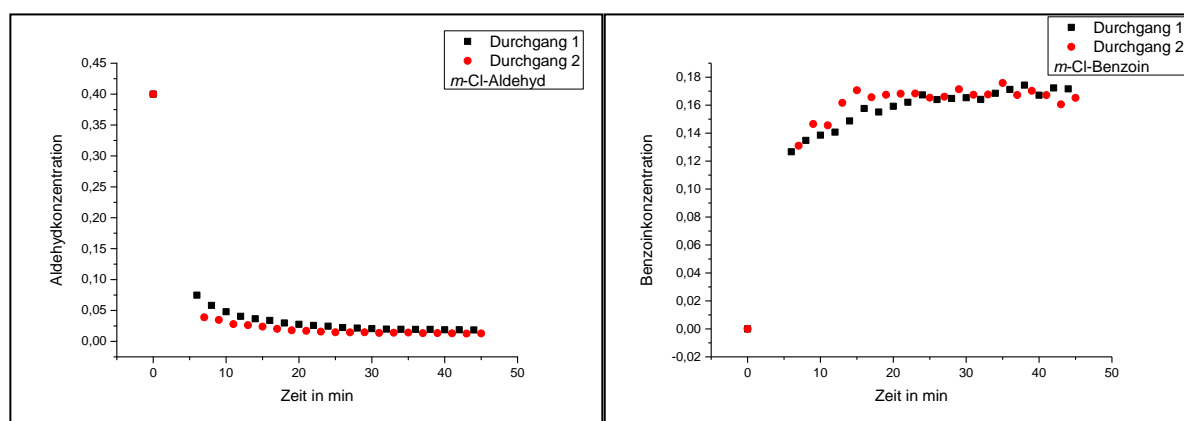


Abb. 169: Links: Auftragung der Benzoinkonzentration gegen die Zeit von zwei unabhängig voneinander durchgeführten Benzoinkondensationen mit *m*-Cl-PhCHO **19b meta**, 3,4,5-Trimethylthiazolium Iodid **25** (0.1 Äq.) und KOH (0.1 Äq.) in abs. *i*PrOD-*d*8. Rechts: Auftragung des Verlaufes der Konzentrationsabnahme des *m*-Cl-PhCHOs **19b meta** aus derselben Reaktion.

Tabelle 96: NMR-Kinetiken der Benzoinkondensation mit *m*-Cl-PhCHO **19b meta** (0.4 M), 3,4,5-Trimethylthiazolium Iodid **25** (0.1 Äq.) und KOH (0.1 Äq.) in *i*PrOD-*d*8 (3 mL). Die HBT-Konzentration wurde aufgezeigt.

Durchgang 1		Durchgang 2	
Zeit [min]	c(HBT)	Zeit [min]	c(HBT)
0	0	0	0
6	0.012	7	0.014
8	0.013	9	0.012
10	0.013	11	0.011
12	0.013	13	0.009
14	0.012	15	0.008
16	0.010	17	0.007
18	0.009	19	0.006
20	0.008	21	0.005
22	0.007	23	0.005
24	0.006	25	0.004
26	0.006	27	0.004
28	0.005	29	0.004
30	0.005	31	0.003
32	0.005	33	0.003
34	0.005	35	0.003
36	0.004	37	0.003
38	0.004	39	0.003
40	0.004	41	0.003
42	0.004	43	0.003
44	0.003	45	0.003

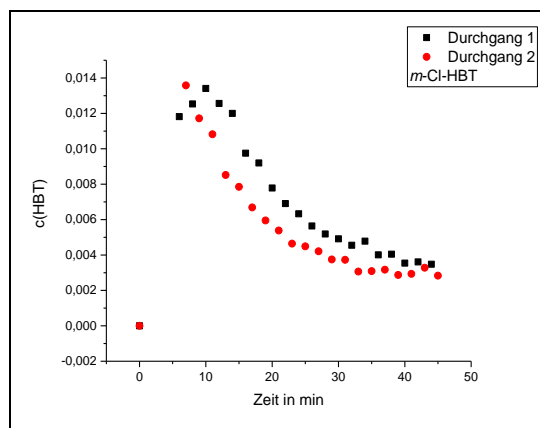


Abb. 170: Auftragung der HBT-Konzentration gegen die Zeit von zwei unabhängig voneinander durchgeführten Benzoinkondensationen mit *m*-Cl-PhCHO **19b meta**, 3,4,5-Trimethylthiazolium Iodid **25** (0.1 Äq.) und KOH (0.1 Äq.) in abs. *i*PrOD-*d*8.

Tabelle 97: Übersicht der k -Werte der Aldehydabnahme, der Benzoinzunahme und der HBT-Zunahme der Benzoinkondensation aus m -Cl-PhCHO **19b** *meta* (0.4 M) mit Katalysator **25** (0.1 Äq.) in abs. i PrOD- d_8 :

Eintrag	m -Cl-PhCHO	k_{Abnahme} [1/min] (1. Durchgang)	k_{Abnahme} [1/min] (2. Durchgang)	Mittelwert
1	Aldehydabnahme	0.302 ± 0.001 ($R^2 = 0.996$)	0.363 ± 0.016 ($R^2 = 0.998$)	0.333 ± 0.009
2	Benzoinzunahme	0.189 ± 0.012 ($R^2 = 0.978$)	0.219 ± 0.012 ($R^2 = 0.988$)	0.202 ± 0.012
3	HBT-Abnahme	0.075 ± 0.007 ($R^2 = 0.987$)	0.098 ± 0.004 ($R^2 = 0.994$)	0.087 ± 0.011

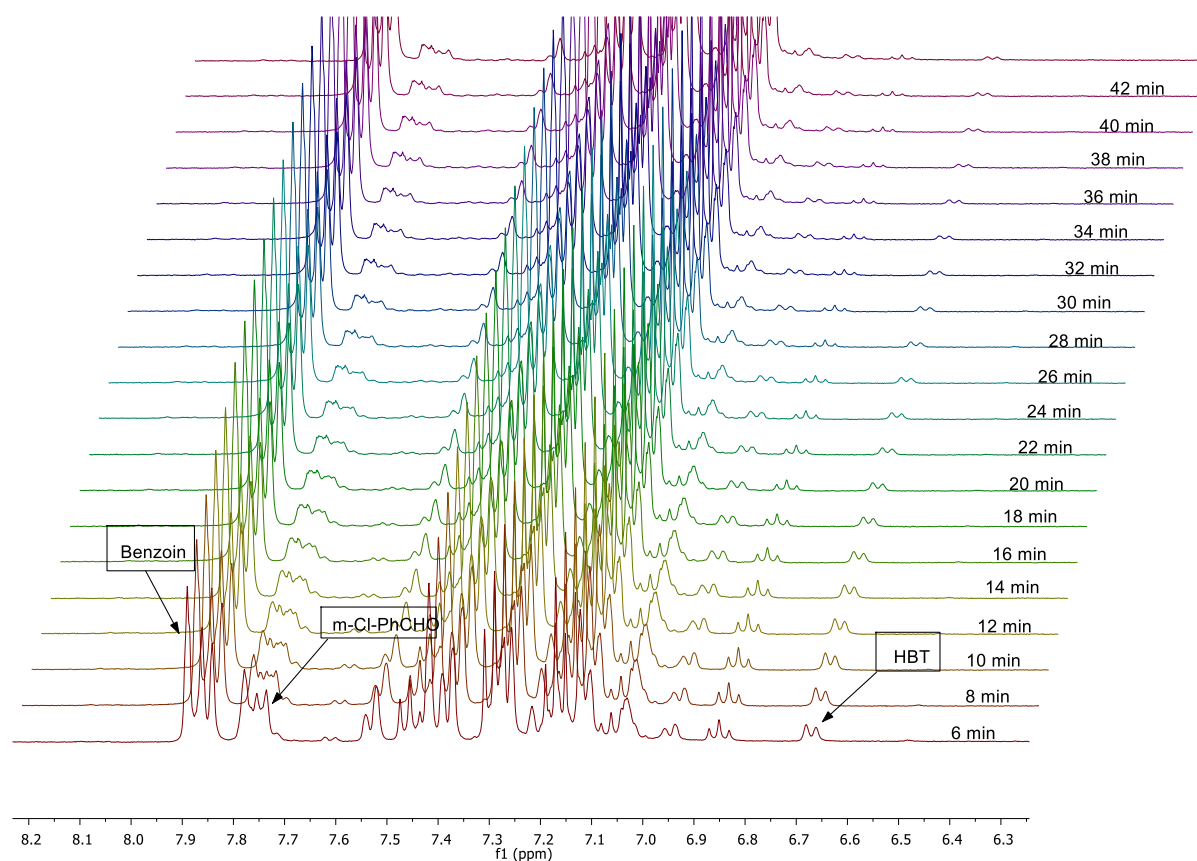
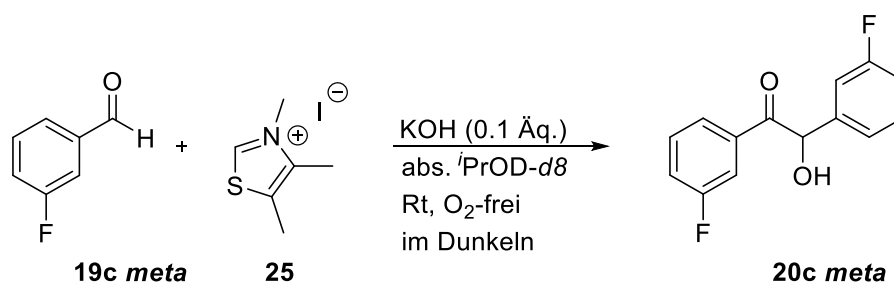


Abb. 171: Auftragung der NMR-spektroskopischen Reaktionsverfolgung der Benzoinkondensation aus m -Cl-PhCHO **19b** *meta* mit 3,4,5-Trimethylthiazolium Iodid **25** (0.1 Äq.) und KOH (0.1 Äq.) in abs. i PrOD- d_8 unter sauerstofffreien Bedingungen. Es wurde ein Ausschnitt aus dem Spektrum von 8.2-6.3 ppm aufgezeigt. Benzoin-, m -Cl-PhCHO- und HBT-Signale sind gekennzeichnet.

NMR-Kinetik: Benzoinkondensation mit *m*-F-PhCHO



Für diese Reaktion wurde die Allgemeine Arbeitsvorschrift **12** verwendet. Zur Reaktionslösung wurde *m*-F-PhCHO **19c meta** (127 μL , 1.20 mmol, 1.0 Äq.) gegeben.

Tabelle 98: NMR-Kinetiken von *m*-F-PhCHO **19c meta** (0.4 M), 3,4,5-Trimethylthiazolium Iodid **25** (0.1 Äq.) und KOH (0.1 Äq.) in $^i\text{PrOD}$ (d_8). Es wurden 2 unabhängig voneinander durchgeführte Durchgänge aufgezeigt, mit den jeweiligen Konzentrationen von *m*-F-PhCHO **19c meta** (Abnahme) und Benzoin (Zunahme).

Durchgang 1			Durchgang 2		
Zeit [min]	c(<i>m</i> -F)	c(Benzoin)	Zeit [min]	c(<i>m</i> -F)	c(Benzoin)
0	0.4	0	0	0.4	0
7	0.051	0.130	7	0.058	0.132
9	0.044	0.136	9	0.049	0.136
11	0.038	0.135	11	0.044	0.138
13	0.034	0.145	13	0.040	0.147
15	0.030	0.151	15	0.037	0.149
17	0.028	0.149	17	0.035	0.160
19	0.027	0.155	19	0.030	0.156
21	0.025	0.155	21	0.029	0.156
23	0.025	0.161	23	0.026	0.156
25	0.023	0.154	25	0.026	0.160
27	0.023	0.156	27	0.025	0.162
29	0.020	0.154	29	0.025	0.171
31	0.021	0.156	31	0.022	0.160
33	0.020	0.158	33	0.023	0.162
35	0.019	0.158	35	0.022	0.158
37	0.021	0.158	37	0.021	0.159
39	0.020	0.155	39	0.021	0.164
41	0.019	0.161	41	0.021	0.163
43	0.019	0.160	43	0.021	0.166
45	0.018	0.160	45	0.020	0.160

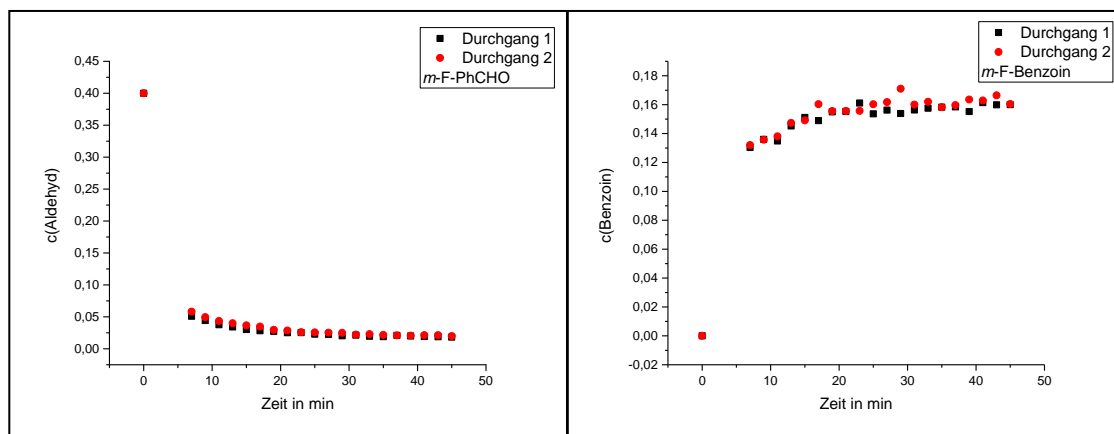


Abb. 172: Links: Auftragung der Benzoinkonzentration gegen die Zeit von zwei unabhängig voneinander durchgeführten Benzoinkondensationen mit *m*-F-PhCHO **19c meta**, 3,4,5-Trimethylthiazolium Iodid **25** (0.1 Äq.) und KOH (0.1 Äq.) in abs. ⁱPrOD-*d*8. **Rechts:** Auftragung des Verlaufes der Konzentrationsabnahme des *m*-F-PhCHOs **19c meta** aus derselben Reaktion.

Tabelle 99: NMR-Kinetiken der Benzoinkondensation mit *m*-F-PhCHO **19c meta** (0.4 M), 3,4,5-Trimethylthiazolium Iodid **25** (0.1 Äq.) und KOH (0.1 Äq.) in ⁱPrOD-*d*8 (3 mL). Die HBT-Konzentration wurde aufgezeigt.

Durchgang 1		Durchgang 2	
Zeit [min]	c(HBT)	Zeit [min]	c(HBT)
0	0	0	0
7	0.027	7	0.026
9	0.025	9	0.027
11	0.022	11	0.027
13	0.020	13	0.022
15	0.019	15	0.021
17	0.017	17	0.019
19	0.015	19	0.017
21	0.015	21	0.017
23	0.013	23	0.016
25	0.013	25	0.015
27	0.012	27	0.015
29	0.013	29	0.014
31	0.011	31	0.012
33	0.012	33	0.012
35	0.011	35	0.012
37	0.011	37	0.011
39	0.009	39	0.012
41	0.009	41	0.011
43	0.011	43	0.012
45	0.009	45	0.011

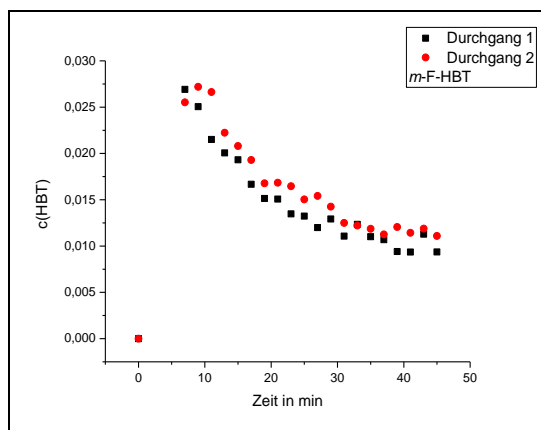


Abb. 173: Auftragung der HBT-Konzentration gegen die Zeit von zwei unabhängig voneinander durchgeführten Benzoinkondensationen mit *m*-F-PhCHO **19c meta**, 3,4,5-Trimethylthiazolium Iodid **25** (0.1 Äq.) und KOH (0.1 Äq.) in abs. *i*PrOD- *d*8.

Tabelle 100: Übersicht der *k*-Werte der Aldehydabnahme, der Benzoinzunahme und der HBT-Zunahme der Benzoinkondensation aus *m*-F-PhCHO **19c meta** (0.4 M) mit Katalysator **25** (0.1 Äq.) in abs. *i*PrOD-*d*8:

Eintrag	<i>m</i> -F-PhCHO	k_{Abnahme} [1/min] (1. Durchgang)	k_{Abnahme} [1/min] (2. Durchgang)	Mittelwert
1	Aldehydabnahme	0.336 ± 0.014 ($R^2= 0.999$)	0.312 ± 0.015 ($R^2= 0.999$)	0.324 ± 0.015
2	Benzoinzunahme	0.218 ± 0.011 ($R^2= 0.989$)	0.206 ± 0.012 ($R^2= 0.984$)	0.212 ± 0.012
3	HBT-Abnahme	0.083 ± 0.008 ($R^2= 0.981$)	0.082 ± 0.009 ($R^2= 0.979$)	0.083 ± 0.009

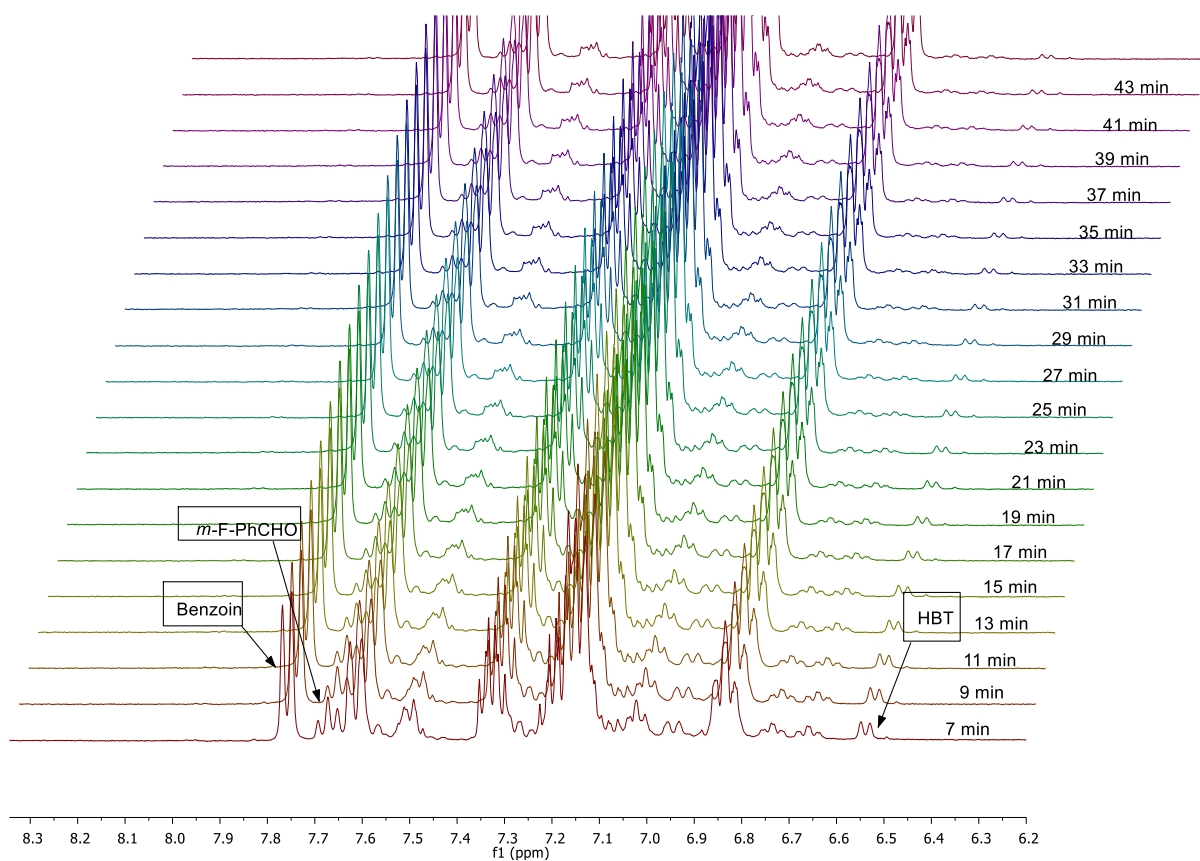
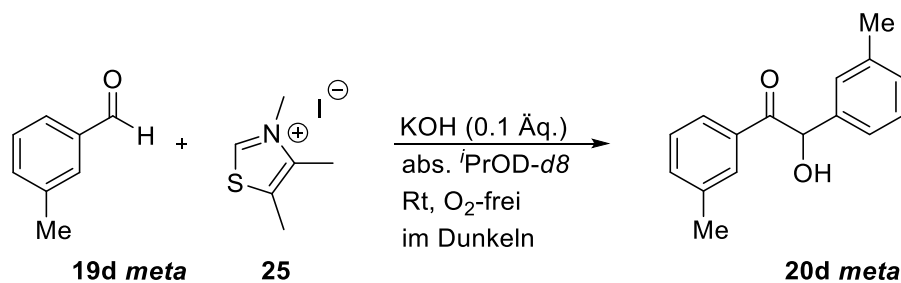


Abb. 174: Auftragung der NMR-spektroskopischen Reaktionsverfolgung der Benzoinkondensation aus *m*-F-PhCHO **19c** *meta* mit 3,4,5-Trimethylthiazolium Iodid **25** (0.1 Äq.) und KOH (0.1 Äq.) in abs. i PrOD- d_8 unter sauerstofffreien Bedingungen. Es wurde ein Ausschnitt aus dem Spektrum von 8.3-6.2 ppm aufgezeigt. Benzoin-, *m*-F-PhCHO- und HBT-Signale sind gekennzeichnet.

NMR-Kinetik: Benzoinkondensation mit *m*-Me-PhCHO



Es wurde die Allgemeine Arbeitsvorschrift **12** angewendet. Es wurde *m*-Me-PhCHO **19d meta** (141 μ L, 1.20 mmol, 1.0 Äq.) zur Katalysatorlösung gegeben.

Tabelle 101: NMR-Kinetiken von *m*-Me-PhCHO **19d meta** (0.4 M), 3,4,5-Trimethylthiazolium Iodid **25** (0.1 Äq.) und KOH (0.1 Äq.) in *i*PrOD (*d*8). Es wurden 2 unabhängig voneinander durchgeführte Durchgänge aufgezeigt, mit den jeweiligen Konzentrationen von *m*-Me-PhCHO **19d meta** (Abnahme) und Benzoin (Zunahme).

Durchgang 1			Durchgang 2		
Zeit [min]	c(<i>m</i> -Me)	c(Benzoin)	Zeit [min]	c(<i>m</i> -Me)	c(Benzoin)
0	0.4	0	0	0.4	0
7	0.264	0.045	6	0.242	0.055
9	0.229	0.049	8	0.224	0.065
11	0.217	0.059	10	0.204	0.071
13	0.204	0.067	12	0.201	0.082
15	0.186	0.073	14	0.186	0.088
17	0.181	0.083	16	0.167	0.088
19	0.170	0.089	18	0.159	0.096
21	0.158	0.094	20	0.148	0.101
23	0.149	0.099	22	0.135	0.101
25	0.135	0.099	24	0.133	0.109
27	0.132	0.108	26	0.126	0.116
29	0.118	0.106	28	0.119	0.119
31	0.113	0.110	30	0.112	0.117
33	0.109	0.116	32	0.104	0.118
35	0.105	0.118	34	0.101	0.124
37	0.099	0.121	36	0.094	0.125
39	0.092	0.121	38	0.092	0.130
41	0.089	0.124	40	0.089	0.132
43	0.088	0.131	42	0.084	0.133
45	0.086	0.136	44	0.082	0.137

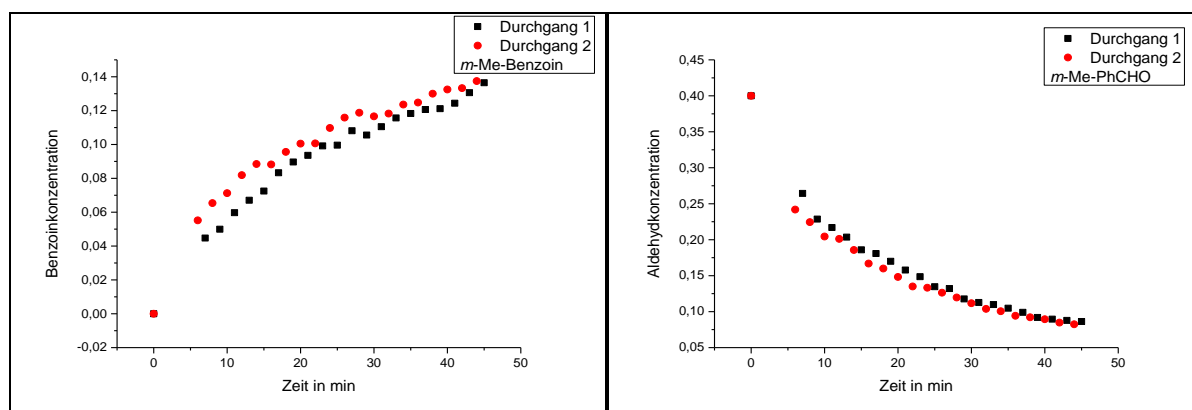


Abb. 175: Links: Auftragung der Benzoinkonzentration gegen die Zeit von zwei unabhängig voneinander durchgeführten Benzoinkondensationen mit *m*-Me-PhCHO **19d meta**, 3,4,5-Trimethylthiazolium Iodid **25** (0.1 Äq.) und KOH (0.1 Äq.) in abs. *i*PrOD-*d*8. Rechts: Auftragung des Verlaufes der Konzentrationsabnahme des *m*-Me-PhCHOs **19d meta** aus derselben Reaktion.

Tabelle 102: Übersicht der k -Werte der Aldehydabnahme, der Benzoinzunahme und der HBT-Zunahme der Benzoinkondensation aus m -Me-PhCHO **19d meta** (0.4 M) mit Katalysator **25** (0.1 Äq.) in abs. i PrOD- d_8 :

Eintrag	m -Me-PhCHO	k_{Abnahme} [1/min] (1. Durchgang)	k_{Abnahme} [1/min] (2. Durchgang)	Mittelwert
1	Aldehydabnahme	0.069 ± 0.003 ($R^2 = 0.992$)	0.083 ± 0.006 ($R^2 = 0.982$)	0.076 ± 0.005
2	Benzoinzunahme	0.045 ± 0.003 ($R^2 = 0.994$)	0.065 ± 0.005 ($R^2 = 0.985$)	0.055 ± 0.004

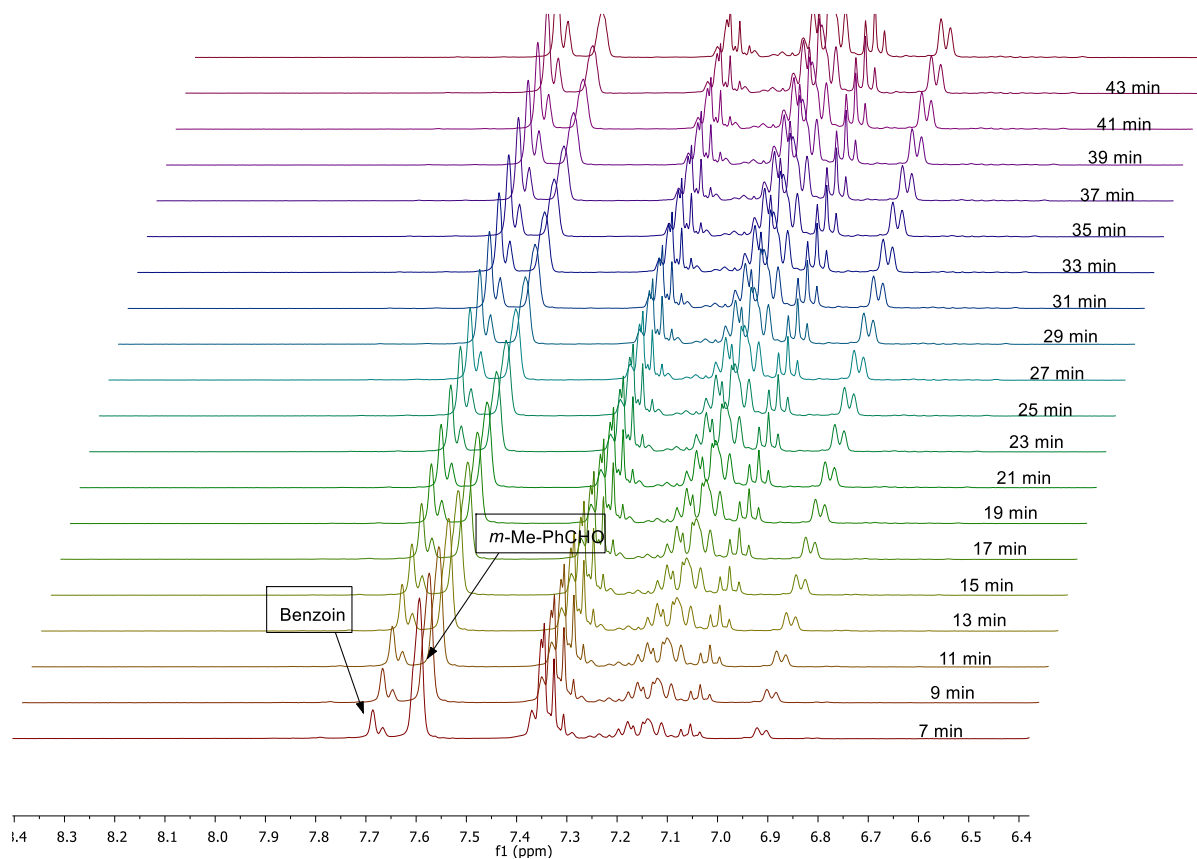
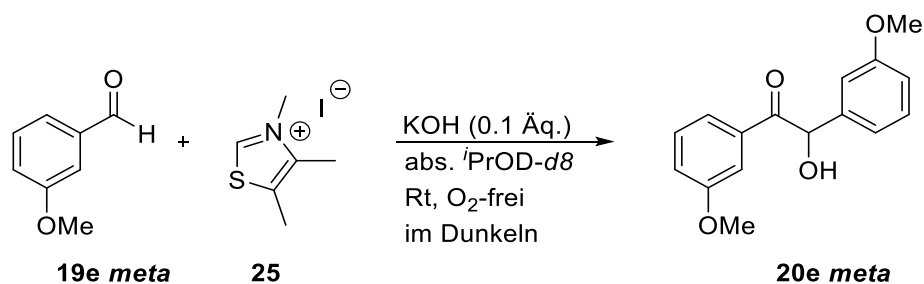


Abb. 176: Auftragung der NMR-spektroskopischen Reaktionsverfolgung der Benzoinkondensation aus m -Me-PhCHO **19d meta** mit 3,4,5-Trimethylthiazolium Iodid **25** (0.1 Äq.) und KOH (0.1 Äq.) in abs. i PrOD- d_8 unter sauerstofffreien Bedingungen. Es wurde ein Ausschnitt aus dem Spektrum von 8.4-6.4 ppm aufgezeigt. Benzoin-, m -Me-PhCHO- und HBT-Signale sind gekennzeichnet.

NMR-Kinetik: Benzoinkondensation mit *m*-OMe-PhCHO



Hier wurde die Allgemeine Arbeitsvorschrift **12** angewendet. Zur Reaktionslösung wurde *m*-OMe-PhCHO **19e meta** (146 μ L, 1.20 mmol, 1.0 \u00c4q.) gegeben.

Tabelle 103: NMR-Kinetiken von *m*-OMe-PhCHO **19e meta** (0.4 M), 3,4,5-Trimethylthiazolium Iodid **25** (0.1 \u00c4q.) und KOH (0.1 \u00c4q.) in i PrOD ($d8$). Es wurden 2 unabh\u00e4ngig voneinander durchgef\u00fchrte Durchg\u00e4nge aufgezeigt, mit den jeweiligen Konzentrationen von *m*-OMe-PhCHO **19e meta** (Abnahme) und Benzoin (Zunahme).

Durchgang 1			Durchgang 2		
Zeit [min]	$c(m\text{-OMe})$	$c(\text{Benzoin})$	Zeit [min]	$c(m\text{-OMe})$	$c(\text{Benzoin})$
0	0.4	0	0	0.4	0
7	0.093	0.108	7	0.138	0.062
9	0.085	0.118	9	0.125	0.073
11	0.078	0.129	11	0.116	0.087
13	0.072	0.136	13	0.099	0.092
15	0.064	0.138	15	0.091	0.102
17	0.058	0.142	17	0.081	0.108
19	0.052	0.143	19	0.075	0.117
21	0.051	0.152	21	0.067	0.120
23	0.046	0.151	23	0.061	0.126
25	0.044	0.154	25	0.059	0.136
27	0.040	0.159	27	0.055	0.140
29	0.038	0.156	29	0.050	0.141
31	0.034	0.157	31	0.048	0.149
33	0.033	0.161	33	0.044	0.147
35	0.033	0.166	35	0.039	0.148
37	0.029	0.162	37	0.038	0.154
39	0.029	0.164	39	0.036	0.155
41	0.027	0.165	41	0.034	0.155
43	0.026	0.168	43	0.032	0.160
45	0.025	0.168	45	0.029	0.159

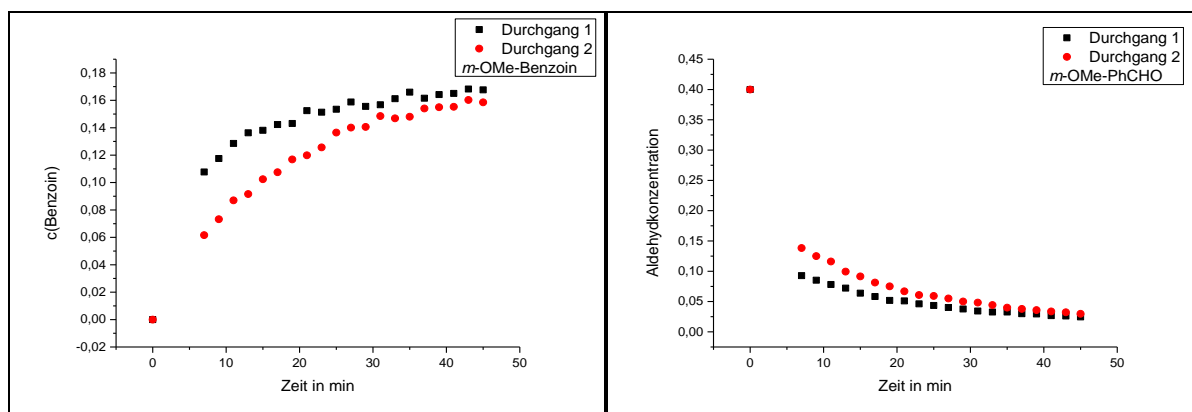


Abb. 177: Links: Auftragung der Benzoinkonzentration gegen die Zeit von zwei unabhängig voneinander durchgeführten Benzoinkondensationen mit *m*-OMe-PhCHO **19e meta**, 3,4,5-Trimethylthiazolium Iodid **25** (0.1 Äq.) und KOH (0.1 Äq.) in abs. ³PrOD-*d*8. Rechts: Auftragung des Verlaufes der Konzentrationsabnahme des *m*-OMe-PhCHOs **19e meta** aus derselben Reaktion.

Tabelle 104: NMR-Kinetiken der Benzoinkondensation mit *m*-OMe-PhCHO **19e meta** (0.4 M), 3,4,5-Trimethylthiazolium Iodid **25** (0.1 Äq.) and KOH (0.1 Äq.) in ³PrOD-*d*8 (3 mL). Die HBT-Konzentration wurde aufgezeigt.

Durchgang 1		Durchgang 2	
Zeit [min]	c(HBT)	Zeit [min]	c(HBT)
0	0	0	0
7	0.009	7	0.008
9	0.009	9	0.008
11	0.009	11	0.008
13	0.009	13	0.008
15	0.009	15	0.009
17	0.010	17	0.008
19	0.010	19	0.009
21	0.010	21	0.009
23	0.010	23	0.008
25	0.010	25	0.008
27	0.009	27	0.009
29	0.009	29	0.008
31	0.009	31	0.009
33	0.009	33	0.008
35	0.009	35	0.008
37	0.009	37	0.008
39	0.009	39	0.008
41	0.009	41	0.008
43	0.009	43	0.009
45	0.008	45	0.009

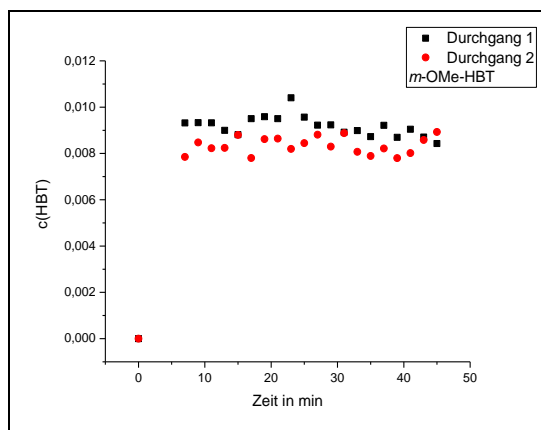


Abb. 178: Auftragung der HBT-Konzentration gegen die Zeit von zwei unabhängig voneinander durchgeführten Benzoinkondensationen mit *m*-OMe-PhCHO **19e meta**, 3,4,5-Trimethylthiazolium Iodid **25** (0.1 Äq.) und KOH (0.1 Äq.) in abs. *i*PrOD-*d8*.

Tabelle 105: Übersicht der *k*-Werte der Aldehydabnahme, der Benzoinzunahme und der HBT-Zunahme der Benzoinkondensation aus *m*-OMe-PhCHO **19e meta** (0.4 M) mit Katalysator **25** (0.1 Äq.) in abs. *i*PrOD-*d8*:

Eintrag	<i>m</i> -OMe-PhCHO	k_{Abnahme} [1/min] (1. Durchgang)	k_{Abnahme} [1/min] (2. Durchgang)	Mittelwert
1	Aldehydabnahme	0.217 ± 0.014 ($R^2= 0.983$)	0.149 ± 0.009 ($R^2= 0.981$)	0.183 ± 0.012
2	Benzoinzunahme	0.135 ± 0.006 ($R^2= 0.987$)	0.061 ± 0.002 ($R^2= 0.997$)	0.098 ± 0.004
3	HBT-Zunahme	$8.489 \pm 5.678\text{E}23$ ($R^2= 0.933$)	0.435 ± 0.120 ($R^2= 0.961$)	-

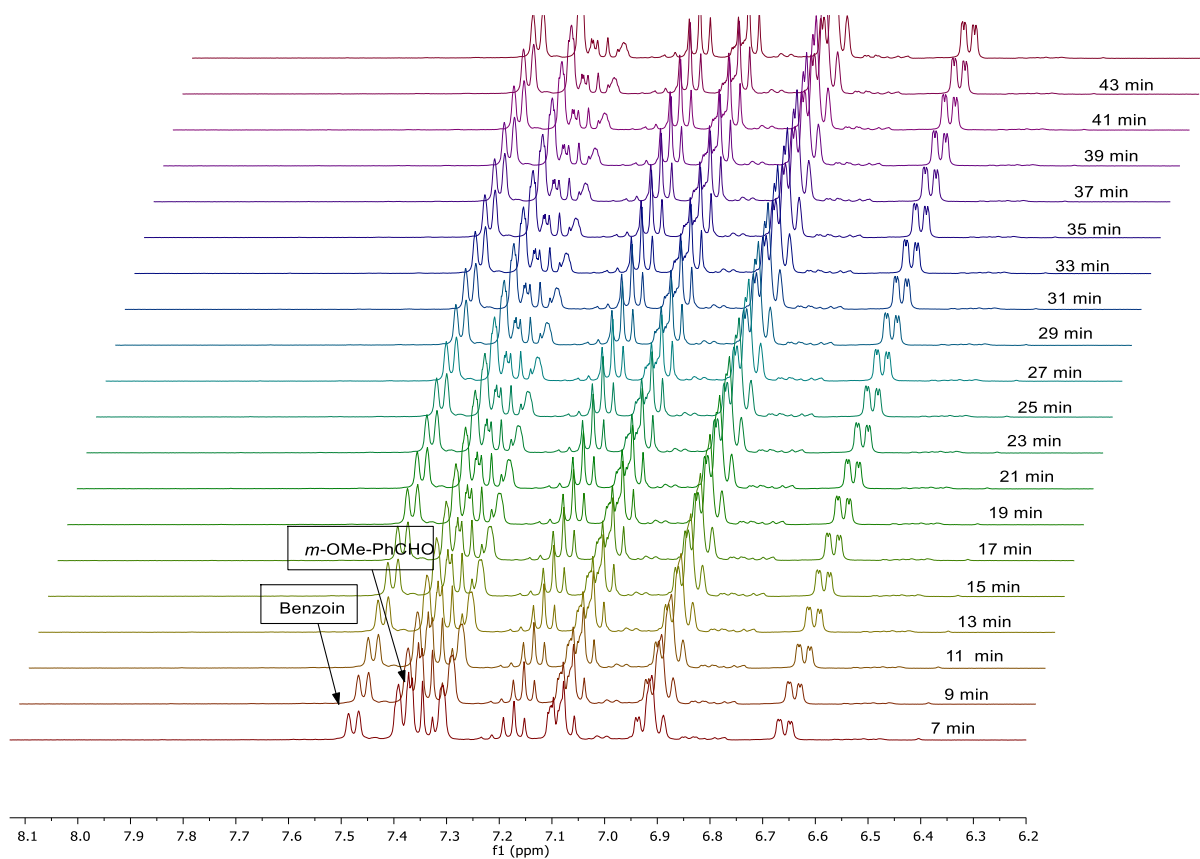
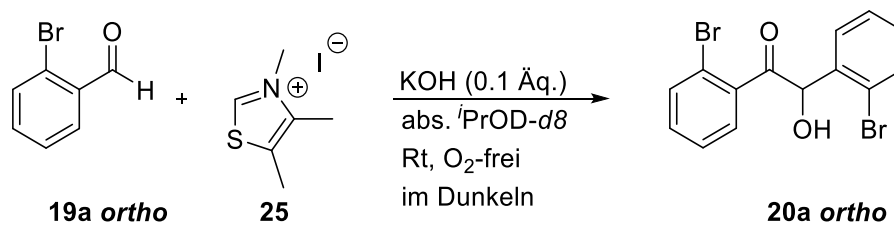


Abb. 179: Auftragung der NMR-spektroskopischen Reaktionsverfolgung der Benzoinkondensation aus *m*-OMe-PhCHO **19e** *meta* mit 3,4,5-Trimethylthiazolium Iodid **25** (0.1 Äq.) und KOH (0.1 Äq.) in abs. ¹PrOD-*d*8 unter sauerstofffreien Bedingungen. Es wurde ein Ausschnitt aus dem Spektrum von 8.1-6.2 ppm aufgezeigt. Benzoin-, *m*-OMe-PhCHO- und HBT-Signale sind gekennzeichnet.

10.5.14.3: ortho-Verbindungen

NMR-Kinetik: Benzoinkondensation mit *o*-Br-PhCHO



Es wurde für diese Reaktion die Allgemeine Arbeitsvorschrift **12** verwendet. Es wurde *o*-Br-PhCHO **19a ortho** (140 μ L, 1.20 mmol, 1.0 Äq.) zur Katalysatorlösung gegeben.

Tabelle 106: NMR-Kinetiken von *o*-Br-PhCHO **19a ortho** (0.4 M), 3,4,5-Trimethylthiazolium Iodid **25** (0.1 Äq.) und KOH (0.1 Äq.) in *i*PrOD (*d*8). Es wurden 2 unabhängig voneinander durchgeführte Durchgänge aufgezeigt, mit den jeweiligen Konzentrationen von *o*-Br-PhCHO **19a ortho** (Abnahme) und Benzoin (Zunahme).

Durchgang 1			Durchgang 2		
Zeit [min]	c(<i>o</i> -Br)	c(Benzoin)	Zeit [min]	c(<i>o</i> -Br)	c(Benzoin)
0	0.4	0	0	0.4	0
6	0.224	0.013	6	0.224	0.012
8	0.235	0.013	8	0.231	0.013
10	0.228	0.013	10	0.212	0.012
12	0.235	0.013	12	0.231	0.013
14	0.230	0.013	14	0.229	0.013
16	0.229	0.013	16	0.227	0.013
18	0.238	0.014	18	0.227	0.013
20	0.232	0.014	20	0.226	0.013
22	0.229	0.013	22	0.225	0.013
24	0.231	0.014	24	0.225	0.013
26	0.227	0.014	26	0.226	0.013
28	0.224	0.013	28	0.222	0.013
30	0.219	0.013	30	0.229	0.013
32	0.226	0.013	32	0.223	0.013
34	0.217	0.013	34	0.218	0.013
36	0.224	0.014	36	0.219	0.013
38	0.223	0.014	38	0.223	0.014
40	0.217	0.014	40	0.217	0.013
42	0.226	0.014	42	0.216	0.013
44	0.214	0.014	44	0.212	0.013

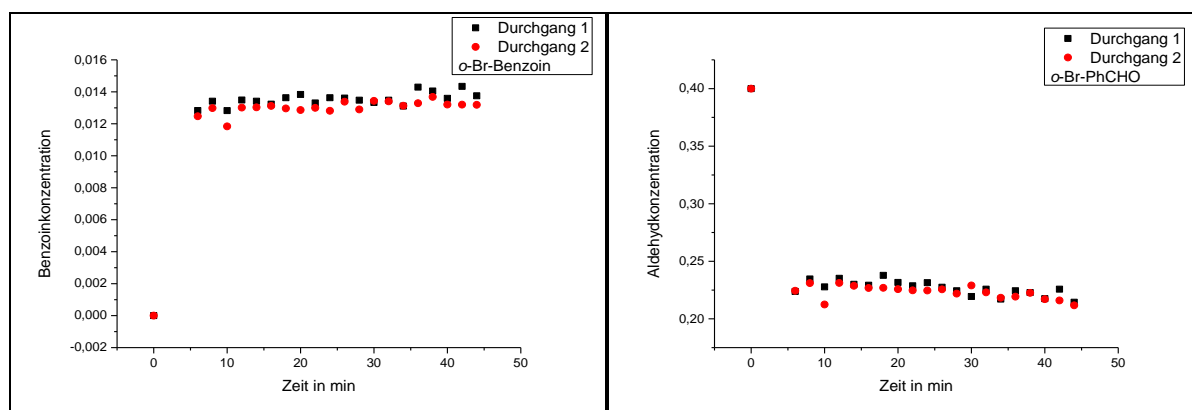


Abb. 180: Links: Auftragung der Benzoinkonzentration gegen die Zeit von zwei unabhängig voneinander durchgeführten Benzoinkondensationen mit *o*-Br-PhCHO **19a ortho**, 3,4,5-Trimethylthiazolium Iodid **25** (0.1 Äq.) und KOH (0.1 Äq.) in abs. *i*PrOD-*d*8. Rechts: Auftragung des Verlaufes der Konzentrationsabnahme des *o*-Br-PhCHOs **19a ortho** aus derselben Reaktion.

Tabelle 107: Übersicht der k -Werte der Aldehydabnahme, der Benzoinzunahme und der HBT-Zunahme der Benzoinkondensation aus *o*-Br-PhCHO **19a** *ortho* (0.4 M) mit Katalysator **25** (0.1 Äq.) in abs. i PrOD- d_8 :

Eintrag	<i>o</i> -Br-PhCHO	k_{Abnahme} [1/min] (1. Durchgang)	k_{Abnahme} [1/min] (2. Durchgang)	Mittelwert
1	Aldehydabnahme	$6.46 \pm 4.28E14$ ($R^2=0.972$)	0.662 ± 0.286 ($R^2=0.978$)	-
2	Benzoinzunahme	0.455 ± 0.062 ($R^2=0.985$)	0.456 ± 0.064 ($R^2=0.985$)	0.456 ± 0.063

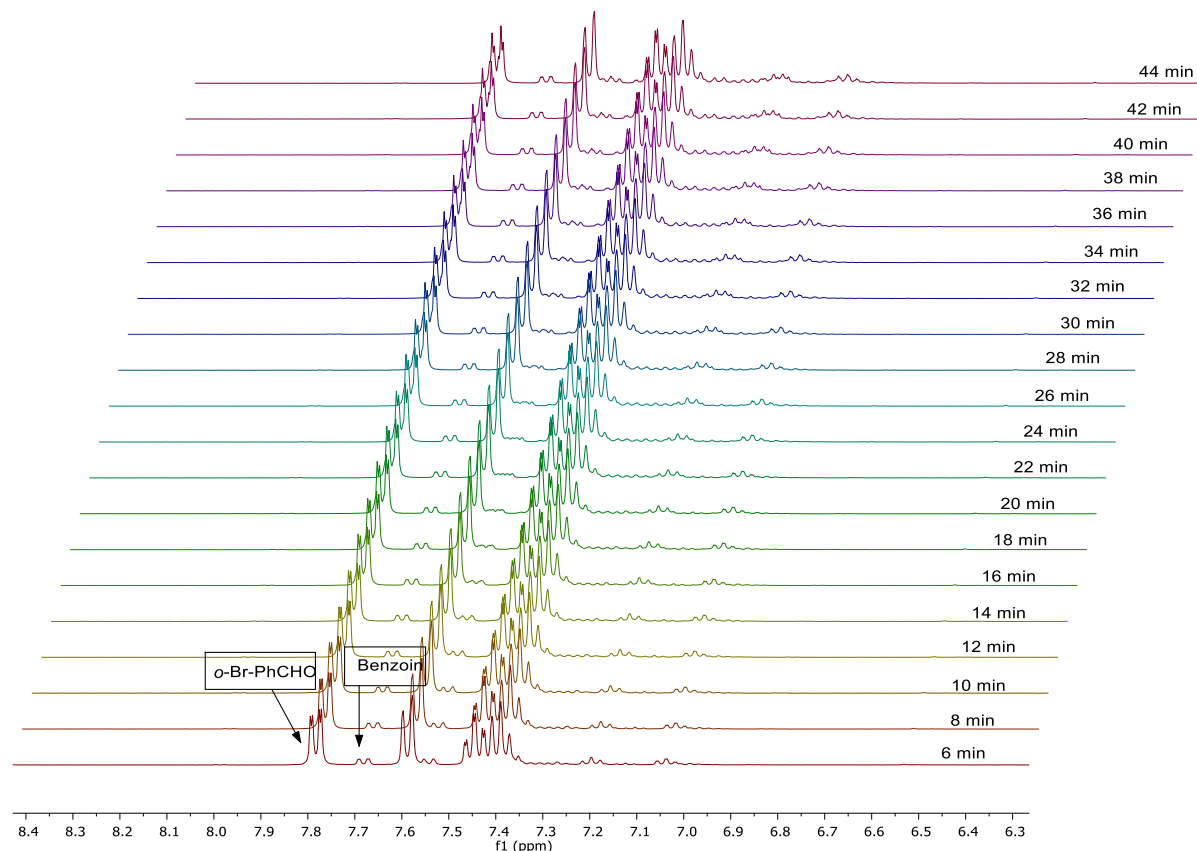
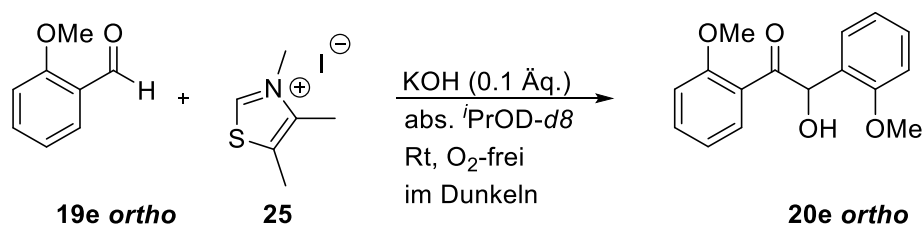


Abb. 181: Auftragung der NMR-spektroskopischen Reaktionsverfolgung der Benzoinkondensation aus *o*-Br-PhCHO **19a** *ortho* mit 3,4,5-Trimethylthiazolium Iodid **25** (0.1 Äq.) und KOH (0.1 Äq.) in abs. i PrOD- d_8 unter sauerstofffreien Bedingungen. Es wurde ein Ausschnitt aus dem Spektrum von 8.4-6.3 ppm aufgezeigt. Benzoin-, *o*-Br-PhCHO- und HBT-Signale sind gekennzeichnet.

NMR-Kinetik: Benzoinkondensation mit *o*-OMe-PhCHO



Diese Reaktion wurde nach der Allgemeinen Arbeitsvorschrift **12** durchgeführt. Es wurde *o*-OMe-PhCHO **19e ortho** (163 mg, 1.20 mmol, 1.0 Äq.) zur Reaktionslösung gegeben.

Tabelle 108: NMR-Kinetiken von *o*-OMe-PhCHO **19e ortho** (0.4 M), 3,4,5-Trimethylthiazolium Iodid **25** (0.1 Äq.) und KOH (0.1 Äq.) in *i*PrOD (*d*8). Es wurden 2 unabhängig voneinander durchgeführte Durchgänge aufgezeigt, mit den jeweiligen Konzentrationen von *o*-OMe-PhCHO **19e ortho** (Abnahme) und Benzoin (Zunahme).

Durchgang 1			Durchgang 2		
Zeit [min]	c(<i>o</i> -OMe)	c(Benzoin)	Zeit [min]	c(<i>o</i> -OMe)	c(Benzoin)
0	0.4	0	0	0.4	0
8	0.228	0.033	6	0.259	0.012
10	0.224	0.035	8	0.262	0.012
12	0.210	0.037	10	0.257	0.014
14	0.215	0.040	12	0.254	0.015
16	0.218	0.042	14	0.255	0.017
18	0.209	0.043	16	0.255	0.018
20	0.205	0.044	18	0.243	0.019
22	0.195	0.045	20	0.239	0.020
24	0.192	0.046	22	0.240	0.022
26	0.189	0.047	24	0.235	0.023
28	0.189	0.049	26	0.236	0.024
30	0.186	0.050	28	0.230	0.026
32	0.183	0.051	30	0.233	0.028
34	0.183	0.053	32	0.226	0.029
36	0.181	0.054	34	0.218	0.030
38	0.172	0.053	36	0.218	0.031
40	0.173	0.055	38	0.219	0.033
42	0.178	0.058	40	0.208	0.033
44	0.175	0.059	42	0.209	0.036
46	0.169	0.059	44	0.208	0.037

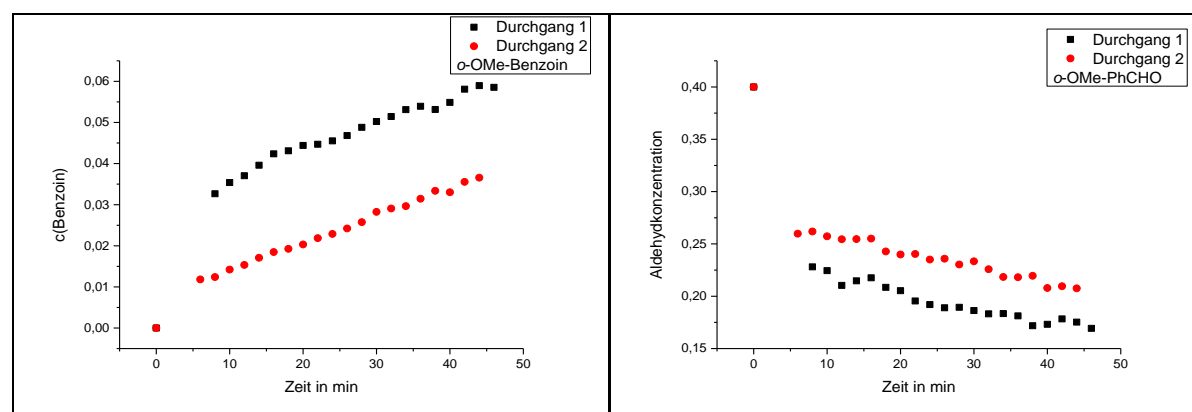


Abb. 182: Links: Auftragung der Benzoinkonzentration gegen die Zeit von zwei unabhängig voneinander durchgeführten Benzoinkondensationen mit *o*-OMe-PhCHO **19e ortho**, 3,4,5-Trimethylthiazolium Iodid **25** (0.1 Äq.) und KOH (0.1 Äq.) in abs. *i*PrOD-*d*8. **Rechts:** Auftragung des Verlaufes der Konzentrationsabnahme des *o*-OMe-PhCHOs **19e ortho** aus derselben Reaktion.

Tabelle 109: Übersicht der k -Werte der Aldehydabnahme, der Benzoinzunahme und der HBT-Zunahme der Benzoinkondensation aus *o*-OMe-PhCHO **19e** *ortho* (0.4 M) mit Katalysator **25** (0.1 Äq.) in abs. i PrOD- d_8 :

Eintrag	<i>o</i> -OMe-PhCHO	k_{Abnahme} [1/min] (1. Durchgang)	k_{Abnahme} [1/min] (2. Durchgang)	Mittelwert
1	Aldehydabnahme	0.148 ± 0.012 ($R^2 = 0.963$)	0.164 ± 0.023 ($R^2 = 0.900$)	0.156 ± 0.018
2	Benzoinzunahme	0.079 ± 0.008 ($R^2 = 0.962$)	0.019 ± 0.005 ($R^2 = 0.981$)	0.049 ± 0.013

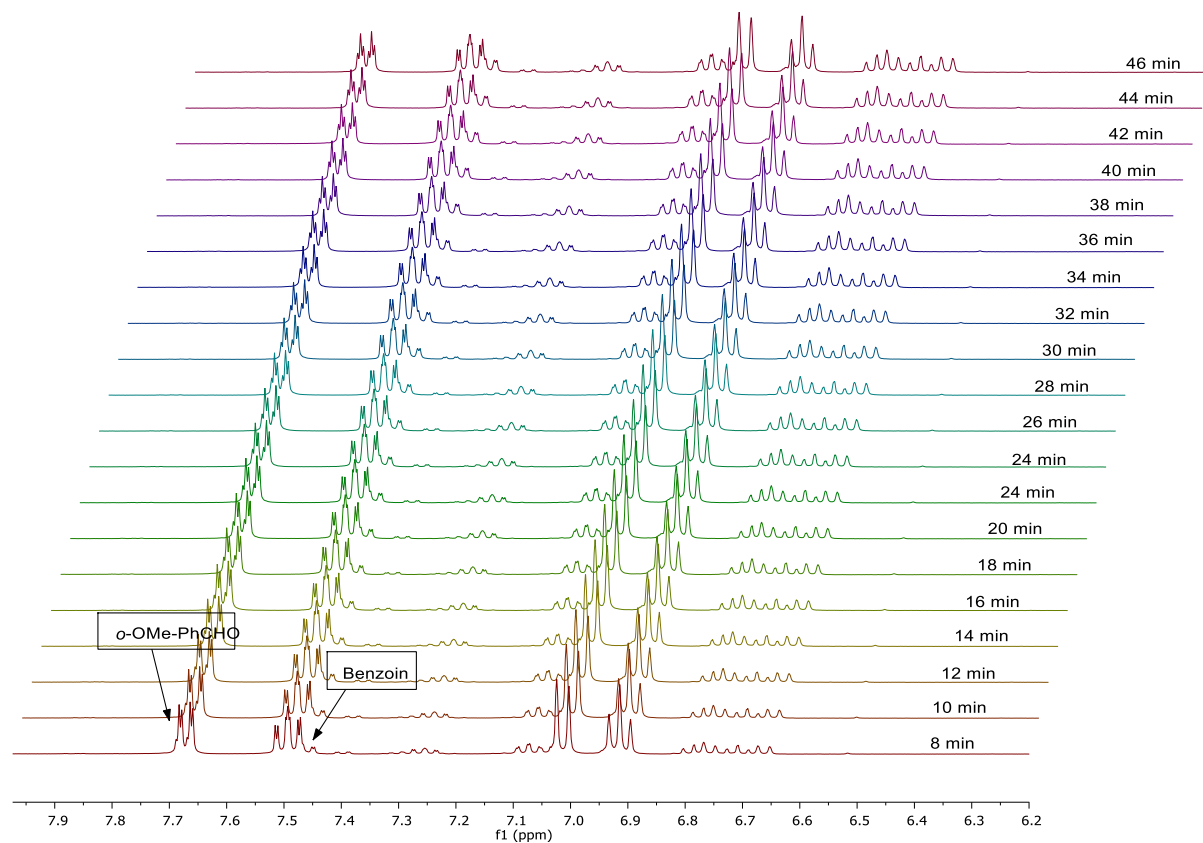


Abb. 183: Auftragung der NMR-spektroskopischen Reaktionsverfolgung der Benzoinkondensation aus *o*-OMe-PhCHO **19e** *ortho* mit 3,4,5-Trimethylthiazolium Iodid **25** (0.1 Äq.) und KOH (0.1 Äq.) in abs. i PrOD- d_8 unter sauerstofffreien Bedingungen. Es wurde ein Ausschnitt aus dem Spektrum von 8.4-6.3 ppm aufgezeigt. Benzoin-, *o*-OMe-PhCHO- und HBT-Signale sind gekennzeichnet.

10.5.15: Cyclovoltammetrie

10.5.15.1: Allgemeine Arbeitsvorschrift der Cyclovoltammetrie Messungen 13

Durchführung:

Die Cyclovoltammetrie-Messungen wurden in einer Glove Box (Braun) an einem BASi C3 Cell Stand Potentiostaten durchgeführt. Hierfür wurden eine Glaskohlenstoff Arbeitselektrode, eine Pt-Draht Hilfselektrode und eine Ag-Draht Elektrode als Pseudo-Referenz Elektrode verwendet. Die gemessenen Potentiale wurden gegen das Ferrocen/Ferrocenium-Paar als internen Standard referenziert.

Aldehyde:

Die verwendeten flüssigen Aldehyde wurden vor Gebrauch frisch destilliert und vom Sauerstoff befreit (3x freeze-pump-thaw-Methode). Die Aldehyde, die als Feststoff vorlagen, wurden mit Diethylether gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Für die CV-Messung wurde abs. THF (10 mL) mit dem Leitsalz TBAF (Tetrabutylammonium-hexafluorophosphat (0.1 Äq.) versetzt und anschließend mit dem jeweiligen Aldehyd. Die Konzentration des Aldehydes in der CV-Lösung (10 mL abs. THF, 0.1 Äq. Leitsalz) betrug 1 mM. Als interner Standard wurde das Ferrocen/Ferrocenium-Paar verwendet. Vor jeder CV-Messung mit der zu untersuchenden Probe wurde eine Hintergrundmessung nur mit dem in abs. THF gelösten Leitsalz durchgeführt.

Geschützte Primäraddukte:

Es wurden jeweils ca. 4 mg des geschützten Primäradduktes für die CV-Messung verwendet. Diese 4 mg wurden in die CV-Lösung bestehend aus Leitsalz TBAF (0.1 Äq.) und abs. THF (10 mL) gegeben. Als interner Standard diente Ferrocen.

Geschützte Breslowintermediate:

Die geschützten Breslowintermediate wurden nach der Allgemeinen Arbeitsvorschrift 4 frisch dargestellt.

Für die CV-Messung wurde zunächst das Leitsalz TBAF (0.1 Äq.) in 10 mL abs. THF gelöst. Anschließend wurde diese Lösung mit der geschützten Breslowintermediat-Lösung (250 µL) versetzt. Ferrocen wurde als interner Standard verwendet.

10.5.15.2: CV-Messung der *para*-Aldehyde

CV-Messung: *p*-Br-PhCHO

Diese CV-Messung wurde nach der Allgemeinen Arbeitsvorschrift **13** durchgeführt. Es wurden zwei Reduktionspotentiale beobachtet. Das erste Reduktionspotential des *p*-Br-PhCHO **19a** lag bei -2293 mV, das zweite bei -2543 mV. Die Reduktionspotentiale wurden auf das Ferrocen/Ferrocenium-Paar referenziert.

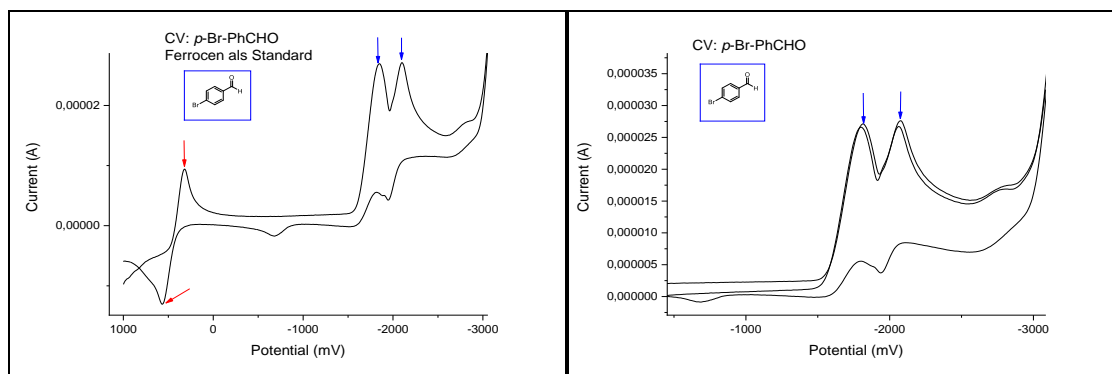


Abb. 184: Links: Reduktionspotential von *p*-Br-PhCHO **19a**, scan rate: 100 mV/sec; Rechts: CV von *p*-Br-PhCHO **19a** gegen Ferrocen als internen Standard gemessen, scan rate: 100 mV/sec.

CV-Messung: *p*-Cl-PhCHO

Es wurde die Allgemeine Arbeitsvorschrift **13** für diese CV-Messung verwendet. Bei dieser CV-Messung sind ebenfalls zwei Reduktionspotentiale gemessen worden (1.Reduktionspotential: -2358 mV, 2. Reduktionspotential: -2542 mV).

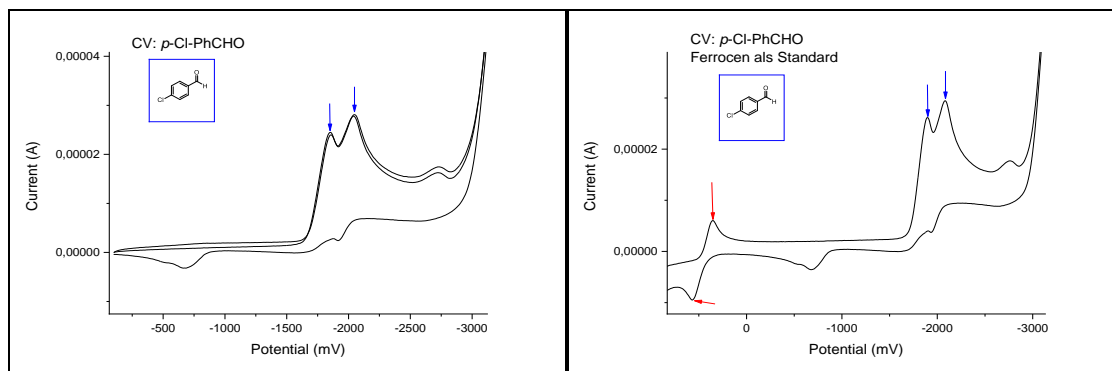


Abb. 185: Links: Reduktionspotential von *p*-Cl-PhCHO **19b**, scan rate: 100 mV/sec; Rechts: CV von *p*-Cl-PhCHO **19b** gegen Ferrocen als internen Standard gemessen, scan rate: 100 mV/sec.

CV-Messung: *p*-F-PhCHO

Für diese CV-Messung wurde die Allgemeine Arbeitsvorschrift **13** angewendet. Für *p*-F-PhCHO **19c** wurde ein Reduktionspotential bei -2579 mV gemessen (Ferrocen/Ferrocenium-Paar als interner Standard).

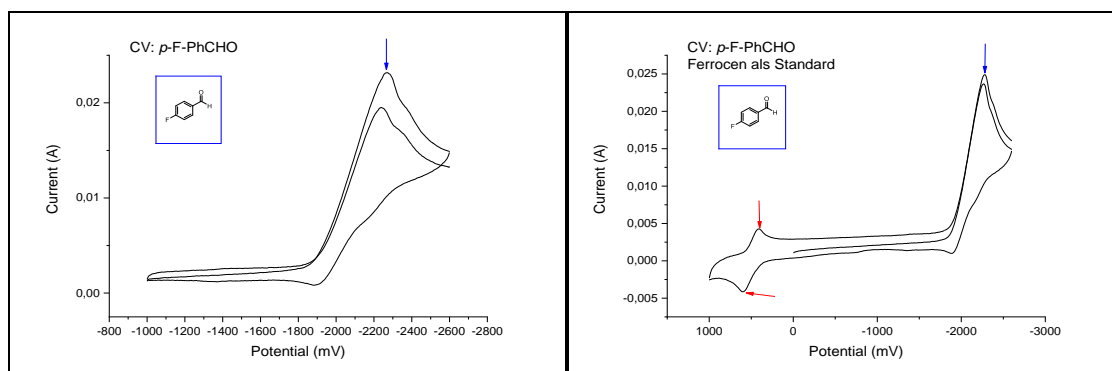


Abb. 186: Links: Reduktionspotential von *p*-F-PhCHO **19c**, scan rate: 100 mV/sec; Rechts: CV von *p*-F-PhCHO **19c** gegen Ferrocen als internen Standard gemessen, scan rate: 100 mV/sec.

CV-Messung: PhCHO

Es wurde die Allgemeine Arbeitsvorschrift **13** verwendet. Das Reduktionspotential von PhCHO **19** lag bei -2483 mV.

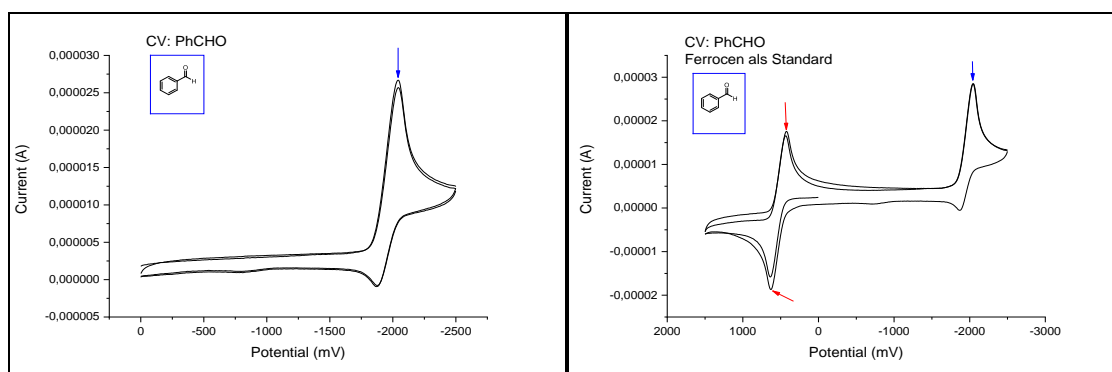


Abb. 187: Links: Reduktionspotential von PhCHO **19**, scan rate: 500 mV/sec; Rechts: CV von PhCHO **19** gegen Ferrocen als internen Standard gemessen, scan rate: 100 mV/sec.

CV-Messung: *p*-Me-PhCHO

Die CV-Messung wurde nach der Allgemeinen Arbeitsvorschrift **13** durchgeführt. Es wurde ein Reduktionspotential von -3116 mV gemessen (gegen Ferrocen/Ferrocenium).

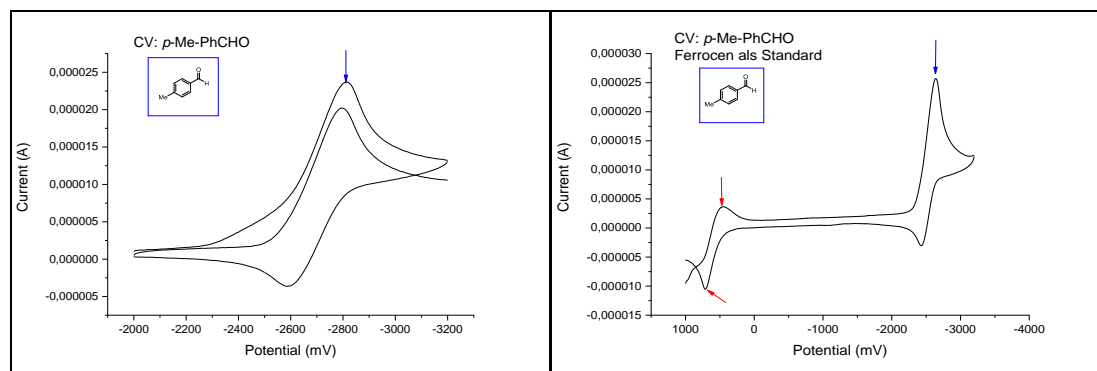


Abb. 188: Links: Reduktionspotential von *p*-Me-PhCHO **19d**, scan rate: 100 mV/sec; Rechts: CV von *p*-Me-PhCHO **19d** gegen Ferrocen als internen Standard gemessen, scan rate: 100 mV/sec.

CV-Messung: *p*-OMe-PhCHO

Es wurde die Allgemeine Arbeitsvorschrift **13** für diese CV-Messung verwendet. Das Reduktionspotential von *p*-OMe-PhCHO **19e** lag bei -2717 mV.

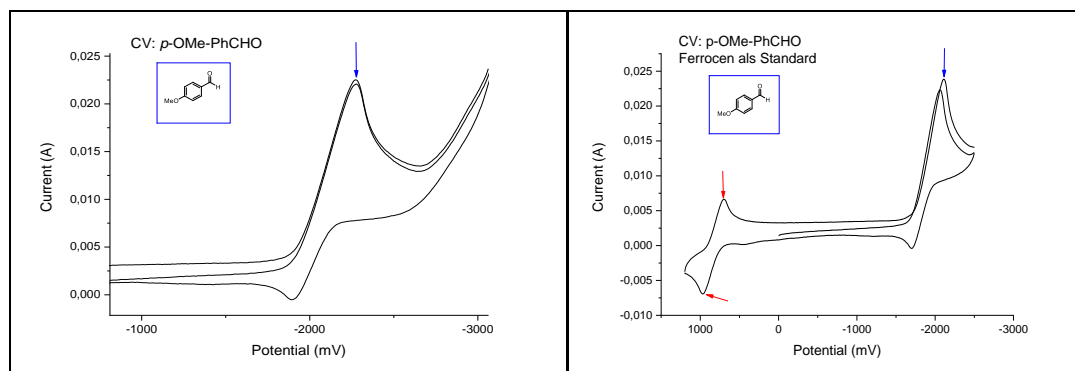


Abb. 189: Links: Reduktionspotential von *p*-OMe-PhCHO **19e**, scan rate: 100 mV/sec; Rechts: CV von *p*-OMe-PhCHO **19e** gegen Ferrocen als internen Standard gemessen, scan rate: 100 mV/sec.

10.5.15.2: CV-Messung der geschützten Primäraddukte (HBT) (*para*)

CV-Messung: *p*-Br-Primäraddukt (HBT)

Diese CV-Messung wurde nach der Allgemeinen Arbeitsvorschrift **13** durchgeführt. Es wurde ein Potential für *p*-Br-Primäraddukt **27a-OMe** von -514 mV gemessen.

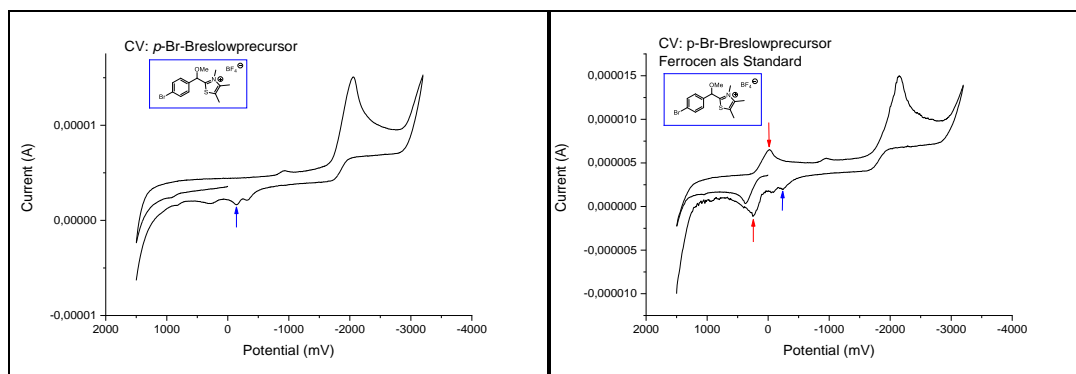


Abb. 190: Links: Reduktionspotential von *p*-Br-Primäraddukt **27a-OMe**, scan rate: 100 mV/sec; Rechts: CV von *p*-Br-Primäraddukt **17a-OMe** gegen Ferrocen als internen Standard gemessen, scan rate: 100 mV/sec.

CV-Messung: *p*-Cl-Primäraddukt (HBT)

Diese Messung erfolgte nach der Allgemeinen Arbeitsvorschrift **13** Es wurde für *p*-Cl-Primäraddukt **27b-OMe** ein Potential von -404 mV erhalten.

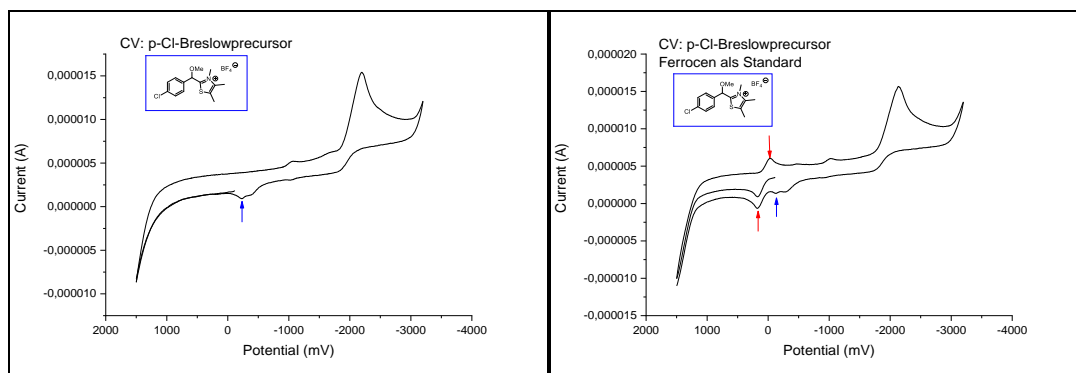


Abb. 191: Links: Reduktionspotential von *p*-Cl-Primäraddukt **27b-OMe**, scan rate: 100 mV/sec; Rechts: CV von *p*-Cl-Primäraddukt **27b-OMe** gegen Ferrocen als internen Standard gemessen, scan rate: 100 mV/sec.

CV-Messung: *p*-F-Primäraddukt (HBT)

Es wurde die Allgemeine Arbeitsvorschrift 13 angewendet. Das Primäraddukt von *p*-F **27c-OMe** hatte ein Potential von -392 mV.

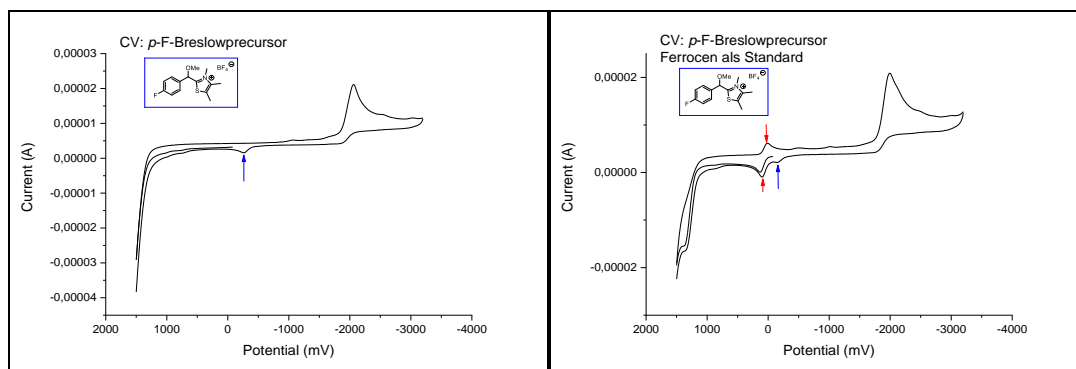


Abb. 192: Links: Reduktionspotential von *p*-F-Primäraddukt **27c-OMe**, scan rate: 100 mV/sec; Rechts: CV von *p*-F-Primäraddukt **27c-OMe** gegen Ferrocen als internen Standard gemessen, 100 scan rate: mV/sec.

CV-Messung: *p*-H-Primäraddukt (HBT)

Hier wurde die Allgemeine Arbeitsvorschrift 13 angewendet. Es wurde ein Potential von -482 mV für *p*-H-Primäraddukt **27-OMe** gemessen.

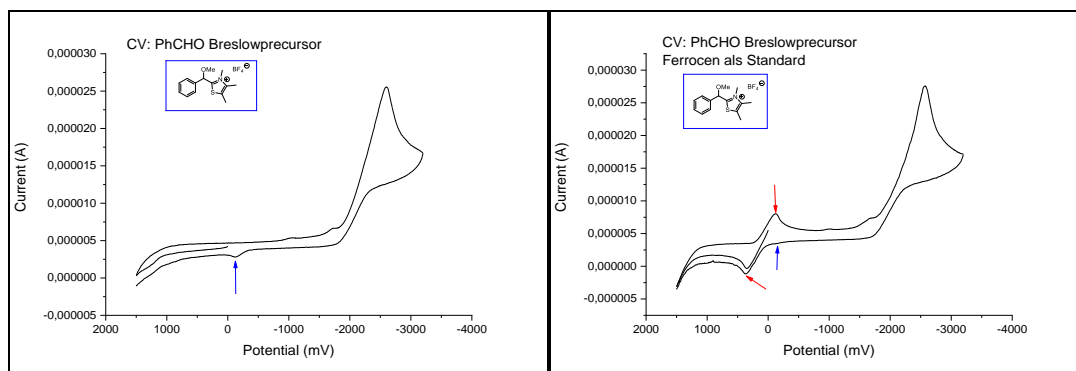


Abb. 193: Links: Reduktionspotential von *p*-H-Primäraddukt **27-OMe**, scan rate: 100 mV/sec; Rechts: CV von *p*-H-Primäraddukt **27-OMe** gegen Ferrocen als internen Standard gemessen, scan rate: 100 mV/sec.

CV-Messung: *p*-Me-Primäraddukt (HBT)

Für diese Messung wurde die Allgemeine Arbeitsvorschrift 13 angewendet. Es wurde für *p*-Me-Primäraddukt **27d-OMe** ein Potential von -216 mV bestimmt (Potential wurde nicht gegen das Ferrocen/Ferrocenium-Paar referenziert).

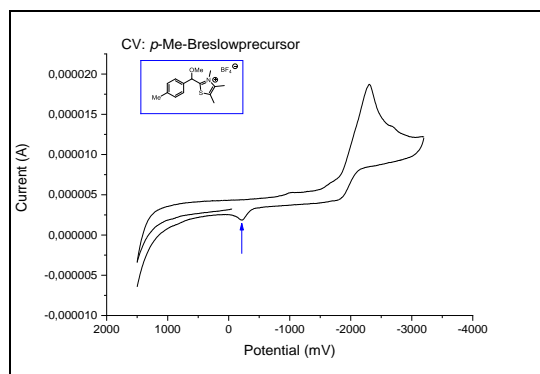


Abb. 194: Reduktionspotential von *p*-Me-Primäraddukt **27d-OMe**, scan rate: 100 mV/sec.

CV-Messung: *p*-OMe-Primäraddukt (HBT)

Diese Messung wurde nach der Allgemeinen Arbeitsvorschrift **13** durchgeführt. Es wurde ein Potential von -249 mV gemessen für *p*-OMe-Primäraddukt **27e-OMe**.

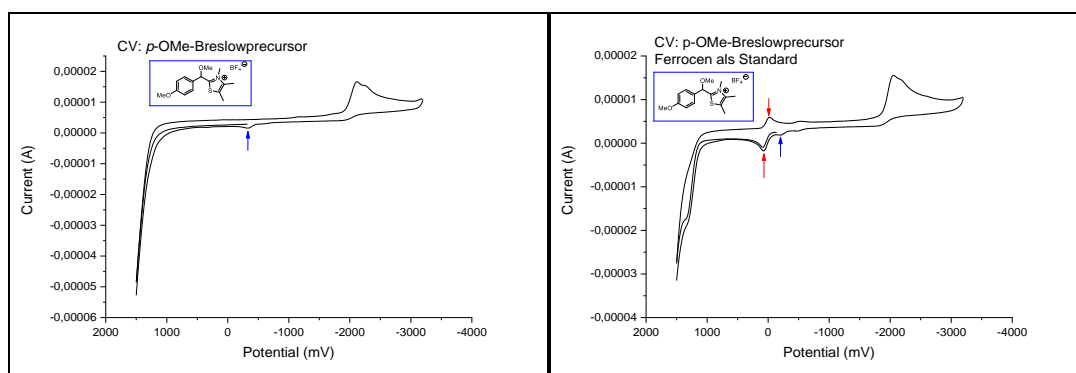


Abb. 195: Links: Reduktionspotential von *p*-OMe-Primäraddukt **27e-OMe**, scan rate: 100 mV/sec; Rechts: CV von *p*-OMe-Primäraddukt **27e-OMe** gegen Ferrocen als internen Standard gemessen, scan rate: 100 mV/sec.

10.5.15.3: CV-Messung der geschützten Breslowintermediate (*para*)

CV-Messung: *p*-Br-Breslowintermediat

Es wurde die Allgemeine Arbeitsvorschrift **13** angewendet. Es wurde ein Potential von -404 mV für *p*-Br-Breslowintermediat **28a-OMe** erhalten.

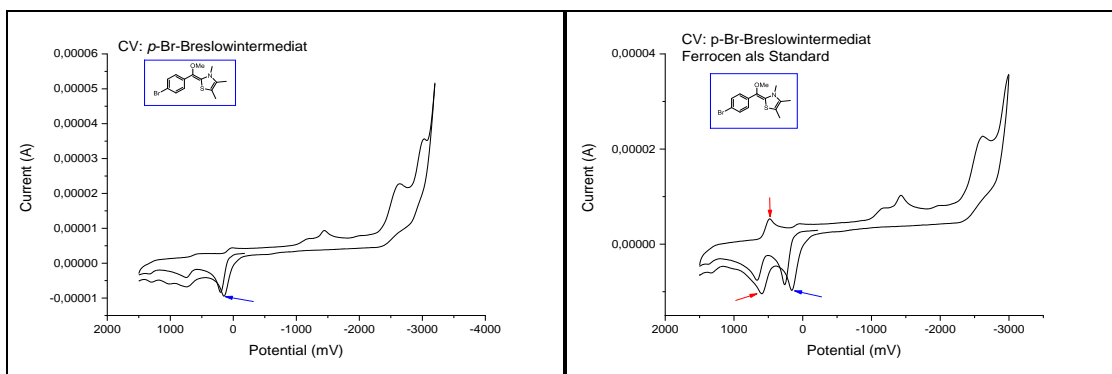


Abb. 196: Links: Reduktionspotential von *p*-Br-Breslowintermediat **28a-OMe**, scan rate: 100 mV/sec; Rechts: CV von *p*-Br-Breslowintermediat **28a-OMe** gegen Ferrocen als internen Standard gemessen, scan rate: 100 mV/sec.

CV-Messung: *p*-Cl-Breslowintermediat

Für diese CV-Messung wurde die Allgemeine Arbeitsvorschrift **13** angewendet. Es wurde ein Potential von -460 mV für *p*-Cl-Breslowintermediat **28b-OMe** gemessen.

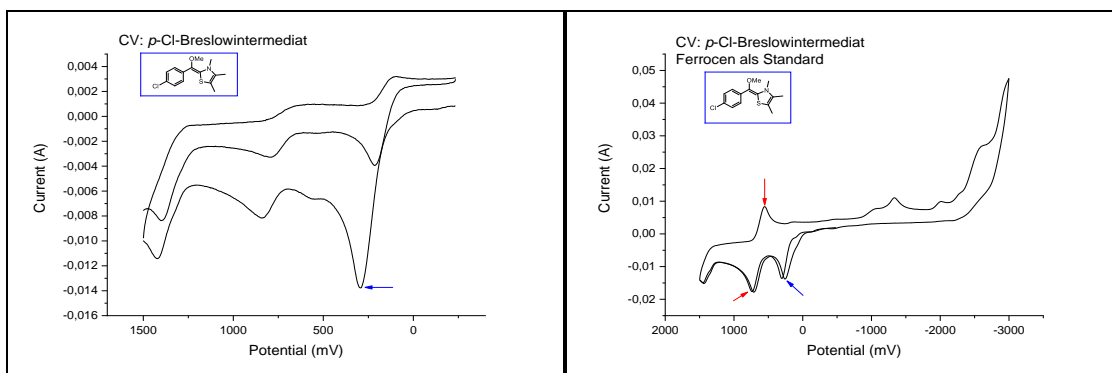


Abb. 197: Links: Reduktionspotential von *p*-Cl-Breslowintermediat **28b-OMe**, scan rate: 100 mV/sec; Rechts: CV von *p*-Cl-Breslowintermediat **28b-OMe** gegen Ferrocen als internen Standard gemessen, scan rate: 100 mV/sec.

CV-Messung: *p*-F-Breslowintermediat

Es wurde die Allgemeine Arbeitsvorschrift **13** verwendet. Es wurde für *p*-F-Breslowintermediat **28c-OMe** ein Potential von -447 mV gemessen.

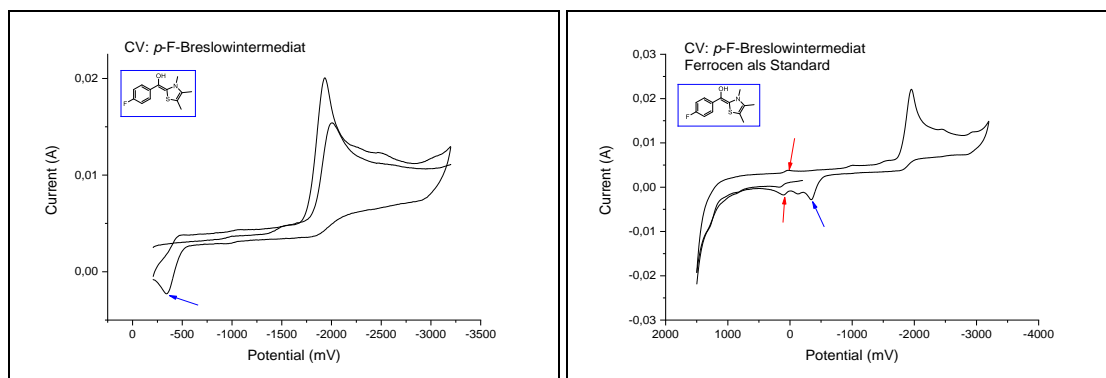


Abb. 198: Links: Reduktionspotential von *p*-F-Breslowintermediat **28c-OMe**, scan rate: 100 mV/sec; Rechts: CV von *p*-F-Breslowintermediat **28c-OMe** gegen Ferrocen als internen Standard gemessen, scan rate: 100 mV/sec.

CV-Messung: *p*-H-Breslowintermediat

Es wurde die Allgemeine Arbeitsvorschrift **13** für diese CV-Messung angewendet. Es wurde für *p*-H-Breslowintermediat **28-OMe** ein Potential von -545 mV gemessen.

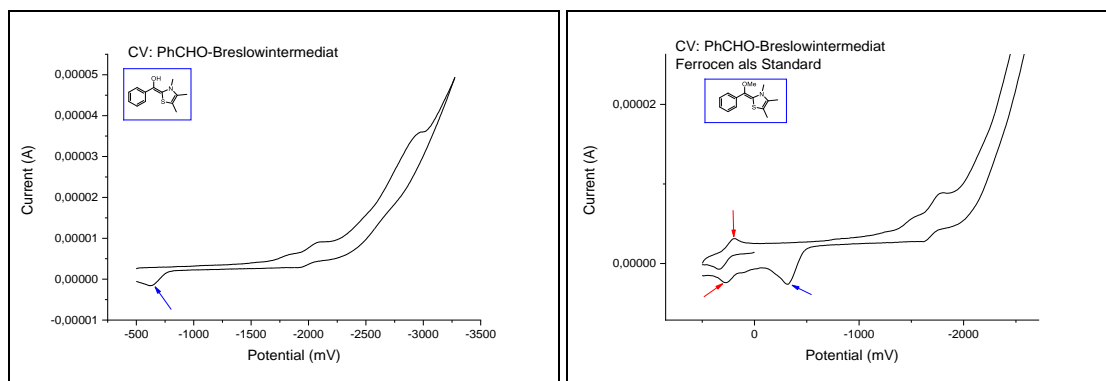


Abb. 199: Links: Reduktionspotential von *p*-H-Breslowintermediat **28-OMe**, scan rate: mV/sec; Rechts: CV von *p*-H-Breslowintermediat **28-OMe** gegen Ferrocen als internen Standard gemessen, scan rate: mV/sec.

CV-Messung: *p*-Me-Breslowintermediat

Diese CV-Messung wurde nach der Allgemeinen Arbeitsvorschrift **13** durchgeführt. Es wurde ein Potential von -492 mV für *p*-Me-Breslowintermediat **28d-OMe** gemessen.

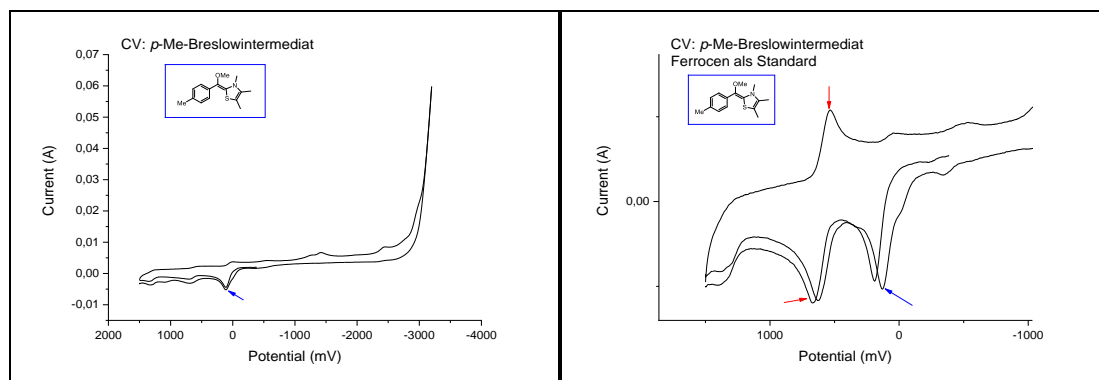


Abb. 200: Links: Reduktionspotential von *p*-Me-Breslowintermediat **28d-OMe**, scan rate: 100 mV/sec; Rechts: CV von *p*-Me-Breslowintermediat **28d-OMe** gegen Ferrocen als internen Standard gemessen, scan rate: 100 mV/sec.

CV-Messung: *p*-OMe-Breslowintermediat

Es wurde die Allgemeine Arbeitsvorschrift **13** durchgeführt. Es wurde für *p*-OMe-Breslowintermediat **28e-OMe** ein Potential von -543 mV bestimmt.

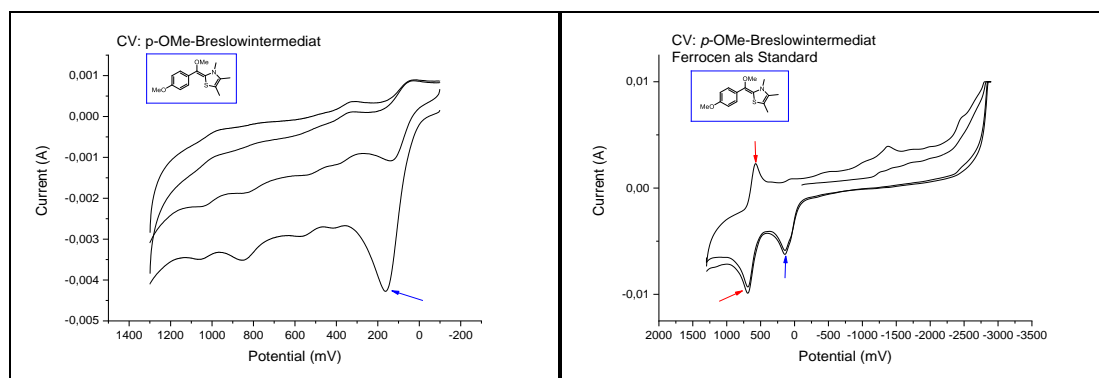


Abb. 201: Links: Reduktionspotential von *p*-OMe-Breslowintermediat **28e-OMe**, scan rate: 100 mV/sec; Rechts: CV von *p*-OMe-Breslowintermediat **28e-OMe** gegen Ferrocen als internen Standard gemessen, scan rate: 100 mV/sec.

10.5.15.4: Übersicht über die CV-Messungen (*para*-Verbindungen)

Tabelle 110: Übersicht über die Redoxpotentiale der *para*-Verbindungen (RCHO, HBT, Breslowintermediat). Werte beziehen sich auf das Ferrocen/Ferrocenium-Paar (außer Eintrag 5: geschütztes Primäraddukt *p*-Me).

Eintrag	Verbindung	E_{red} RCHO [mV]	E_{ox} geschütztes Primäraddukt (HBT) [mV]	E_{ox} geschütztes Breslowintermediat [mV]
1	<i>p</i> -Br	1. Red.: -2293 2.Red.: -2543	-514	-404
2	<i>p</i> -Cl	1. Red.: -2358 2. Red.: -2542	-404	-460
3	<i>p</i> -F	-2579	-392	-447
4	<i>p</i> -H	-2483	-482	-545
5	<i>p</i> -Me	-3116	-216*	-492
6	<i>p</i> -OMe	-2717	-249	-543

* geschütztes Primäraddukt HBT wurde nicht gegen das Ferrocen/Ferrocenium-Paar als internen Standard gemessen.

10.5.15.5: CV-Messung der *meta*-Aldehyde

CV-Messung: *m*-Br-PhCHO

Hier wurde die Allgemeine Arbeitsvorschrift **13** angewendet. Es wurde ein Reduktionspotential von -2322 mV für *m*-Br-PhCHO **19a meta** erhalten.

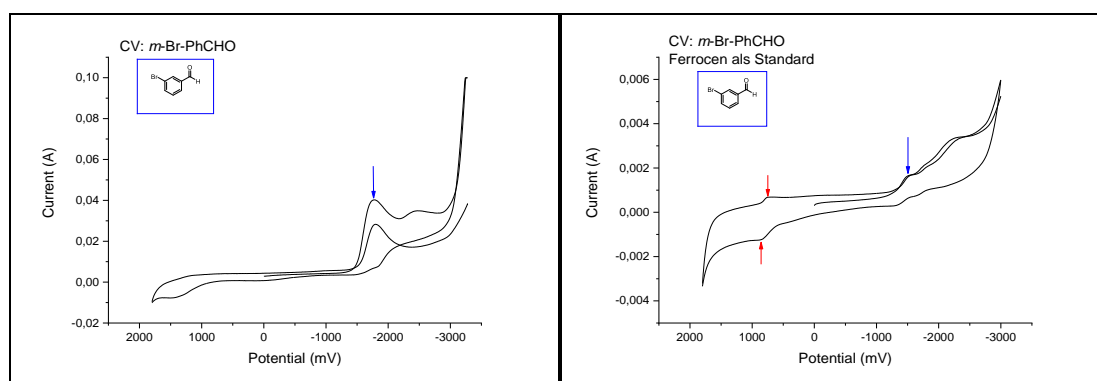


Abb. 202: Links: Reduktionspotential von *m*-Br-PhCHO **19a meta**, scan rate: 100 mV/sec; Rechts: CV von *m*-Br-PhCHO **19a meta** gegen Ferrocen als internen Standard gemessen, scan rate: 100 mV/sec.

CV-Messung: *m*-OMe-PhCHO

Diese CV-Messung wurde nach der Allgemeinen Arbeitsvorschrift **13** durchgeführt. Es wurde ein Reduktionspotential von -2664 mV für *m*-OMe-PhCHO **19e meta** gemessen.

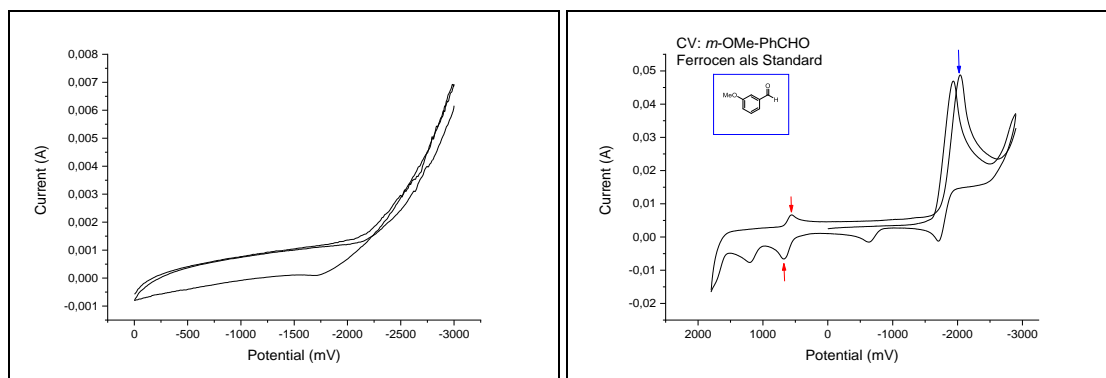


Abb. 203: Links: Reduktionspotential von *m*-OMe-PhCHO **19e meta**, scan rate: 100 mV/sec; Rechts: CV von *m*-OMe-PhCHO **19e meta** gegen Ferrocen als internen Standard gemessen, scan rate: 100 mV/sec.

10.5.15.6: CV-Messung der geschützten Primäraddukte (HBT) (*meta*)

CV-Messung: *m*-Br-Primäraddukt (HBT)

Es wurde die Allgemeine Arbeitsvorschrift **13** angewendet für diese CV-Messung. Es wurde ein Potential von -360 mV für *m*-Br-Primäraddukt **27a-OMe meta** bestimmt.

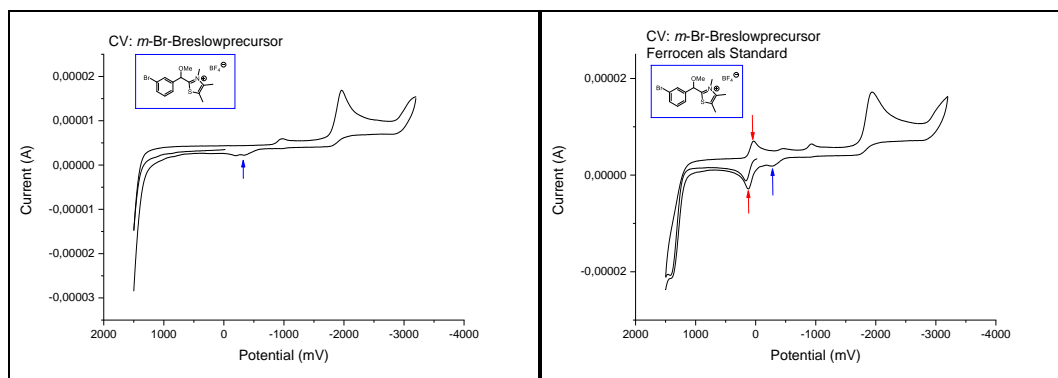


Abb. 204: Links: Reduktionspotential von *m*-Br-Primäraddukt **27a-OMe meta**, scan rate: 100 mV/sec; Rechts: CV von *m*-Br-Primäraddukt **27a-OMe meta** gegen Ferrocen als internen Standard gemessen, scan rate: 100 mV/sec

CV-Messung: *m*-OMe-Primäraddukt (HBT)

Es wurde die Allgemeine Arbeitsvorschrift **13** angewendet. Für *m*-OMe-Primäraddukt **27e-OMe meta** wurde ein Potential von -467 mV bestimmt.

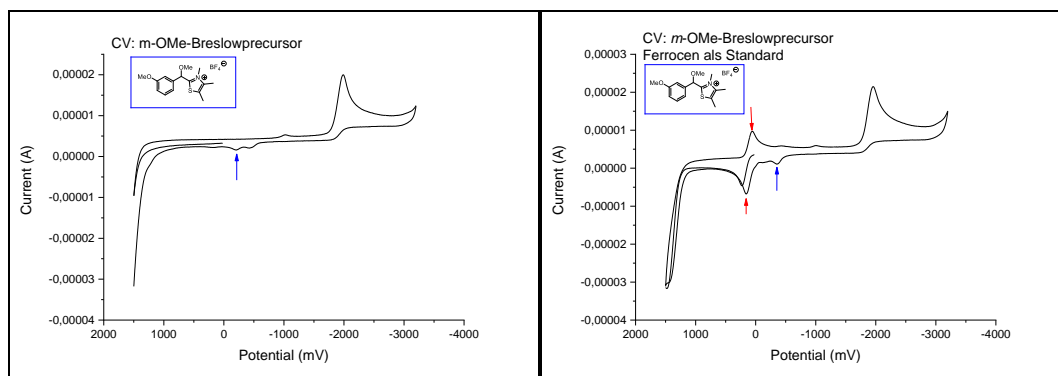


Abb. 205: Links: Reduktionspotential von *m*-OMe-Primäraddukt **27e-OMe meta**, scan rate: 100 mV/sec; Rechts: CV von *m*-OMe-Primäraddukt **27e-OMe meta** gegen Ferrocen als internen Standard gemessen, scan rate: 100 mV/sec

10.5.15.7: CV-Messung der geschützten Breslowintermediate (*meta*)

CV-Messung: *m*-Br-Breslowintermediat

Diese CV-Messung wurde nach der Allgemeinen Arbeitsvorschrift **13** durchgeführt. Es wurde für *m*-Br-Breslowintermediat **28a-OMe meta** ein Potential von -373 mV erhalten.

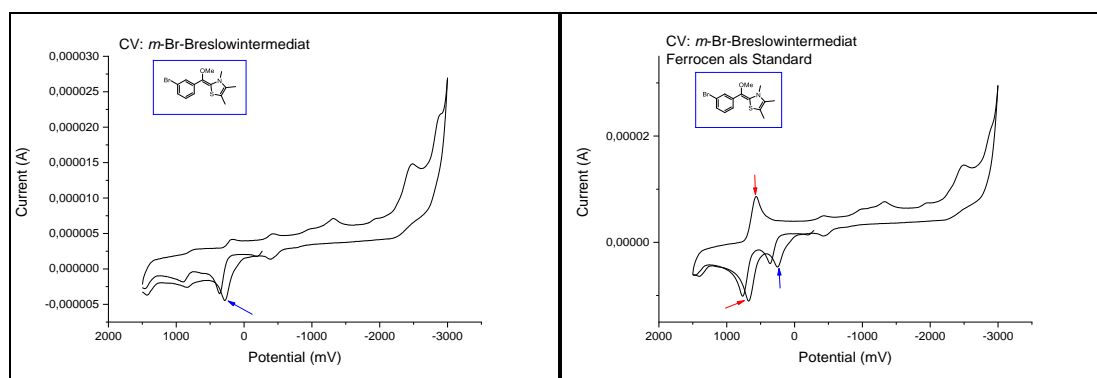


Abb. 206: Links: Reduktionspotential von *m*-Br-Breslowintermediat **28a-OMe meta**, scan rate: 100 mV/sec; Rechts: CV von *m*-Br-Breslowintermediat **28a-OMe meta** gegen Ferrocen als internen Standard gemessen, scan rate: 100 mV/sec

CV-Messung: *m*-OMe-Breslowintermediat

Es wurde die Allgemeine Arbeitsvorschrift **13** angewendet. Es wurde ein Potential von -445 mV für *m*-OMe-Breslowintermediat **28e-OMe meta** gemessen.

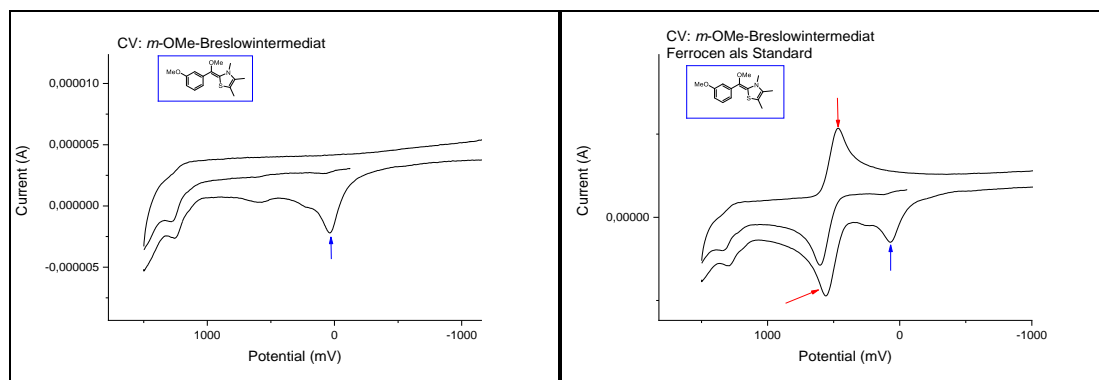


Abb. 207: Links: Reduktionspotential von *m*-OMe-Breslowintermediat **28e-OMe meta**, scan rate: 100 mV/sec; Rechts: CV von *m*-OMe-Breslowintermediat **28e-OMe meta** gegen Ferrocen als internen Standard gemessen, scan rate: 100 mV/sec

10.5.15.8: Übersicht über die CV-Messungen (*meta*-Verbindungen)

Tabelle 111: Übersicht über die Redoxpotentiale der *meta*-Verbindungen (RCHO, HBT, Breslowintermediat). Werte beziehen sich auf das Ferrocen/Ferrocenium-Paar als internen Standard.

Eintrag	Verbindung	E_{red} RCHO [mV]	E_{ox} geschütztes	E_{ox} geschütztes
			Primäraddukt (HBT) [mV]	Breslowintermediat [mV]
1	<i>m</i> -Br	-2322	-360	-373
2	<i>m</i> -OMe	-2664	-467	-445

11: Computerchemischer Teil

11.1: Allgemeiner Computerchemischer Teil

Alle Berechnungen wurden mit dem Programm Gaussian09^[119] durchgeführt. Die Dichtefunktional Theorie Berechnungen wurden mit Becke, Lee, Yang und Parrs (B3LYP)^[62] Methode berechnet. Bei der Dichtefunktional Theorie werden alle Eigenschaften eines Systems über die Elektronendichte, welche eine Funktion der drei Variablen ($f = x, y, z$) darstellt, berechnet.^[62a] Die Dichtefunktional Theorie basiert auf der Hohenberg-Kohn Gleichung.^[62a] Das B3LYP-Funktional ist ein sogenanntes Hybridfunktional. Es wurden hierfür folgende Basissätze verwendet 6-31G*^[63], 6-31++G**^[63] und 6-311+G**^[63].

Für radikalische Verbindungen wurde (u)B3LYP verwendet. Das kleine u vor dem Funktional B3LYP besagt, dass die Berechnungen für die Radikale mit der unrestricted-Methode berechnet worden sind. Für die Berechnungen von Verbindungen werden zwei Möglichkeiten unterschieden: Die Berechnung von Open-Shell und Closed-Shell Systemen.^{[62b][62c]} Für Berechnungen mit gepaarten Elektronen (keine Radikale, Closed-Shell System) wurde die restricted-Methode verwendet: Es wurde kein u vor die Methode geschrieben, da hier die Orbitale vollständig mit zwei Spinpaaren (α - und β -Spinpaare) besetzt und berechnet werden.^{[62b][62c]} Für die Berechnung von Open-Shell Systemen wurde die unrestricted Methode verwendet. In dieser Methode werden die Spinorbitale nicht paarweise, sondern einzeln die Orbitale besetzen und berechnet.^{[62b][62c]}

Um bessere Ergebnisse hinsichtlich der Energiewerte zu bekommen, wurde das Meta-Hybrid-Funktional (u)M062X^[73] mit den Basissätzen 6-31G*^[63] und 6-311+G**^[63] verwendet. Dieses (u)M062X-Funktional hatte den Vorteil, dass hier Dispersionswechselwirkungen mit einberechnet wurden.^[75] Für die Berechnungen der Freien Energie, der Enthalpie und der Entropie wurden die erhaltenden Energiewerte aus den Frequenzanalysen gelesen. Die Berechnung der Übergangszustände wurde mit dem Keyword opt= (ts, noeigentest, calcfc) durchgeführt. Alle berechneten Übergangszustände wurden hinsichtlich der Anzahl ihrer imaginären Frequenzen überprüft (es durfte nur eine imaginäre Frequenz vorhanden sein).

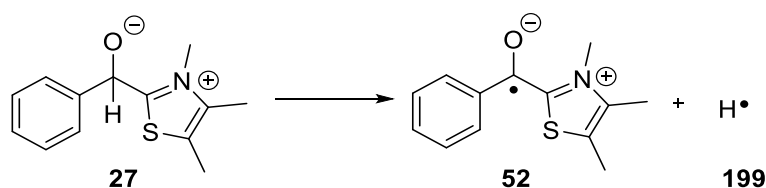
Für die Einführung von Lösungsmittelleffekten wurde das PC-Modell^[74] angewendet (SCRF= PCM; 2-Propanol). In diesem Modell werden Lösungsmittelleffekte versucht nachzustellen. Das PC-Modell gehört zu den impliziten Lösemittelmodellen.^{[62b][62c]} Es wurden bei der Anwendung des PC-Modells ebenfalls Optimierungsberechnungen durchgeführt.

Für die Berechnungen der ESR-Spektren und somit der isotropischen Fermi-Kopplungskonstanten wurde (u)B3LYP/EPR-III für C, H, N, O und (u)B3LYP/6-31G* für S verwendet (ausführlichere Beschreibung der Berechnung der ESR-Spektren siehe **Kapitel 11.3**). Um die Volumina für die Marcus-Theorie Berechnungen zu berechnen, wurden zunächst die verschiedenen Strukturen optimiert

(B3LYP/6-31G) und anschließend wurde eine Volumenrechnung mit dem Keyword `volume` auf diese optimierten Strukturen durchgeführt. Für die Berechnung des IP und der EA wurden Frequenzanalysen und Populationsanalysen auf vorher optimierte Strukturen (B3LYP/6-31G*, 6-31++G** und 6-311+G**) angewendet (ausführlichere Beschreibung der Berechnung des IP und der EA siehe **Kapitel 11.5**). Die Visualisierung der Geometrien, der Molekülorbitale und der Spindichten erfolgte mit Gabedit^[67] (Molekülorbitale, Spindichten) und CYLView^[116] (Geometrie, Übergangszustände).

11.2: Berechnung der Bindungsdissoziationsenergie (BDE) und Radikalstabilisierungsenergie (RSE)

BDE:



RSE:

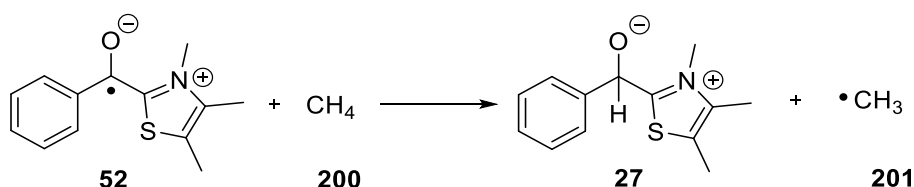


Abb. 208: Berechnung der BDE- (**oben**) und RSE-Werte (**unten**).

Für die Berechnungen der BDE und RSE wurden zunächst die verschiedenen Strukturen optimiert (B3LYP/6-311+G*; Gasphase; M062X/6311+G**; PCM= 2-Propanol). Auf diese optimierten Strukturen wurde anschließend eine Frequenzanalyse durchgeführt. Aus diesen erhaltenden Ergebnissen wurde daraufhin die Energie ausgelesen, welche zunächst in kcal/mol umgewandelt werden musste (Korrekturfaktor 627.51). Im Anschluss konnten die BDE- und RSE-Werte mit diesen erhaltenden Energien berechnet werden. In beiden Fällen wurden die Werte der Summe der Edukte von den Werten der Summe der Produkte abgezogen (Abb. 208). Die Werte der RSE beziehen sich in allen berechneten Strukturen auf das Methylradikal.

11.3: Berechnung der ESR-Spektren

Um die ESR-Spektren berechnen zu können, wurden zunächst die zu untersuchten Strukturen optimiert (uB3LYP/6-31G*; Gasphase). Anschließend wurden diese optimierten Strukturen für die Berechnung der isotropischen Fermi-Kopplungskonstanten verwendet (uB3LYP/EPR-III für C, H, N, O und uB3LYP/6-31G* für S; Gasphase). Die experimentellen aufgenommenen ESR-Daten wurden anschließend auf der Grundlage der computerchemischen Daten mit dem Programm WinSim^[68] gefittet. Für die Halogen-substituierten Verbindungen wurden die computerchemisch erhaltenen Werte für *p*-H **52** zum Anpassen der experimentell aufgenommenen ESR-Spektren verwendet. Dies war möglich, da die berechneten isotropischen Fermi-Kopplungskonstanten für alle berechneten Verbindungen sehr ähnlich waren.

11.3.1: *para*-Verbindungen

Tabelle 112: Experimentelle und gefittete ESR-Daten der Benzoinkondensation aus *p*-Br-PhCHO **19a** und Katalysator **25** in ^tPrOH (0.4 M bezogen auf **19a**, 0.1 Äq. KOH, 0.1 Äq. Katalysator **25**, O₂-frei).

Eintrag	Experimentelle Daten			Computerchemische Daten*		
	hfcs [gauss]	Spin	Anzahl der Kerne	hfcs [gauss]	Spin	Nummer
1	4.89	0.5	3	2.61	1.0	1
2	2.69	1.5	1	1.53	1.5	1
3	2.44	0.5	3	0.41	0.5	3
4	2.15	1	1	2.43	0.5	3
5	0.29	0.5	3	4.86	0.5	3
6	-	-	-	0.37	0.5	2

*berechnet mit EPRIII in der Gasphase; die experimentellen Daten wurden anschließend auf Grundlage der berechneten Werte mit Hilfe des Programms WinSim^[68] gefittet. Hier wurden die berechneten Werte für *p*H **52** verwendet. Computerchemische Daten stammen aus der Ausgabe von WinSim^[68].

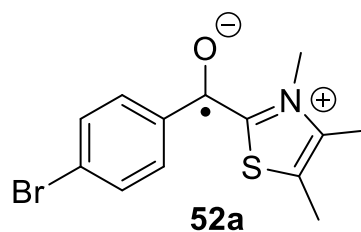
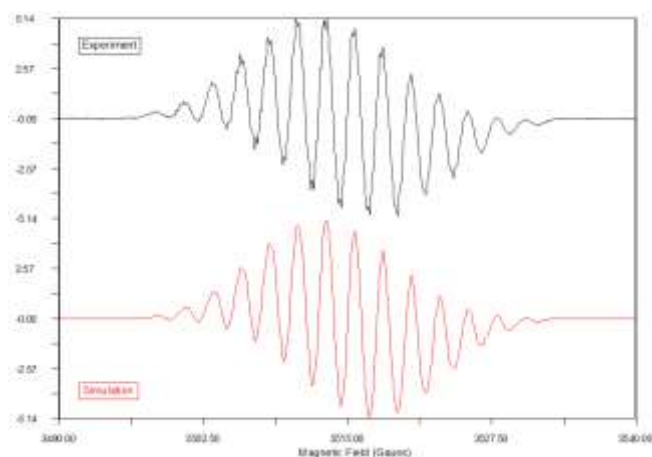


Abb. 209: Darstellung des experimentell aufgenommenen ESR-Spektrums (schwarz) und des gefitteten ESR-Spektrums (rot). Es wurde ein $R^2 = 0.98$ erhalten.

Tabelle 113: Experimentelle und gefittete ESR-Daten der Benzoinkondensation aus *p*-Cl-PhCHO **19b** und Katalysator **25** in ^tPrOH (0.4 M bezogen auf **19b**, 0.1 Äq. KOH, 0.1 Äq. Katalysator **25**, O₂-frei).

Eintrag	Experimentelle Daten			Computerchemische Daten*		
	hfcs [gauss]	Spin	Anzahl der Kerne	hfcs [gauss]	Spin	Nummer
1	4.84	0.5	3	2.65	1.0	1
2	2.64	1.5	1	1.56	1.5	1
3	2.39	0.5	3	0.30	0.5	3
4	2.15	1	1	2.49	0.5	3
5	0.24	0.5	3	4.79	0.5	3
6	-	-	-	0.35	0.5	2

*berechnet mit EPRIII in der Gasphase; die experimentellen Daten wurden anschließend auf Grundlage der berechneten Werte mit Hilfe des Programms WinSim^[68] gefittet. Hier wurden die berechneten Werte für *p*H **52** verwendet. Computerchemische Daten stammen aus der Ausgabe von WinSim^[68].

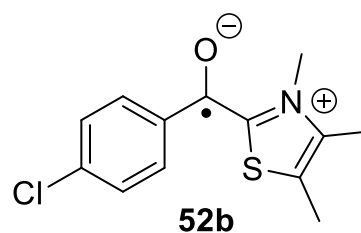
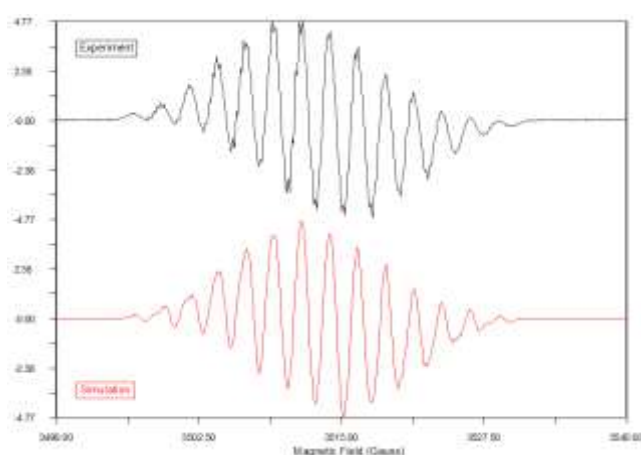


Abb. 210: Darstellung des experimentell aufgenommenen ESR-Spektrums (schwarz) und des gefitteten ESR-Spektrums (rot) Es wurde ein R²= 0.99 erhalten.

Tabelle 114: Experimentelle und gefittete ESR-Daten der Benzoinkondensation aus *p*-F-PhCHO **19c** und Katalysator **25** in ^tPrOH (0.4 M bezogen auf **19c**, 0.1 Äq. KOH, 0.1 Äq. Katalysator **25**, O₂-frei).

Eintrag	Experimentelle Daten			Computerchemische Daten*		
	hfcs [gauss]	Spin	Anzahl der Kerne	hfcs [gauss]	Spin	Nummer
1		0.5	3	2.21	1.0	1
2		1.5	1	1.57	1.5	1
3		0.5	3	0.54	0.5	3
4		1	1	2.17	0.5	3
5		0.5	3	4.79	0.5	3
6	-	-	-	0.42	0.5	2

*berechnet mit EPRIII in der Gasphase; die experimentellen Daten wurden anschließend auf Grundlage der berechneten Werte mit Hilfe des Programms WinSim^[68] gefittet. Hier wurden die berechneten Werte für *p*H **52** verwendet. Computerchemische Daten stammen aus der Ausgabe von WinSim^[68].

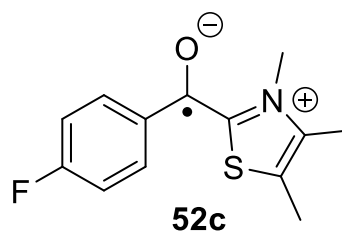
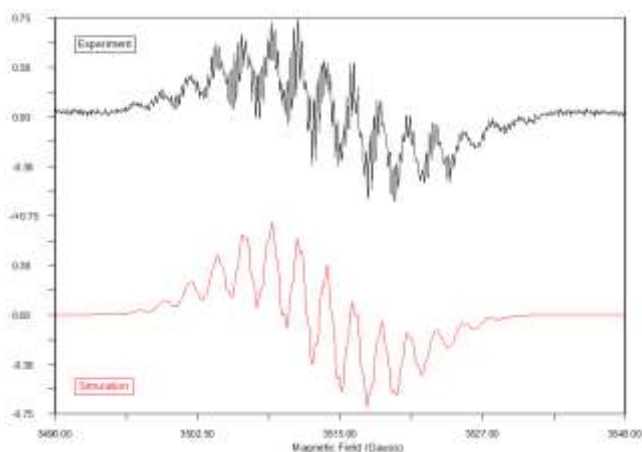


Abb. 211: Darstellung des experimentell aufgenommenen ESR-Spektrums (schwarz) und des gefitteten ESR-Spektrums (rot) Es wurde ein $R^2=0.89$ erhalten.

Tabelle 115: Experimentelle und gefittete ESR-Daten der Benzoinkondensation aus PhCHO **19** und Katalysator **25** in ¹PrOH (0.4 M bezogen auf **19**, 0.1 Äq. KOH, 0.1 Äq. Katalysator **25**, O₂-frei).

Eintrag	Experimentelle Daten			Computerchemische Daten*		
	hfcs [gauss]	Spin	Anzahl der Kerne	hfcs [gauss]		Spin
1	4.89	0.5	3	3.28	N	1
2	2.64	1.5	1	2.66	S	1.5
3	2.35	0.5	3	4.16	N-CH ₃	0.5
4	2.05	1	1	3.49	3-CH ₃	0.5
5	0.29	0.5	3	(-)-0.25	4-CH ₃	0.5

*berechnet mit EPRIII in der Gasphase; die experimentellen Daten wurden anschließend auf Grundlage der berechneten Werte mit Hilfe des Programms WinSim^[68] gefittet.

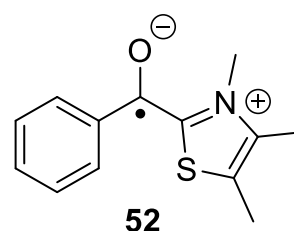
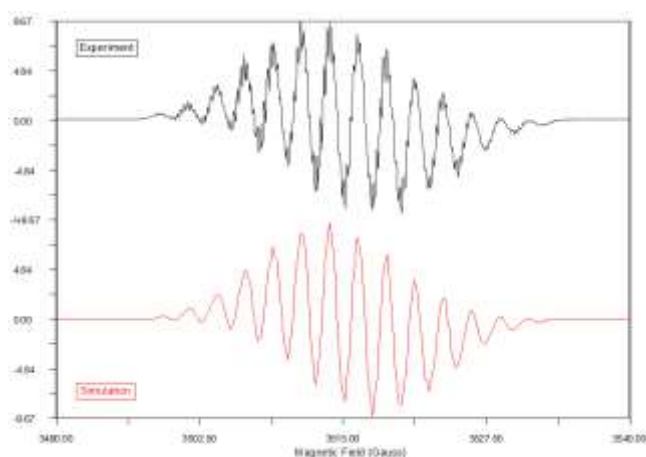


Abb. 212: Darstellung des experimentell aufgenommenen ESR-Spektrums (schwarz) und des gefitteten ESR-Spektrums (rot) Es wurde ein $R^2=0.97$ erhalten.

Tabelle 116: Experimentelle und gefittete ESR-Daten der Benzoinkondensation aus *p*-Me-PhCHO **19d** und Katalysator **25** in ⁱPrOH (0.4 M bezogen auf **19d**, 0.1 Äq. KOH, 0.1 Äq. Katalysator **25**, O₂-frei).

Eintrag	Experimentelle Daten			Computerchemische Daten*		
	hfcs [gauss]	Spin	Anzahl der Kerne	hfcs [gauss]	Spin	
1	4.89	0.5	3	3.31	N	1
2	2.93	1.5	1	2.98	S	1.5
3	2.35	0.5	3	4.01	<i>N</i> -CH ₃	0.5
4	2.35	1	1	3.38	3-CH ₃	0.5
5	0.29	0.5	3	(-0.24	4-CH ₃	0.5

*berechnet mit EPRIII in der Gasphase; die experimentellen Daten wurden anschließend auf Grundlage der berechneten Werte mit Hilfe des Programms WinSim^[68] gefittet.

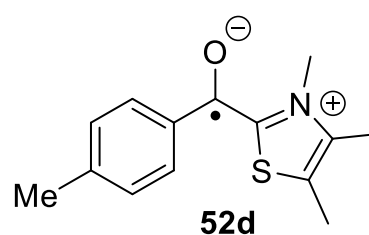
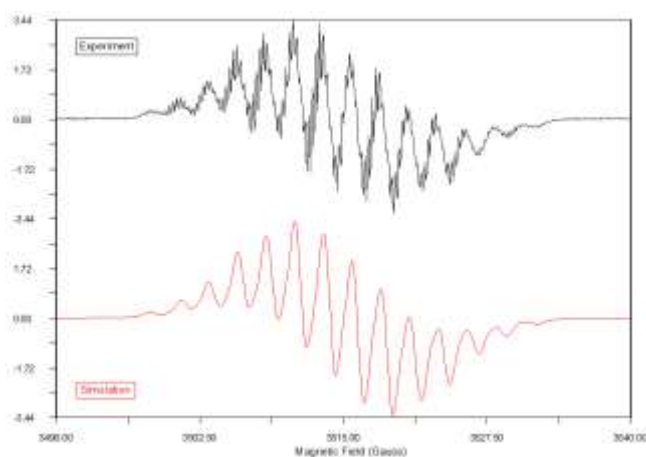


Abb. 213: Darstellung des experimentell aufgenommenen ESR-Spektrums (schwarz) und des gefitteten ESR-Spektrums (rot). Es wurde ein R²= 0.95 erhalten.

Tabelle 117: Experimentelle und gefittete ESR-Daten der Benzoinkondensation aus *p*-OMe-PhCHO **19e** und Katalysator **25** in ⁱPrOH (0.4 M bezogen auf **19e**, 0.1 Äq. KOH, 0.1 Äq. Katalysator **25**, O₂-frei).

Eintrag	Experimentelle Daten			Computerchemische Daten*		
	hfcs [gauss]	Spin	Anzahl der Kerne	hfcs [gauss]	Spin	
1	4.89	0.5	3	3.29	N	1
2	2.59	1.5	1	2.98	S	1.5
3	2.35	0.5	3	3.81	<i>N</i> -CH ₃	0.5
4	2.10	1	1	3.38	3-CH ₃	0.5
5	0.24	0.5	3	(-0.24	4-CH ₃	0.5

*berechnet mit EPRIII in der Gasphase; die experimentellen Daten wurden anschließend auf Grundlage der berechneten Werte mit Hilfe des Programms WinSim^[68] gefittet.

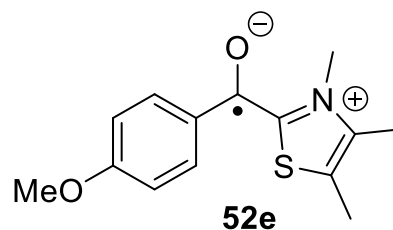
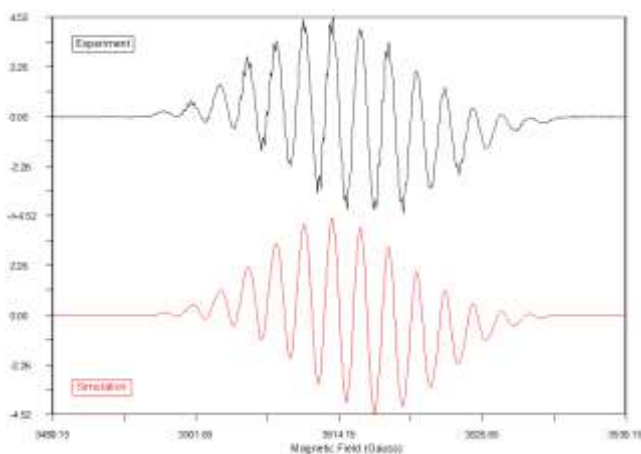


Abb. 214: Darstellung des experimentell aufgenommenen ESR-Spektrums (schwarz) und des gefitteten ESR-Spektrums (rot) Es wurde ein $R^2=0.99$ erhalten.

11.3.2: meta-Verbindungen

Tabelle 118: Experimentelle und gefittete ESR-Daten der Benzoinkondensation aus *m*-Br-PhCHO **19a meta** und Katalysator **25** in *i*PrOH (0.4 M bezogen auf **19a meta**, 0.1 Äq. KOH, 0.1 Äq. Katalysator **25**, O₂-frei).

Eintrag	Experimentelle Daten			Computerchemische Daten*		
	hfcs [gauss]	Spin	Anzahl der Kerne	hfcs [gauss]	Spin	Nummer
1	4.89	0.5	3	2.15	1.0	1
2	2.52	1.5	1	0.84	1.5	1
3	2.49	0.5	3	0.35	0.5	3
4	2.39	1	1	2.38	0.5	3
5	0.39	0.5	3	5.15	0.5	3

*berechnet mit EPRIII in der Gasphase; die experimentellen Daten wurden anschließend auf Grundlage der berechneten Werte mit Hilfe des Programms WinSim^[68] gefittet. Hier wurden die berechneten Werte für pH **52** verwendet. Computerchemische Daten stammen aus der Ausgabe von WinSim.

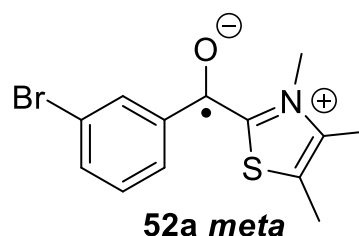
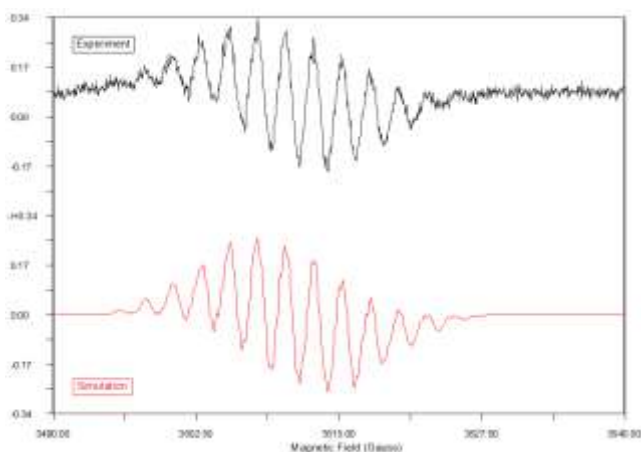


Abb. 215: Darstellung des experimentell aufgenommenen ESR-Spektrums (schwarz) und des gefitteten ESR-Spektrums (rot) Es wurde ein $R^2=0.96$ erhalten.

Tabelle 119: Experimentelle und gefittete ESR-Daten der Benzoinkondensation aus *m*-Cl-PhCHO **19b meta** und Katalysator **25** in *i*PrOH (0.4 M bezogen auf **19b meta**, 0.1 Äq. KOH, 0.1 Äq. Katalysator **25**, O₂-frei).

Eintrag	Experimentelle Daten			Computerchemische Daten*		
	hfcs [gauss]	Spin	Anzahl der Kerne	hfcs [gauss]	Spin	Nummer
1	4.89	0.5	3	2.15	1.0	1
2	2.39	1.5	1	1.54	1.5	1
3	2.05	0.5	3	0.15	0.5	3
4	1.81	1	1	2.56	0.5	3
5	0.34	0.5	3	5.04	0.5	3

*berechnet mit EPRIII in der Gasphase; die experimentellen Daten wurden anschließend auf Grundlage der berechneten Werte mit Hilfe des Programms WinSim^[68] gefittet. Hier wurden die berechneten Werte für *pH 52* verwendet. Computerchemische Daten stammen aus der Ausgabe von WinSim^[68].

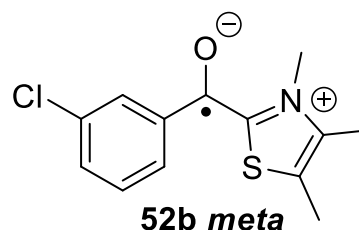
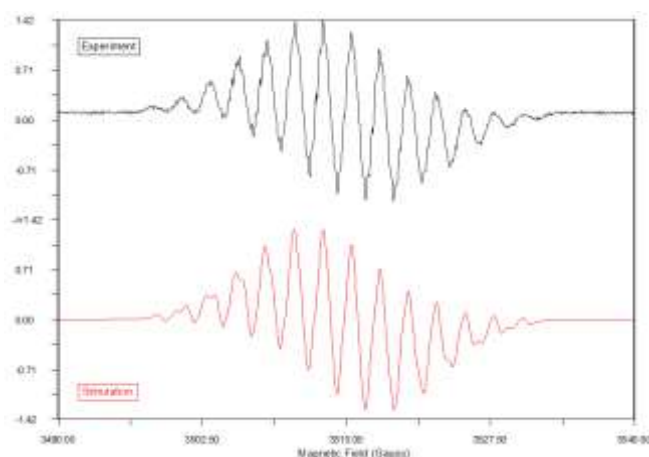


Abb. 216: Darstellung des experimentell aufgenommenen ESR-Spektrums (schwarz) und des gefitteten ESR-Spektrums (rot). Es wurde ein $R^2=0.98$ erhalten.

Tabelle 120: Experimentelle und gefittete ESR-Daten der Benzoinkondensation aus *m*-F-PhCHO **19c meta** und Katalysator **25** in *i*PrOH (0.4 M bezogen auf **19c meta**, 0.1 Äq. KOH, 0.1 Äq. Katalysator **25**, O₂-frei).

Eintrag	Experimentelle Daten			Computerchemische Daten*		
	hfcs [gauss]	Spin	Anzahl der Kerne	hfcs [gauss]	Spin	Nummer
1	4.89	0.5	3	2.54	1.0	1
2	2.49	1.5	1	1.49	1.5	1
3	2.29	0.5	3	0.41	0.5	3
4	2.15	1	1	2.39	0.5	3
5	0.19	0.5	3	5.05	0.5	3
6	-	-	-	0.37	0.5	2

*berechnet mit EPRIII in der Gasphase; die experimentellen Daten wurden anschließend auf Grundlage der berechneten Werte mit Hilfe des Programms WinSim^[68] gefittet. Hier wurden die berechneten Werte für *pH 52* verwendet. Computerchemische Daten stammen aus der Ausgabe von WinSim^[68].

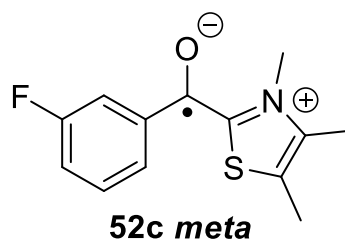
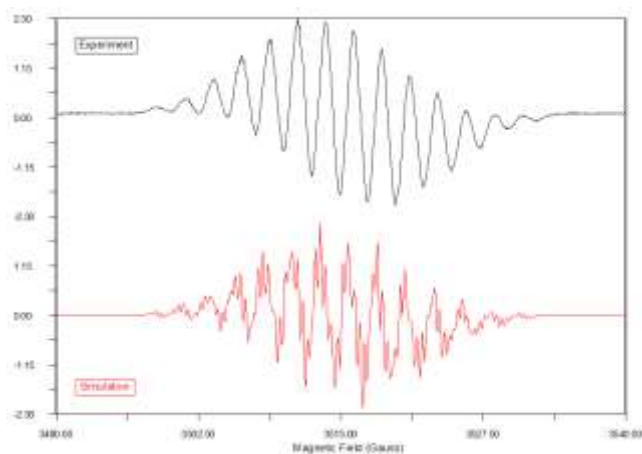


Abb. 217: Darstellung des experimentell aufgenommenen ESR-Spektrums (schwarz) und des gefitteten ESR-Spektrums (rot). Es wurde ein $R^2=0.41$ erhalten.

Tabelle 121: Experimentelle und gefittete ESR-Daten der Benzoinkondensation aus *m*-Me-PhCHO **19d meta** und Katalysator **25** in ³PrOH (0.4 M bezogen auf **19d meta**, 0.1 Äq. KOH, 0.1 Äq. Katalysator **25**, O₂-frei).

Eintrag	Experimentelle Daten			Computerchemische Daten*		
	hfcs [gauss]	Spin	Anzahl der Kerne	hfcs [gauss]		Spin
1	4.89	0.5	3	3.29	N	1
2	2.49	1.5	1	2.98	S	1.5
3	2.35	0.5	3	4.07	<i>N</i> -CH ₃	0.5
4	0.15	0.5	3	3.41	3-CH ₃	0.5
5	-	-	-	(-0.24)	4-CH ₃	0.5

*berechnet mit EPRIII in der Gasphase; die experimentellen Daten wurden anschließend auf Grundlage der berechneten Werte mit Hilfe des Programms WinSim^[68] gefittet.

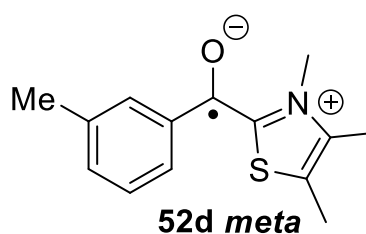
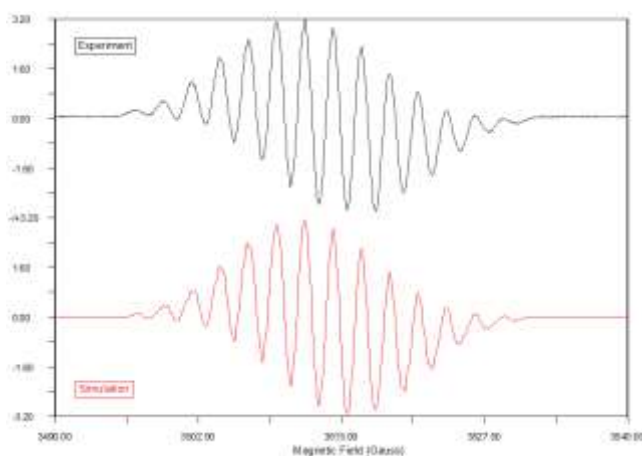


Abb. 218: Darstellung des experimentell aufgenommenen ESR-Spektrums (schwarz) und des gefitteten ESR-Spektrums (rot). Es wurde ein $R^2=0.99$ erhalten.

Tabelle 122: Experimentelle und gefittete ESR-Daten der Benzoinkondensation aus *m*-OMe-PhCHO **19e meta** und Katalysator **25** in *i*PrOH (0.4 M bezogen auf **19e meta**, 0.1 Äq. KOH, 0.1 Äq. Katalysator **25**, O₂-frei).

Eintrag	Experimentelle Daten			Computerchemische Daten*		
	hfcs [gauss]	Spin	Anzahl der Kerne	hfcs [gauss]	Spin	
1	4.94	0.5	3	3.33	N	1
2	2.59	1.5	1	2.97	S	1.5
3	2.29	0.5	3	4.09	<i>N</i> -CH ₃	0.5
4	2.05	1	1	3.45	3-CH ₃	0.5
5	0.24	0.5	3	(-)-0.24	4-CH ₃	0.5

*berechnet mit EPRIII in der Gasphase; die experimentellen Daten wurden anschließend auf Grundlage der berechneten Werte mit Hilfe des Programms WinSim^[68] gefittet.

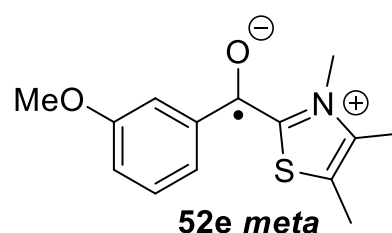
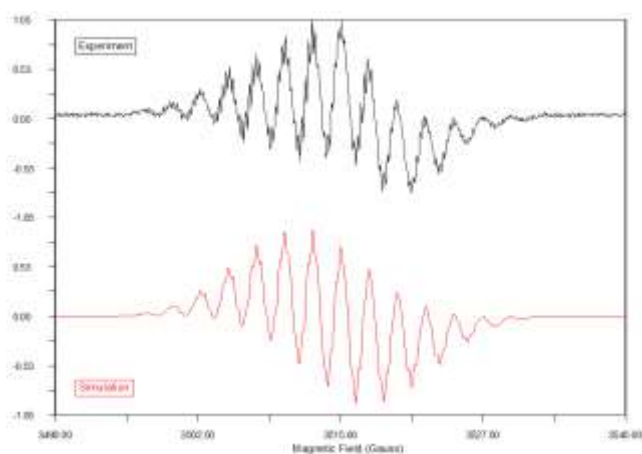


Abb. 219: Darstellung des experimentell aufgenommenen ESR-Spektrums (schwarz) und des gefitteten ESR-Spektrums (rot). Es wurde ein $R^2 = 0.91$ erhalten.

11.3.3: *ortho*-Verbindungen

Tabelle 123: Experimentelle und gefittete ESR-Daten der Benzoinkondensation aus *o*-Br-PhCHO **19a ortho** und Katalysator **25** in *i*PrOH (0.4 M bezogen auf **19a ortho**, 0.1 Äq. KOH, 0.1 Äq. Katalysator **25**, O₂-frei).

Eintrag	Experimentelle Daten			Computerchemische Daten*		
	hfcs [gauss]	Spin	Anzahl der Kerne	hfcs [gauss]	Spin	Nummer
1	5.08	0.5	3	2.42	1.0	1
2	2.54	1.5	1	1.58	1.5	1
3	-	-	-	0.38	0.5	3
4	-	-	-	2.56	0.5	3
5	-	-	-	5.21	0.5	3
6	-	-	-	0.36	0.5	2

*berechnet mit EPRIII in der Gasphase; die experimentellen Daten wurden anschließend auf Grundlage der berechneten Werte mit Hilfe des Programms WinSim^[68] gefittet. Hier wurden die berechneten Werte für *pH* **52** verwendet. Computerchemische Daten stammen aus der Ausgabe von WinSim^[68].

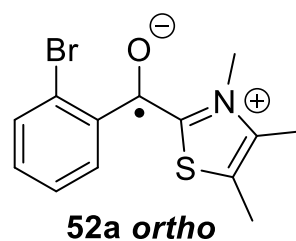
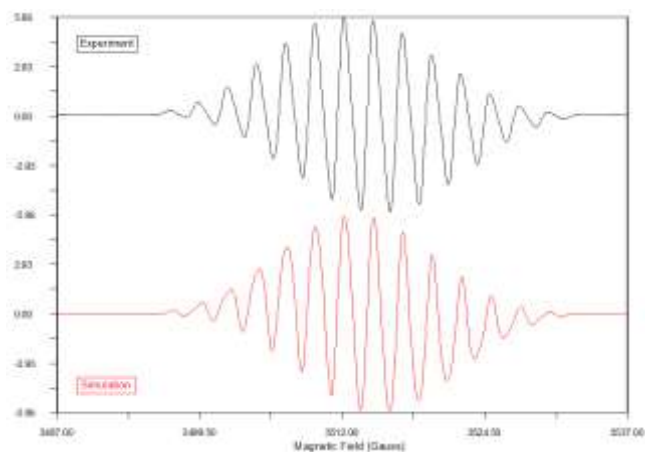


Abb. 220: Darstellung des experimentell aufgenommenen ESR-Spektrums (schwarz) und des gefitteten ESR-Spektrums (rot)
Es wurde ein $R^2=0.98$ erhalten.

Tabelle 124: Experimentelle und gefittete ESR-Daten der Benzoinkondensation aus *o*-OMe-PhCHO **19e ortho** und Katalysator **25** in *i*PrOH (0.4 M bezogen auf **19e ortho**, 0.1 Äq. KOH, 0.1 Äq. Katalysator **25**, O₂-frei).

Eintrag	Experimentelle Daten			Computerchemische Daten*		
	hfcs [gauss]	Spin	Anzahl der Kerne	hfcs [gauss]		Spin
1	5.08	0.5	3	3.37	N	1
2	2.49	1.5	1	2.97	S	1.5
3	-	-	-	4.99	N-CH ₃	0.5
4	-	-	-	3.37	3-CH ₃	0.5
5	-	-	-	(-)0.24	4-CH ₃	0.5

*berechnet mit EPRIII in der Gasphase; die experimentellen Daten wurden anschließend auf Grundlage der berechneten Werte mit Hilfe des Programms WinSim^[68] gefittet.

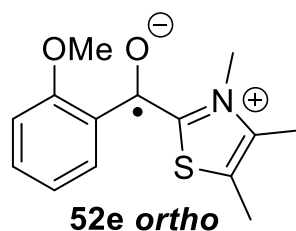
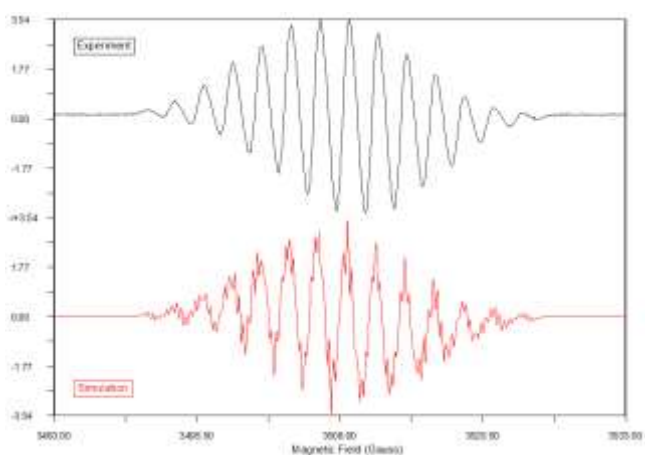


Abb. 221: Darstellung des experimentell aufgenommenen ESR-Spektrums (schwarz) und des gefitteten ESR-Spektrums (rot)
Es wurde ein $R^2=0.72$ erhalten.

11.3.4: Sonstige Verbindungen

Tabelle 125: Experimentelle und gefittete ESR-Daten der Benzoinkondensation aus *p*-NO₂-PhCHO **19f** und Katalysator **25** in *i*PrOH (0.4 M bezogen auf **19f**, 0.1 Äq. KOH, 0.1 Äq. Katalysator **25**, O₂-frei).

Eintrag	Experimentelle Daten			Computerchemische Daten*		
	hfcs [gauss]	Spin	Anzahl der Kerne	hfcs [gauss]		Spin
1	10.59			3.19	N	1
2	3.22			2.88	S	1.5
3	2.05			4.68	<i>N</i> -CH ₃	0.5
4	1.03			3.27	3-CH ₃	0.5
5	4.19			(-)0.23	4-CH ₃	0.5

*berechnet mit EPRIII in der Gasphase; die experimentellen Daten wurden anschließend auf Grundlage der berechneten Werte mit Hilfe des Programms WinSim^[68] gefittet.

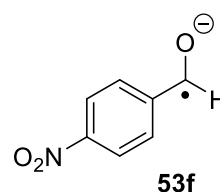
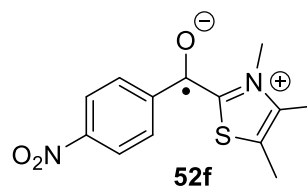
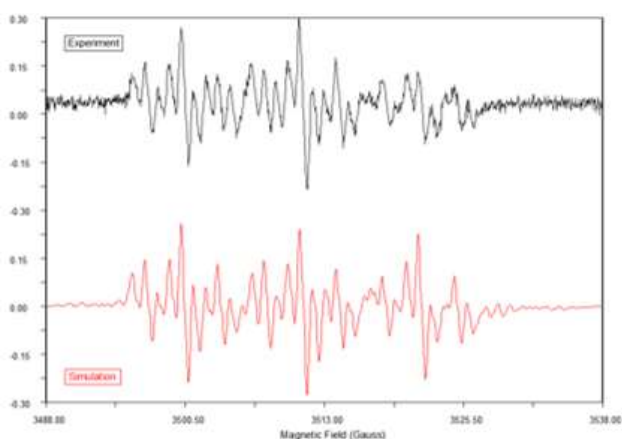
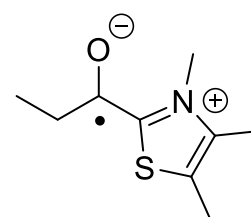
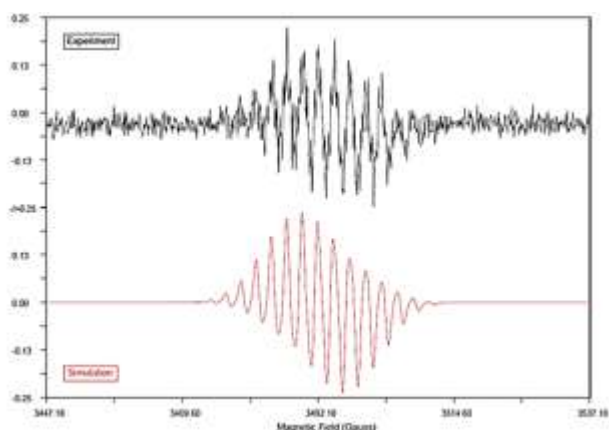


Abb. 222: Darstellung des experimentell aufgenommenen ESR-Spektrums (schwarz) und des gefitteten ESR-Spektrums (rot) Es wurde ein $R^2=0.83$ erhalten.

Tabelle 126: Experimentelle und gefittete ESR-Daten der Benzoinkondensation aus Propionaldehyd **83** und Katalysator **25** in abs. THF (0.4 M bezogen auf **83**, 0.1 Äq. KOH, 0.1 Äq. Katalysator **25**, O₂-frei).

Eintrag	Experimentelle Daten			Computerchemische Daten*		
	hfcs [gauss]	Spin	Anzahl der Kerne	hfcs [gauss]		Spin
1	5.01	0.5	3	3.15	N	1
2	3.25	1.5	1	1.99	S	1.5
3	2.73	0.5	3	4.22	<i>N</i> -CH ₃	0.5
4	2.29	1	1	3.48	3-CH ₃	0.5
5	0.18	0.5	3	(-)0.16	4-CH ₃	0.5

*berechnet mit EPRIII in der Gasphase; die experimentellen Daten wurden anschließend auf Grundlage der berechneten Werte mit Hilfe des Programms WinSim^[68] gefittet.



52-Propionaldehyd

Abb. 223: Experimentelles (schwarzes Signal) und simuliertes ESR-Signal aus der Reaktion von Propionaldehyd **83** (entgast) mit 3,4,5-Trimethylthiazolium Iodid **25** und KOH in abs. THF (3 mL).

11.4: Marcus-Theorie Berechnungen

Die Aktivierungsbarriere (E_a) konnte mit Hilfe der Marcus-Theorie^[117] für einen SET mit folgender Gleichung **5** berechnet werden: Um diese Gleichung lösen zu können, wurden die Reorganisierungsenergie^[118] des Lösungsmittels und die $\Delta_R G$ -Werte für die SET-Reaktionen benötigt. Die Reorganisierungsenergie des Lösungsmittels konnte mit Gleichung **6** berechnet werden ($\lambda = \lambda_o + \lambda_i$, $\lambda_i \approx 0$).^[118] Für die Berechnung der Reorganisierungsenergie des Lösungsmittels wurden die Radien der beteiligten Moleküle benötigt. Um diese zu bestimmen, wurden die Volumina der beteiligten Moleküle mit Hilfe der Computerchemie berechnet (M062x/6311+G**); keyword volume=tight). Die erhaltenen Volumina wurden anschließend in Radien umgerechnet und in Gleichung **6** eingesetzt.

Gleichung 5
$$E_a = \frac{(\lambda + \Delta G)^2}{4 \lambda}$$

Gleichung 6
$$\lambda_o = 332 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}} \left(\frac{1}{\epsilon_{op}} - \frac{1}{\epsilon_s} \right) \left(\frac{1}{2r_1} + \frac{1}{2r_2} - \frac{1}{R} \right)$$

Gleichung 7
$$R = r_1 + r_2$$

Gleichung 8
$$\lambda = \lambda_o + \lambda_i$$

Gleichung 9
$$\lambda_i \approx 0$$

λ = Reorganisierungsenergie des Lösungsmittels, ΔG = Reaktionsenergie (wurde mit Hilfe der Computerchemie bestimmt (M062x/6-311+G**/PCM=2-Propanol), ϵ_{op} = optische Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels, ϵ_s = statische Dielektrizitätskonstante, r = Radien der Moleküle, die am Elektronentransfer beteiligt sind, $R = r_1 + r_2$, λ_o = äußere Reorganisierungsenergie des Lösungsmittels, λ_i = innere Reorganisierungsenergie des Lösungsmittels.

11.5: Berechnungen der IP und EA der Aldehyde, HBTs und Breslowintermediate

Das Ionisierungspotential (IP) und die Elektronenaffinität (EA) wurden mit zwei verschiedenen Methoden berechnet. Im ersten Versuch wurden das IP und die EA mit Koopmans-Theorem bestimmt. Im zweiten Versuch wurden das IP und die EA mit der SCF-Energie (Enthalpie) berechnet (B3LYP/6-311+G** in der Gasphase.^[62]).

1. Koopmans-Theorem^[71]: Die Strukturen wurden mit B3LYP/6311+G** in der Gasphase optimiert, anschließend wurde auf diese optimierten Strukturen eine Populationsanalyse durchgeführt, um die HOMO und LUMO Energien zu erhalten. Aus den erhaltenden HOMO und LUMO Energien wurden das IP (HOMO) und die EA (LUMO) berechnet.
2. SCF-Energie^[72] (Enthalpie): Die Strukturen wurden mit B3LYP/6311+G** in der Gasphase optimiert. Diese Methode zur Bestimmung des IP und der EA basiert auf elektronischen Energien (SCF-Energie) der optimierten Strukturen des Startmaterials und der dazugehörigen oxidierten Spezies. EA= E(Neutral) –E(Anion) und IP= E(Kation) –E(Neutral).

11.5.1: Ergebnisse der Berechnungen der IP und EA der *para*-Verbindungen

Tabelle 127: EA der *para*-Aldehyde **19**, **19a-e** basierend auf Koopmans-Theorem und SCF-Energie (Enthalpie).

Eintrag	Verbindung	EA*(19 , 19a-e) [eV]	EA**(19 , 19a-e)[eV]
1	<i>p</i> -F	-3.01	-
2	<i>p</i> -Cl	-3.24	-
3	<i>p</i> -Br	-3.27	-
4	<i>p</i> -H	-2.94	-
5	<i>p</i> -Me	-2.76	-
6	<i>p</i> -OMe	-2.52	-

*EA Werte basierend auf Koopmans-Theorem (B3LYP/6311+G**/ Gasphase), ** auf B3LYP/6-311+G** (Gasphase) bestimmt, EA Werte, die mit Hilfe der SCF-Energie (Enthalpie) bestimmt wurden.

Tabelle 128: IP der *para*-Breslowintermediate **28, 28a-e** basierend auf Koopmans-Theorem und SCF-Energie (Enthalpie).

Eintrag	Verbindung	IP (28, 28a-e) * [eV]	IP (28-OMe, 28a-e-OMe) * [eV]	IP (28, 28a-e) ** [eV]	IP (28- OMe, 28a- e-OMe) ** [eV]
1	<i>p</i> -F	6.11	6.15	7.87	7.85
2	<i>p</i> -Cl	6.18	6.22	7.89	7.88
3	<i>p</i> -Br	6.20	6.23	7.90	7.89
4	<i>p</i> -H	5.97	6.02	7.95	7.72
5	<i>p</i> -Me	5.87	-	7.85	-
6	<i>p</i> -OMe	5.79	5.84	7.65	7.49

*IP Werte basierend auf Koopmans-Theorem (B3LYP/6311+G**/ Gasphase), ** auf B3LYP/6-311+G** (Gasphase) bestimmt, IP Werte, die mit Hilfe der SCF-Energie (Enthalpie) bestimmt wurden.

Tabelle 129: IP der *para*-HBTs **27, 27a-e** basierend auf Koopmans-Theorem und SCF-Energie (Enthalpie).

Eintrag	Verbindung	IP (27, 27a-e) * [eV]	IP (27, 27a-e) ** [eV]
1	<i>p</i> -F	6.73	6.75
2	<i>p</i> -Cl	6.79	6.76
3	<i>p</i> -Br	6.80	6.76
4	<i>p</i> -H	6.56	6.80
5	<i>p</i> -Me	6.49	6.66
6	<i>p</i> -OMe	6.45	6.52

*IP Werte basierend auf Koopmans-Theorem (B3LYP/6311+G**/ Gasphase), ** auf B3LYP/6-311+G** (Gasphase) bestimmt, IP Werte, die mit Hilfe der SCF-Energie (Enthalpie) bestimmt wurden.

Tabelle 130: IP der *para*-HBT⁺s **27-pro, 27a-e-pro** basierend auf Koopmans-Theorem und SCF-Energie (Enthalpie).

Eintrag	Verbindung	IP (27-pro, 27a- e-pro) * [eV]	IP (27-OMe- pro, 27a-e- OMe-pro) * [eV]	IP (27-pro, 27a- e-pro) ** [eV]	IP (27-OMe- pro, 27a-e- OMe-pro) ** [eV]
1	<i>p</i> -F	13.9	13.7	22.5	22.6
2	<i>p</i> -Cl	13.3	13.2	22.3	22.4
3	<i>p</i> -Br	13.2	13.1	22.4	22.6
4	<i>p</i> -H	13.9	13.8	22.7	22.6
5	<i>p</i> -Me	13.5	13.3	22.6	22.5
6	<i>p</i> -OMe	12.6	12.4	22.5	22.5

*IP Werte basierend auf Koopmans-Theorem (B3LYP/6311+G**/ Gasphase), ** auf B3LYP/6-311+G** (Gasphase) bestimmt, IP Werte, die mit Hilfe der SCF-Energie (Enthalpie) bestimmt wurden.

11.5.2: Ergebnisse der Berechnungen der IP und EA der *meta*-Verbindungen

Tabelle 131: EA der *meta*-Aldehyde **19**, **19a-e meta** basierend auf Koopmans-Theorem und SCF-Energie (Enthalpie).

Eintrag	Verbindung	EA*(19, 19a-e <i>meta</i>) [eV]	EA**(19, 19a-e <i>meta</i>)[eV]
1	<i>m</i> -F	-3.31	-
2	<i>m</i> -Cl	-3.32	-
3	<i>m</i> -Br	-3.33	-
4	<i>m</i> -Me	-2.83	-
5	<i>m</i> -OMe	-2.83	-

*EA Werte basierend auf Koopmans-Theorem (B3LYP/6311+G**/ Gasphase), ** auf B3LYP/6-311+G** (Gasphase) bestimmt, EA Werte, die mit Hilfe der SCF-Energie (Enthalpie) bestimmt wurden.

Tabelle 132: IP der *meta*-Breslowintermediate **28**, **28a-e meta** basierend auf Koopmans-Theorem und SCF-Energie (Enthalpie).

Eintrag	Verbindung	IP (28, 28a-e <i>meta</i>)			
		IP (28, 28a-e <i>meta</i>)* [eV]	IP (28-OMe, 28a-e-OMe <i>meta</i>)* [eV]	IP (28, 28a-e <i>meta</i>)** [eV]	IP (28- OMe, 28a- e-OMe <i>meta</i>)** [eV]
1	<i>m</i> -F	6.21	6.24	8.19	7.93
2	<i>m</i> -Cl	6.24	6.27	7.95	7.92
3	<i>m</i> -Br	6.24	6.28	7.95	7.92
4	<i>m</i> -Me	-	5.96	-	7.64
5	<i>m</i> -OMe	6.05	6.12	7.64	7.62

*IP Werte basierend auf Koopmans-Theorem (B3LYP/6311+G**/ Gasphase), ** auf B3LYP/6-311+G** (Gasphase) bestimmt, IP Werte, die mit Hilfe der SCF-Energie (Enthalpie) bestimmt wurden.

Tabelle 133: IP der *meta*-HBTs **27**, **27a-e meta** basierend auf Koopmans-Theorem und SCF-Energie (Enthalpie).

Eintrag	Verbindung	IP (27, 27a-e <i>meta</i>)* [eV]	IP (27, 27a-e <i>meta</i>)** [eV]
1	<i>m</i> -F	6.77	7.02
2	<i>m</i> -Cl	6.79	6.82
3	<i>m</i> -Br	6.80	6.82
4	<i>m</i> -Me	6.52	6.72
5	<i>m</i> -OMe	6.47	6.47

*IP Werte basierend auf Koopmans-Theorem (B3LYP/6311+G**/ Gasphase), ** auf B3LYP/6-311+G** (Gasphase) bestimmt, IP Werte, die mit Hilfe der SCF-Energie (Enthalpie) bestimmt wurden.

Tabelle 134: IP der *meta*-HBT's **27-pro, 27a-e-pro meta** basierend auf Koopmans-Theorem und SCF-Energie (Enthalpie).

Eintrag	Verbindung	IP	IP	IP	IP
		(27-pro, 27a-e-pro <i>meta</i>) [*] [eV]	(27-OMe-pro, 27a-eOMe--pro <i>meta</i>) [*] [eV]	(27-pro, 27a-e-pro <i>meta</i>) ^{**} [eV]	(27-OMe-pro, 27a-eOMe--pro <i>meta</i>) ^{**} [eV]
1	<i>m</i> -F	13.94	13.76	22.7	22.6
2	<i>m</i> -Cl	13.59	13.43	22.5	22.6
3	<i>m</i> -Br	13.32	13.16	22.5	22.6
4	<i>m</i> -Me	13.51	13.33	22.6	22.5
5	<i>m</i> -OMe	12.59	12.42	22.5	22.6

*IP Werte basierend auf Koopmans-Theorem (B3LYP/6311+G**/ Gasphase), ** auf B3LYP/6-311+G** (Gasphase) bestimmt, IP Werte, die mit Hilfe der SCF-Energie (Enthalpie) bestimmt wurden.

11.5.3: Ergebnisse der Berechnungen der IP und EA der *ortho*-Verbindungen:

Tabelle 135: EA der *ortho*-Aldehyde **19, 19a-e ortho** basierend auf Koopmans-Theorem und SCF-Energie (Enthalpie).

Eintrag	Verbindung	EA*(19, 19a-e <i>ortho</i>)	EA**(19, 19a-e <i>ortho</i>)[eV]
		[eV]	
1	<i>o</i> -F	-3.10	-
2	<i>o</i> -Cl	-3.17	-
3	<i>o</i> -Br	-3,19	-
4	<i>o</i> -Me	-2.78	-
5	<i>o</i> -OMe	-2.55	-

*EA Werte basierend auf Koopmans-Theorem (B3LYP/6311+G**/ Gasphase), ** auf B3LYP/6-311+G** (Gasphase) bestimmt, EA Werte, die mit Hilfe der SCF-Energie (Enthalpie) bestimmt wurden

Tabelle 136: IP der *ortho*-Breslowintermediate **28**, **28a-e** *ortho* basierend auf Koopmans-Theorem und SCF-Energie (Enthalpie).

Eintrag	Verbindung	IP (28, 28a-e	IP (28-OMe,	IP (28, 28a-e	IP (28-
		<i>ortho</i>) [*]	28a-e-OMe	<i>ortho</i>) ^{**}	OMe, 28a-
		[eV]	<i>ortho</i>) [*]	[eV]	e-OMe
			[eV]		<i>ortho</i>) ^{**}
					[eV]
1	<i>o</i> -F	6.01	6.06	7.79	7.73
2	<i>o</i> -Cl	6.04	6.08	7.97	7.71
3	<i>o</i> -Br	6.05	6.11	7.99	7.66
4	<i>o</i> -Me	5.92	5.96	7.68	7.66
5	<i>o</i> -OMe	5.84	5.85	7.74	7.38

*IP Werte basierend auf Koopmans-Theorem (B3LYP/6311+G**/ Gasphase), ** auf B3LYP/6-311+G** (Gasphase) bestimmt, IP Werte, die mit Hilfe der SCF-Energie (Enthalpie) bestimmt wurden.

Tabelle 137: IP der *ortho*-HBTs **27**, **27a-e** *ortho* basierend auf Koopmans-Theorem und SCF-Energie (Enthalpie).

Eintrag	Verbindung	IP (27, 27a-e	IP (27, 27a-e
		<i>ortho</i>) [*]	<i>ortho</i>) ^{**}
		[eV]	[eV]
1	<i>o</i> -F	6.58	6.76
2	<i>o</i> -Cl	6.64	6.89
3	<i>o</i> -Br	6.66	6.89
4	<i>o</i> -Me	6.59	6.55
5	<i>o</i> -OMe	6.30	6.53

*IP Werte basierend auf Koopmans-Theorem (B3LYP/6311+G**/ Gasphase), ** auf B3LYP/6-311+G** (Gasphase) bestimmt, IP Werte, die mit Hilfe der SCF-Energie (Enthalpie) bestimmt wurden.

Tabelle 138: IP der *ortho*-HBT's **27-pro**, **27a-e-pro-OMe** *ortho* basierend auf Koopmans-Theorem und SCF-Energie (Enthalpie).

Eintrag	Verbindung	IP	IP	IP	IP
		(27-pro, 27a-	(27-OMe-	(27-pro, 27a-	(27-OMe-
		e-pro	pro, 27a-e-	e-pro	pro, 27a-e-
		<i>ortho</i>) [*]	OMe-pro	<i>ortho</i>) ^{**}	OMe-pro
		[eV]	<i>ortho</i>) [*]	[eV]	<i>ortho</i>) ^{**}
			[eV]		[eV]
1	<i>o</i> -F	13.99	13.78	22.5	22.6
2	<i>o</i> -Cl	13.80	13.64	22.7	22.5
3	<i>o</i> -Br	13.63	13.47	22.6	22.4
4	<i>o</i> -Me	13.53	13.38	22.4	22.4
5	<i>o</i> -OMe	12.99	12.67	22.6	22.5

*IP Werte basierend auf Koopmans-Theorem (B3LYP/6311+G**/ Gasphase), ** auf B3LYP/6-311+G** (Gasphase) bestimmt, IP Werte, die mit Hilfe der SCF-Energie (Enthalpie) bestimmt wurden.

11.6: Reaktionsdiagramme der verschiedenen Benzoinkondensationen (ionischer und radikalischer Weg)

11.6.1: *para*-Verbindungen: M062X/6311+G**/PCM= 2-Propanol)

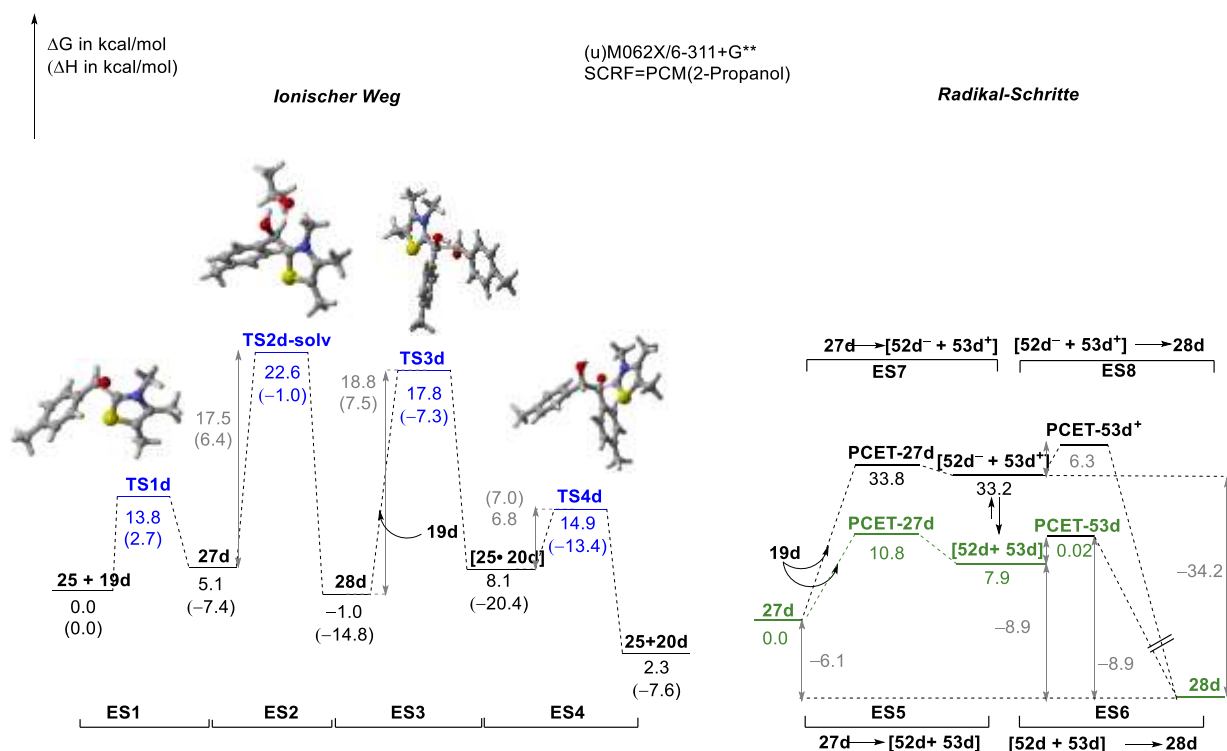


Abb. 224: Darstellung der einzelnen Elementarschritte (ES1-4: Ionisch; ES5-ES8: Radikalisch) der Benzoinkondensation mit *p*-Me-PhCHO **10d** und Katalysator **25**.

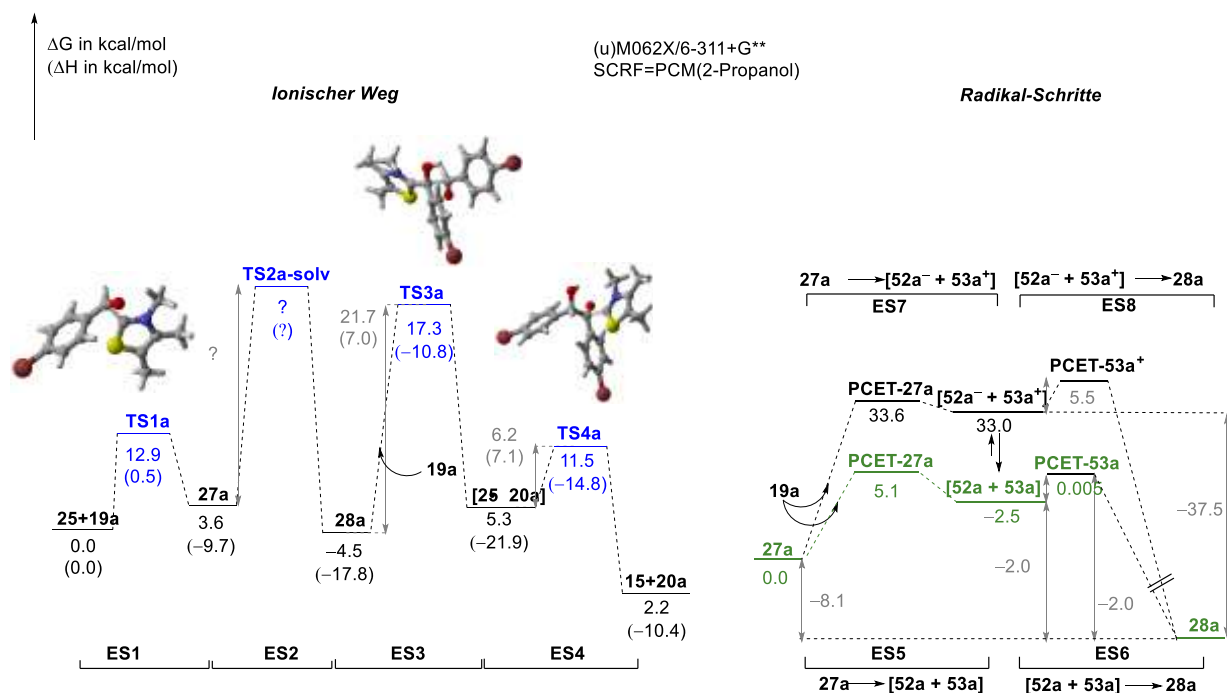


Abb. 225: Darstellung der einzelnen Elementarschritte (ES1-4: Ionisch; ES5-ES8: Radikalisch) der Benzoinkondensation mit *p*-Br-PhCHO **19a** und Katalysator **25**.

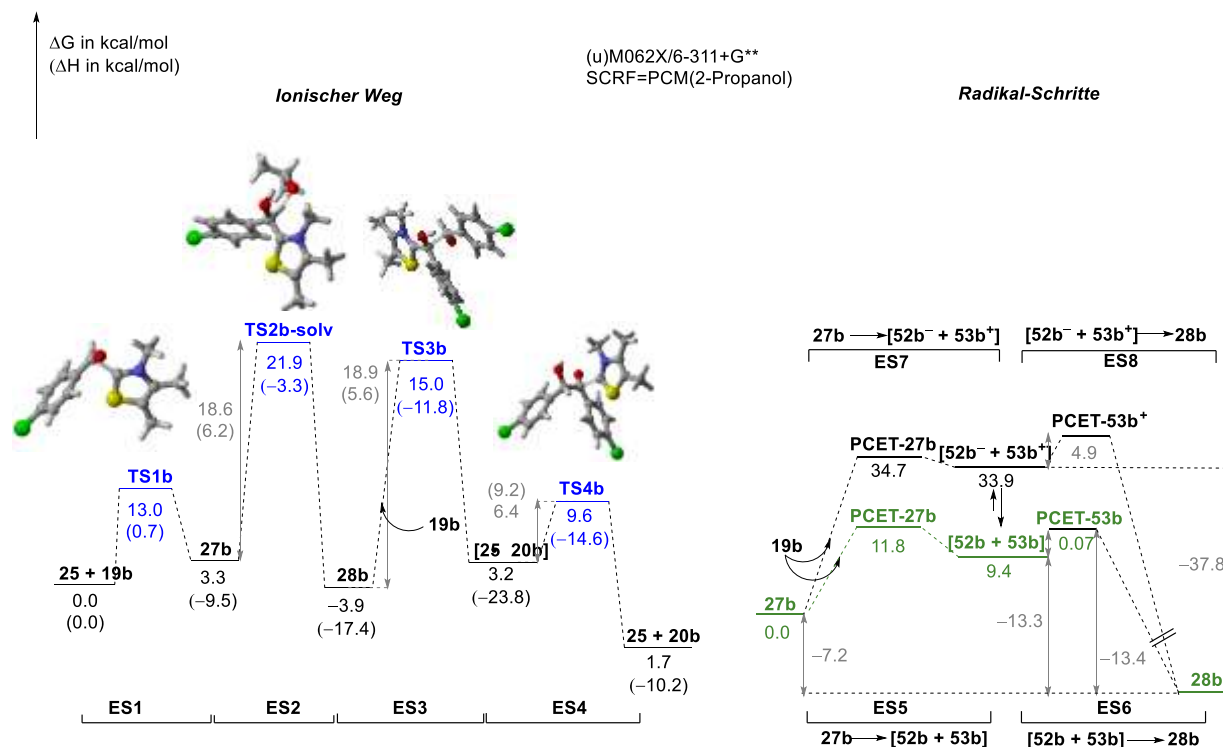


Abb. 226: Darstellung der einzelnen Elementarschritte (ES1-4: Ionisch; ES5-ES8: Radikalisch) der Benzoinkondensation mit *p*-Cl-PhCHO **19b** und Katalysator **25**.

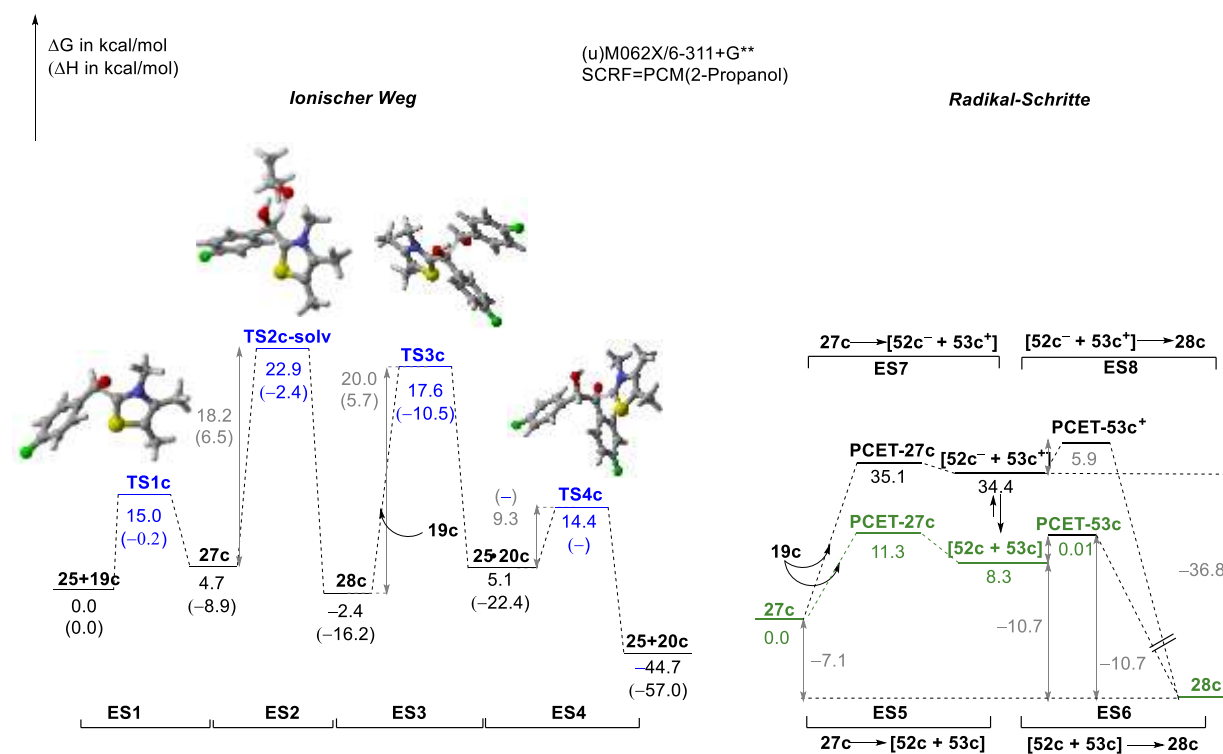


Abb. 227: Darstellung der einzelnen Elementarschritte (ES1-4: Ionisch; ES5-ES8: Radikalisch) der Benzoinkondensation mit *p*-F-PhCHO **19c** und Katalysator **25**.

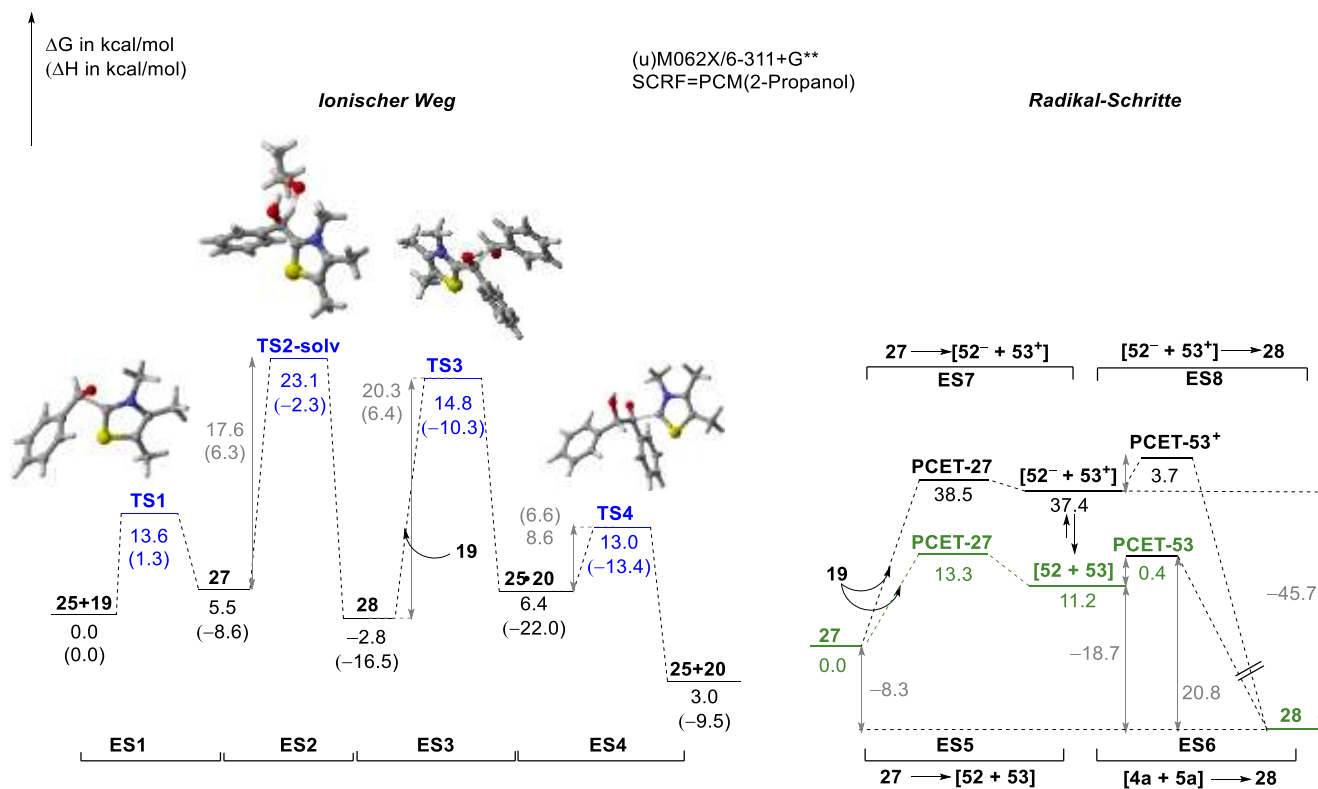


Abb. 228: Darstellung der einzelnen Elementarschritte (ES1-4: Ionisch; ES5-ES8: Radikalisch) der Benzoinkondensation mit PhCHO **19** und Katalysator **25**.

11.6.2: *meta*-Verbindungen: M062X/6311+G**/PCM= 2-Propanol)

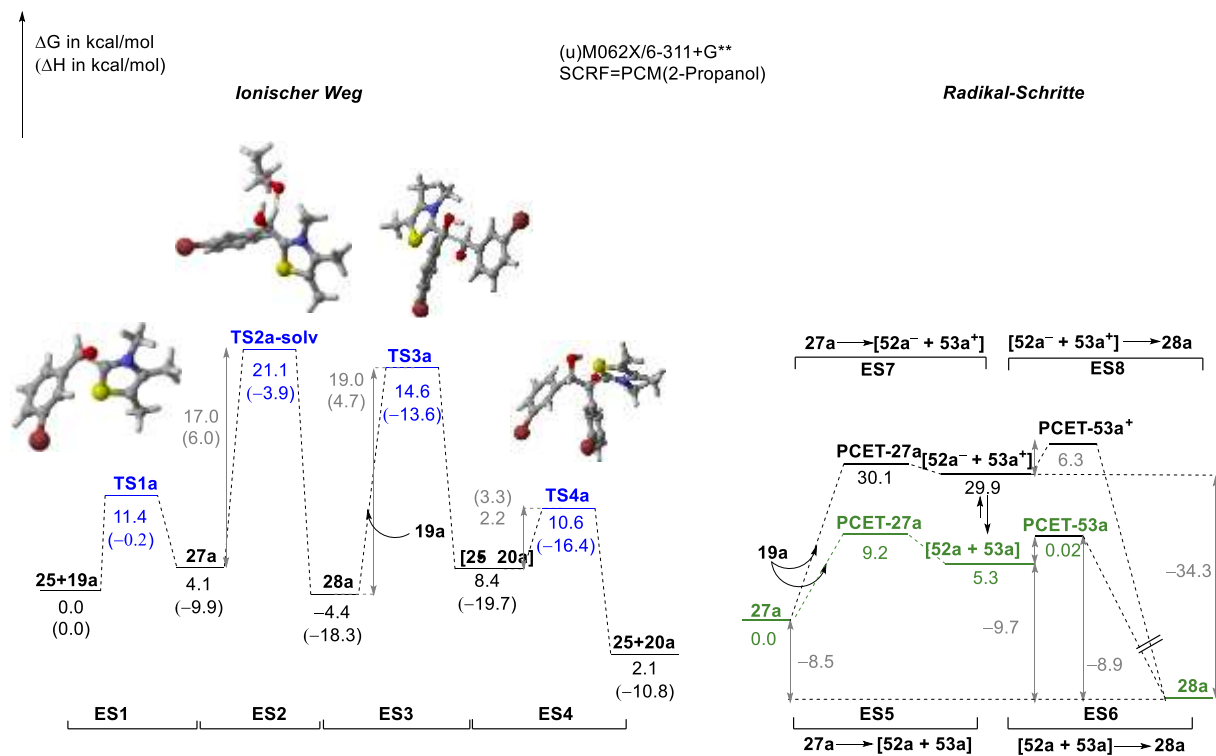


Abb. 229: Darstellung der einzelnen Elementarschritte (ES1-4: Ionisch; ES5-ES8: Radikalisch) der Benzoinkondensation mit *m*-Br-PhCHO **19a meta** und Katalysator **25**.

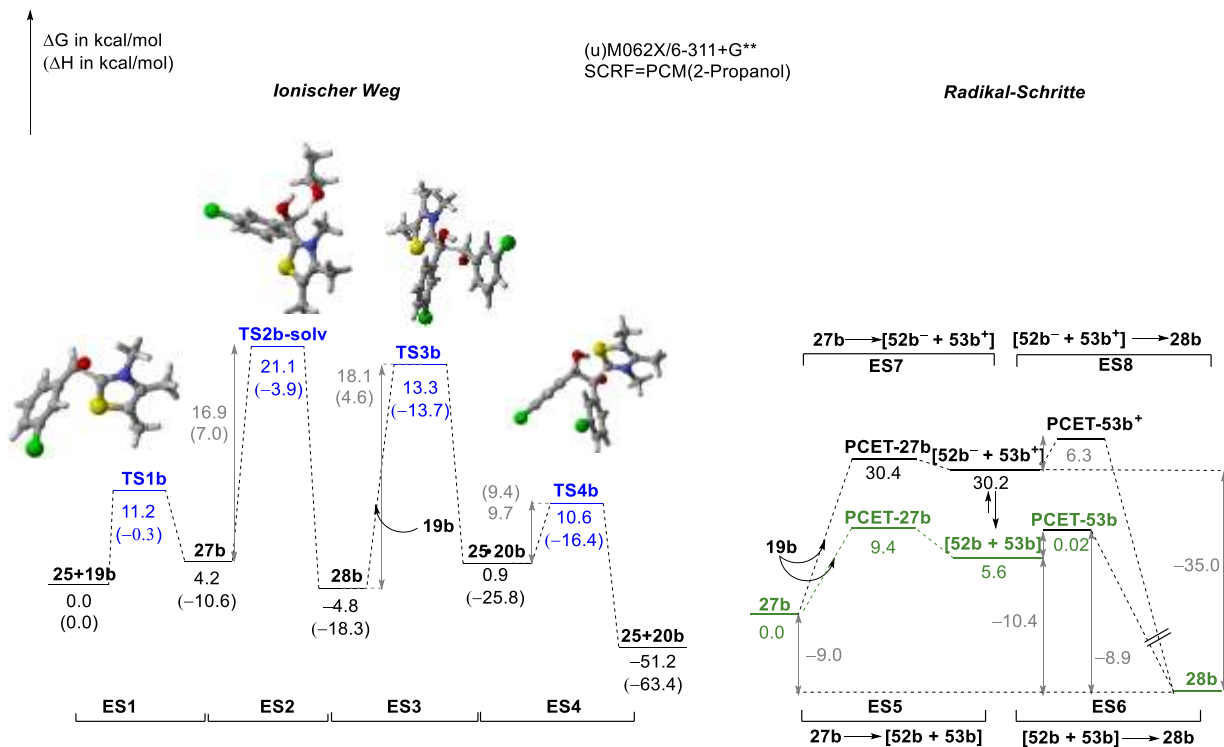


Abb. 230: Darstellung der einzelnen Elementarschritte (ES1-4: Ionisch; ES5-ES8: Radikalisch) der Benzoinkondensation mit *m*-Cl-PhCHO **19b** *meta* und Katalysator **25**.

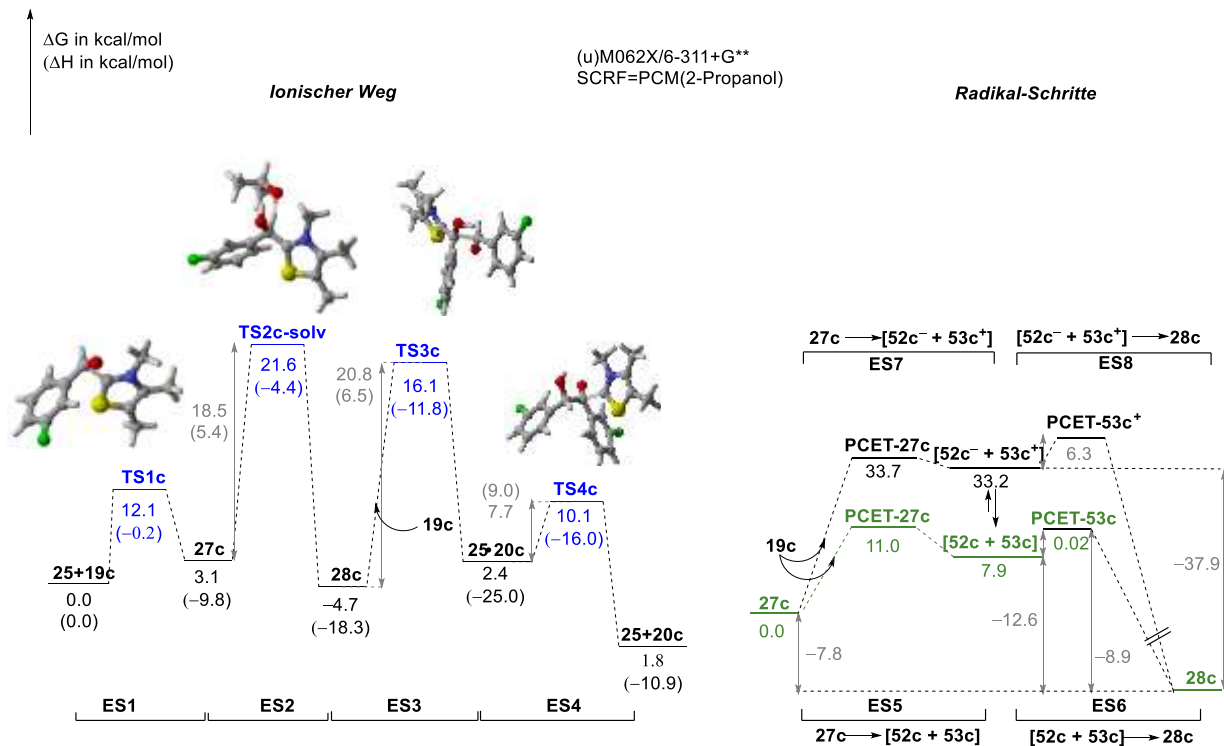


Abb. 231: Darstellung der einzelnen Elementarschritte (ES1-4: Ionisch; ES5-ES8: Radikalisch) der Benzoinkondensation mit *m*-F-PhCHO **19c** *meta* und Katalysator **25**.

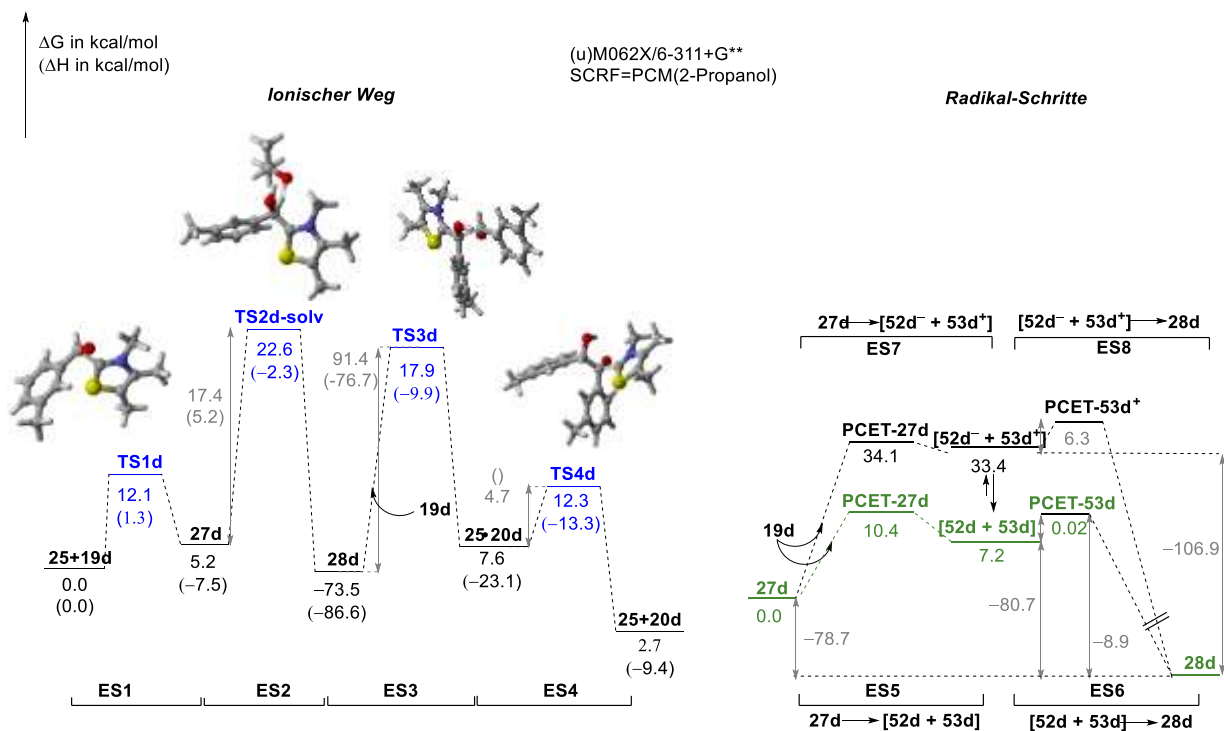


Abb. 232: Darstellung der einzelnen Elementarschritte (ES1-4: Ionisch; ES5-ES8: Radikalisch) der Benzoinkondensation mit *m*-Me-PhCHO **19d** *meta* und Katalysator **25**.

11.6.3: *ortho*-Verbindungen: (M062X/6311+G**/PCM= 2-Propanol)

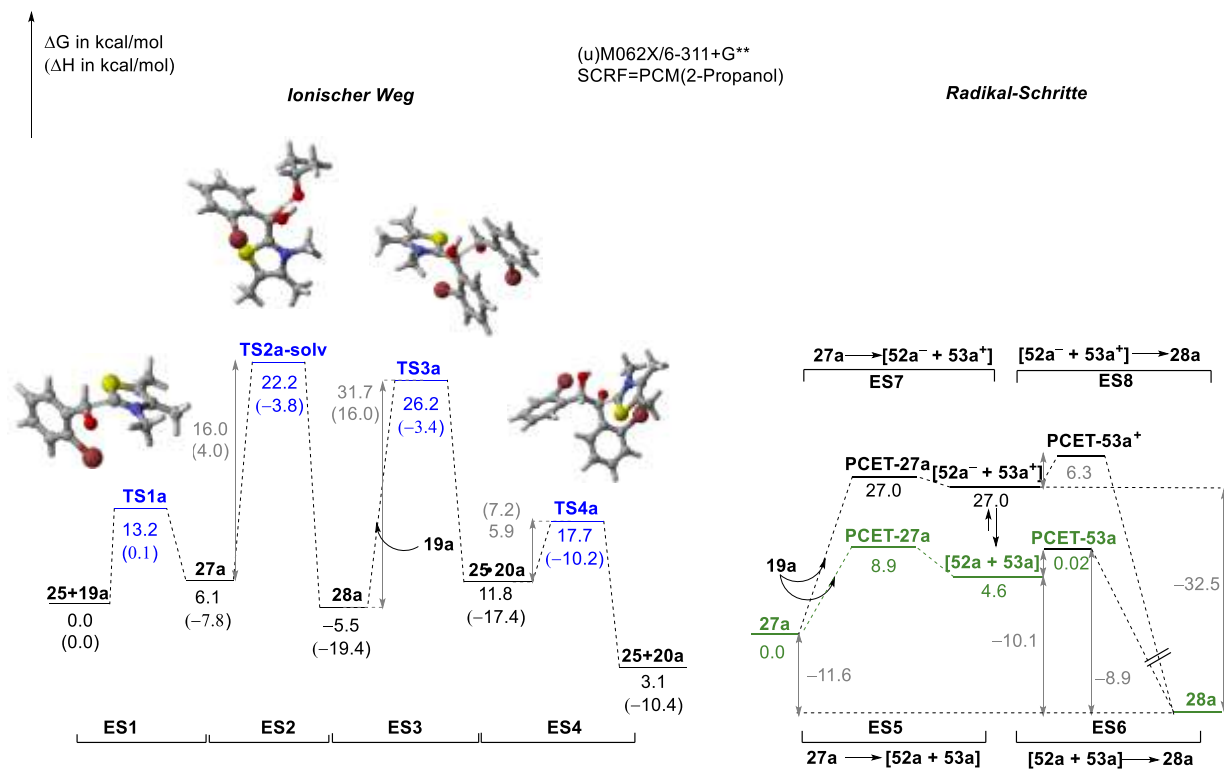


Abb. 233: Darstellung der einzelnen Elementarschritte (ES1-4: Ionisch; ES5-ES8: Radikalisch) der Benzoinkondensation mit *o*-Br-PhCHO **19a** *ortho* und Katalysator **25**.

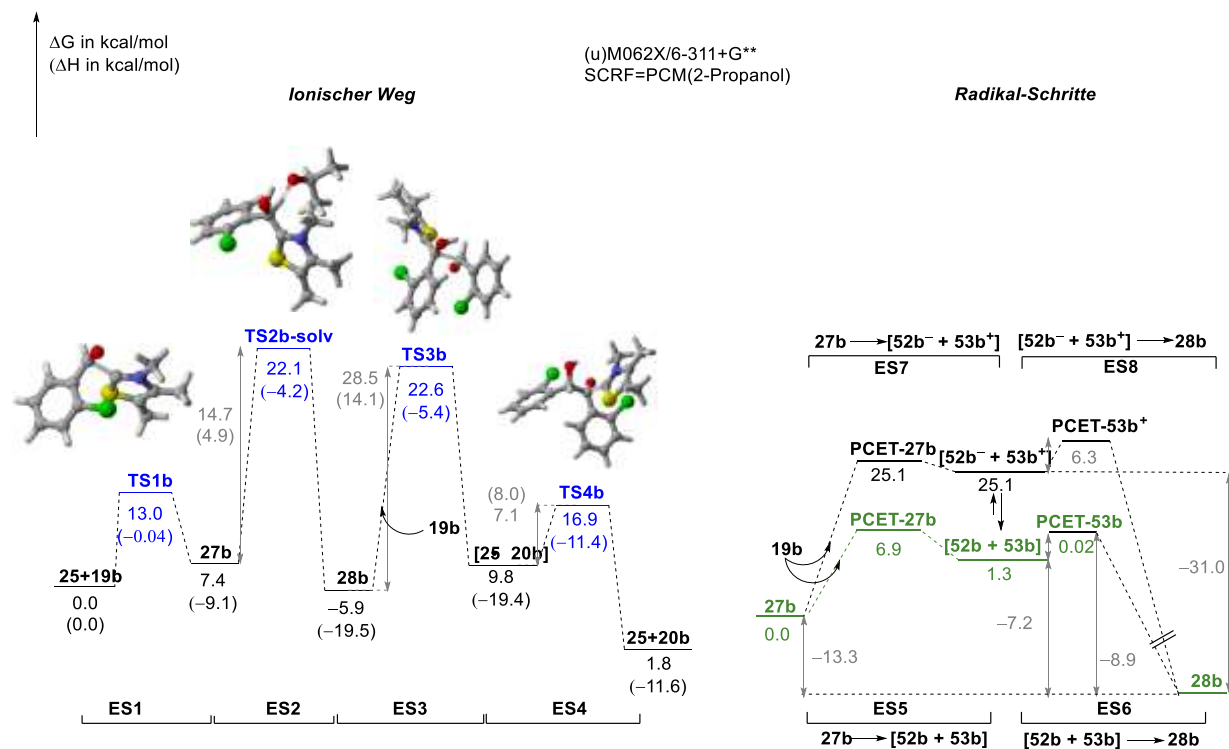


Abb. 234: Darstellung der einzelnen Elementarschritte (ES1-4: Ionisch; ES5-ES8: Radikalisch) der Benzoinkondensation mit *o*-Cl-PhCHO **19b** *ortho* und Katalysator **25**.

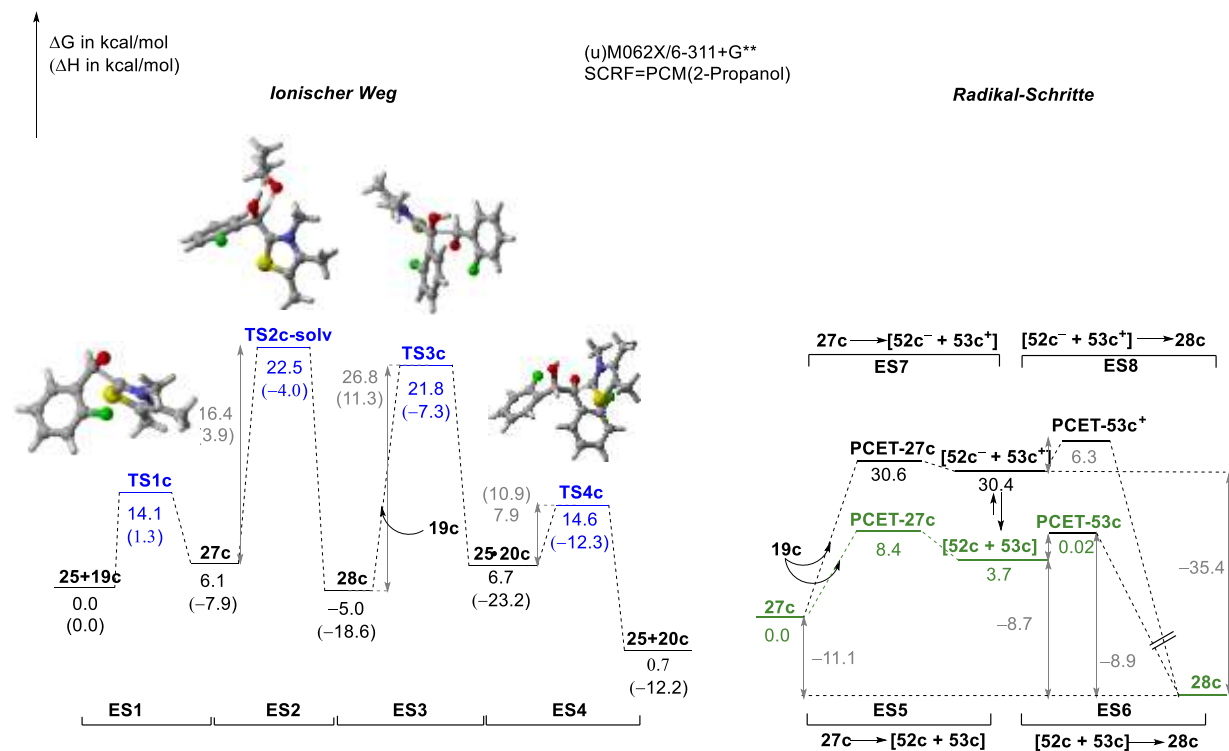


Abb. 235: Darstellung der einzelnen Elementarschritte (ES1-4: Ionisch; ES5-ES8: Radikalisch) der Benzoinkondensation mit *o*-F-PhCHO **19c** *ortho* und Katalysator **25**.

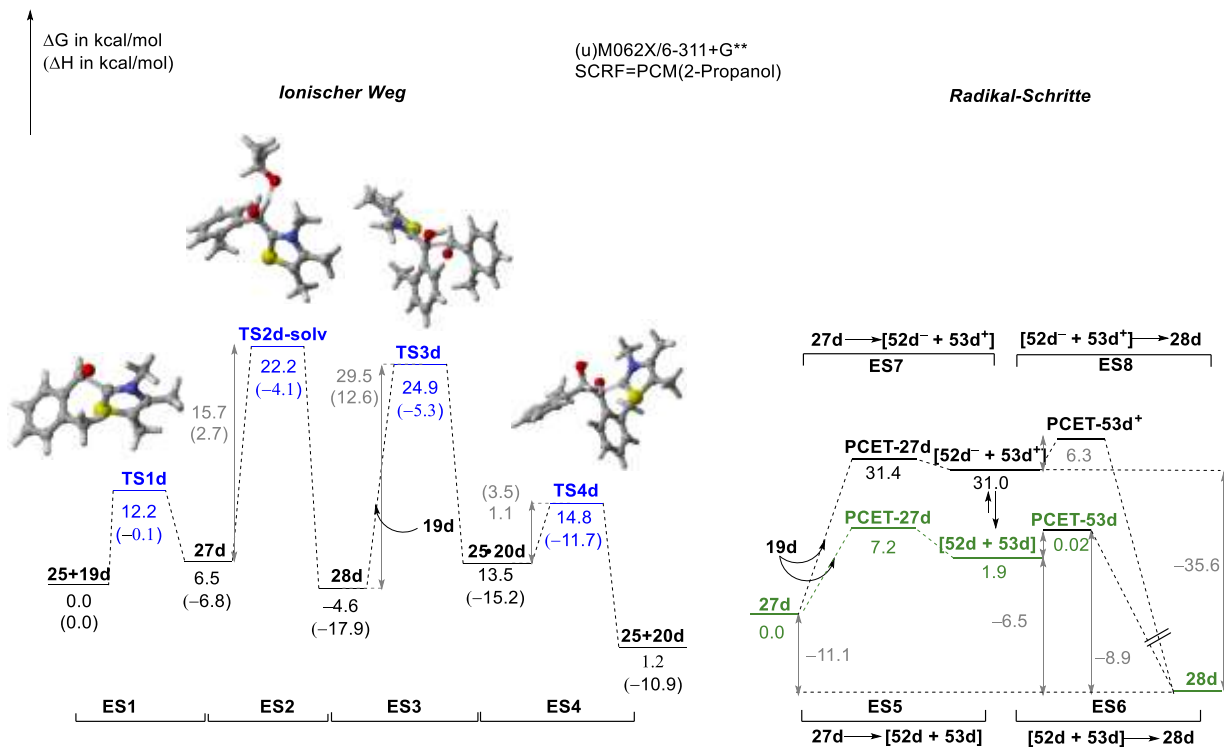


Abb. 236: Darstellung der einzelnen Elementarschritte (ES1-4: Ionisch; ES5-ES8: Radikalisch) der Benzoinkondensation mit *o*-Me-PhCHO **19d** *ortho* und Katalysator **25**.

11.7: Reaktionsdiagramme der verschiedenen Benzoinkondensationen (ionischer Weg): Vergleich aller berechneten Verbindungen

11.7.1: *para*-Verbindungen

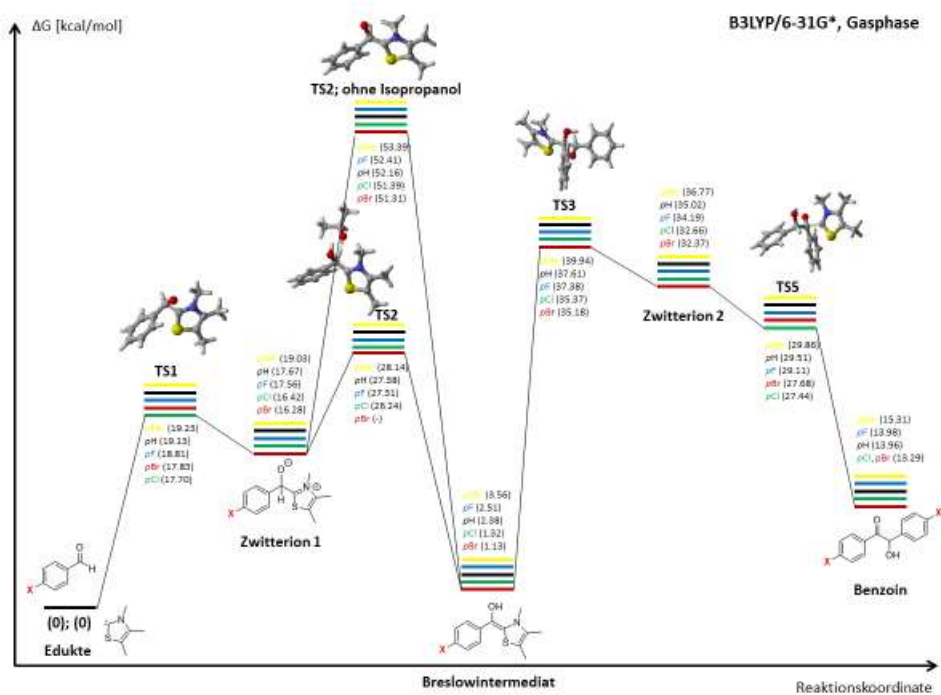


Abb. 237: Reaktionsdiagramm für alle berechneten *para*-substituierten Strukturen (*p*-H, *p*-Br, *p*-Cl, *p*-F, *p*-Me) in der Benzoinkondensation mit Katalysator 25. Optimierungen und Frequenzanalysen der Strukturen wurden auf B3LYP/6-31G* in der Gasphase durchgeführt. Es wurden die gerenderten Strukturen der Übergangszustände von *p*-H gezeigt.

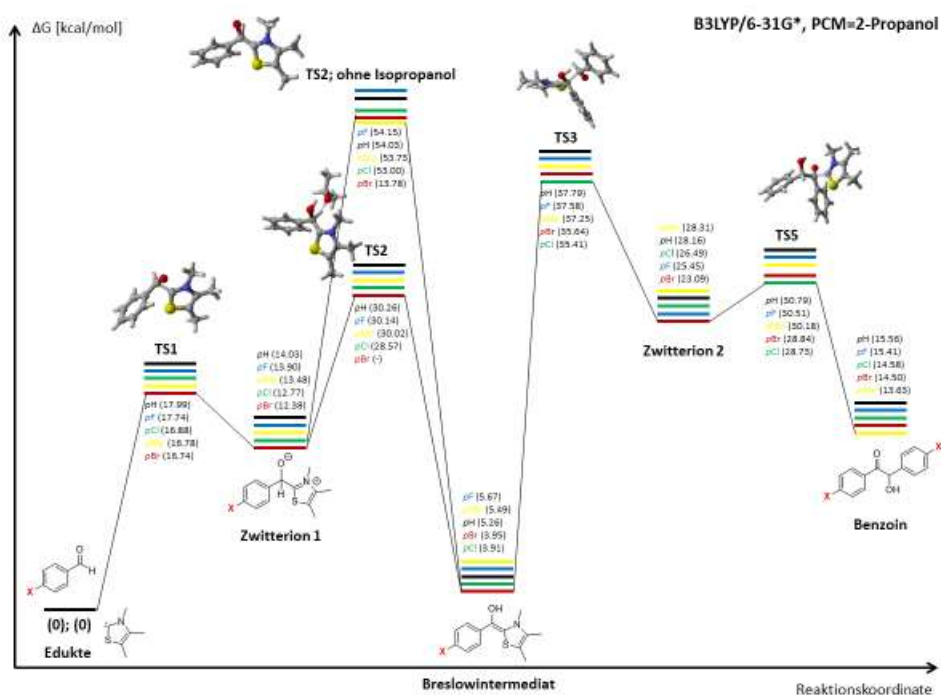


Abb. 238: Reaktionsdiagramm für alle berechneten *para*-substituierten Strukturen (*p*-H, *p*-Br, *p*-Cl, *p*-F, *p*-Me) in der Benzoinkondensation mit Katalysator 25. Optimierungen und Frequenzanalysen der Strukturen wurden auf B3LYP/6-31G*; PCM= 2-Propanol durchgeführt. Es wurden die gerenderten Strukturen der Übergangszustände von *p*-H gezeigt.

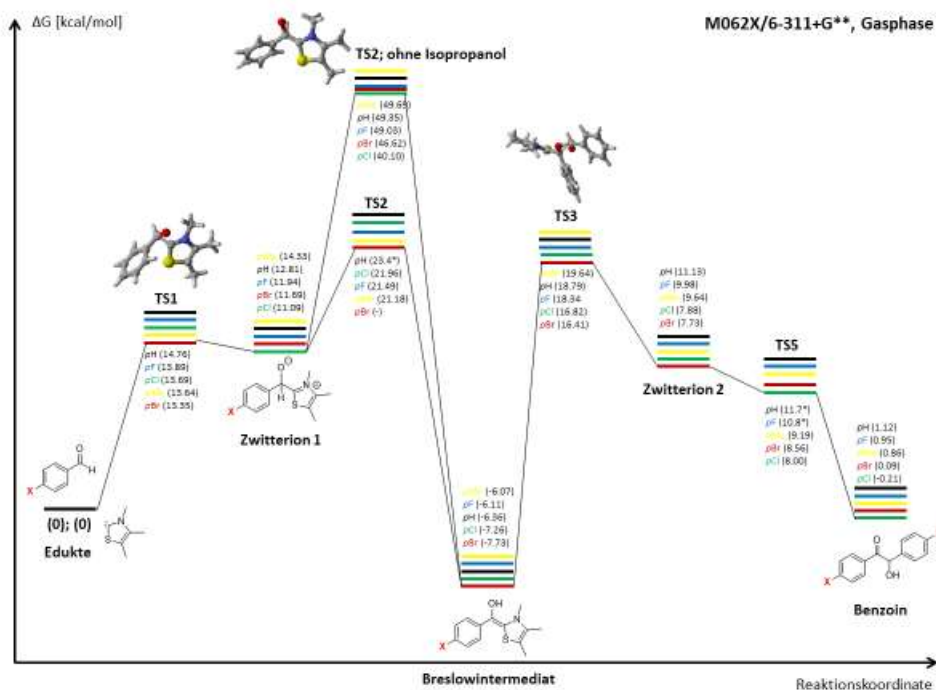


Abb. 239: Reaktionsdiagramm für alle berechneten *para*-substituierten Strukturen (*p*-H, *p*-Br, *p*-Cl, *p*-F, *p*-Me) in der Benzoinkondensation mit Katalysator **25**. Optimierungen und Frequenzanalysen der Strukturen wurden auf M062X/6-311+G** in der Gasphase durchgeführt. Es wurden die gerenderten Strukturen der Übergangszustände von *p*-H gezeigt.

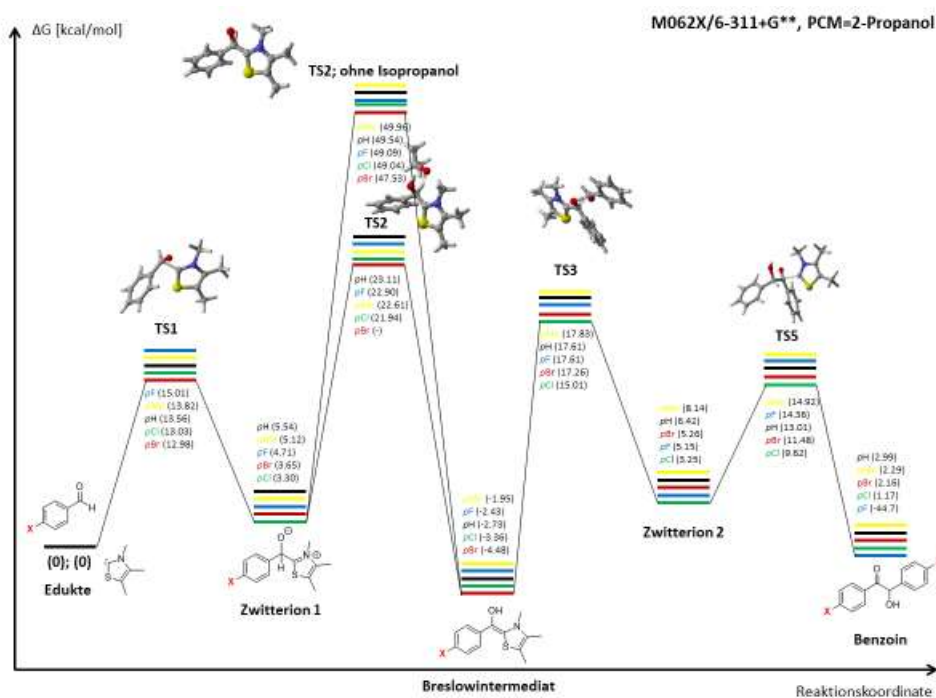


Abb. 240: Reaktionsdiagramm für alle berechneten *para*-substituierten Strukturen (*p*-H, *p*-Br, *p*-Cl, *p*-F, *p*-Me) in der Benzoinkondensation mit Katalysator **25**. Optimierungen und Frequenzanalysen der Strukturen wurden auf M062X/6-311+G**; PCM= 2-Propanol durchgeführt. Es wurden die gerenderten Strukturen der Übergangszustände von *p*-H gezeigt.

11.7.2: meta-Verbindungen

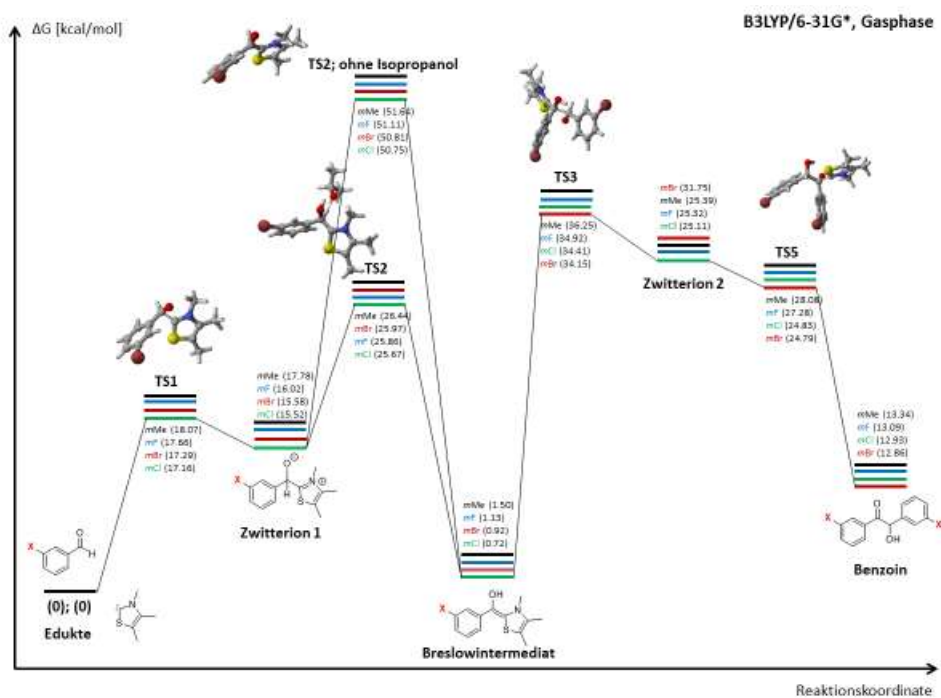


Abb. 241: Reaktionsdiagramm für alle berechneten *meta*-substituierten Strukturen (*m*-Br, *m*-Cl, *m*-F, *m*-Me) in der Benzoinkondensation mit Katalysator **25**. Optimierungen und Frequenzanalysen der Strukturen wurden auf B3LYP/6-31G* in der Gasphase durchgeführt. Es wurden die gerenderten Strukturen der Übergangszustände von *m*-Br gezeigt.

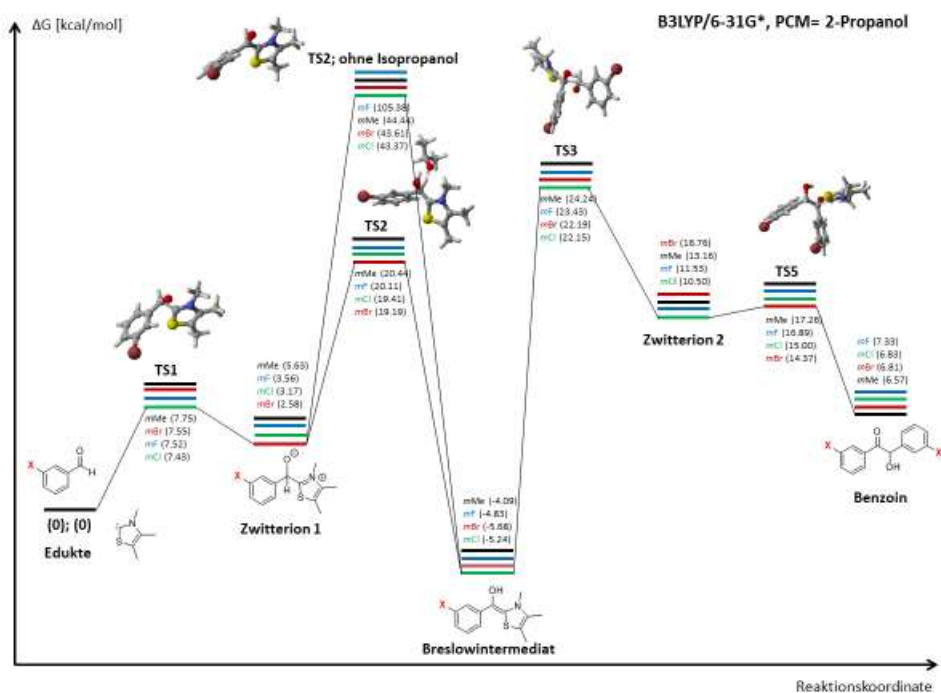


Abb. 242: Reaktionsdiagramm für alle berechneten *meta*-substituierten Strukturen (*m*-Br, *m*-Cl, *m*-F, *m*-Me) in der Benzoinkondensation mit Katalysator **25**. Optimierungen und Frequenzanalysen der Strukturen wurden auf B3LYP/6-31G*; PCM= 2-Propanol durchgeführt. Es wurden die gerenderten Strukturen der Übergangszustände von *m*-Br gezeigt.

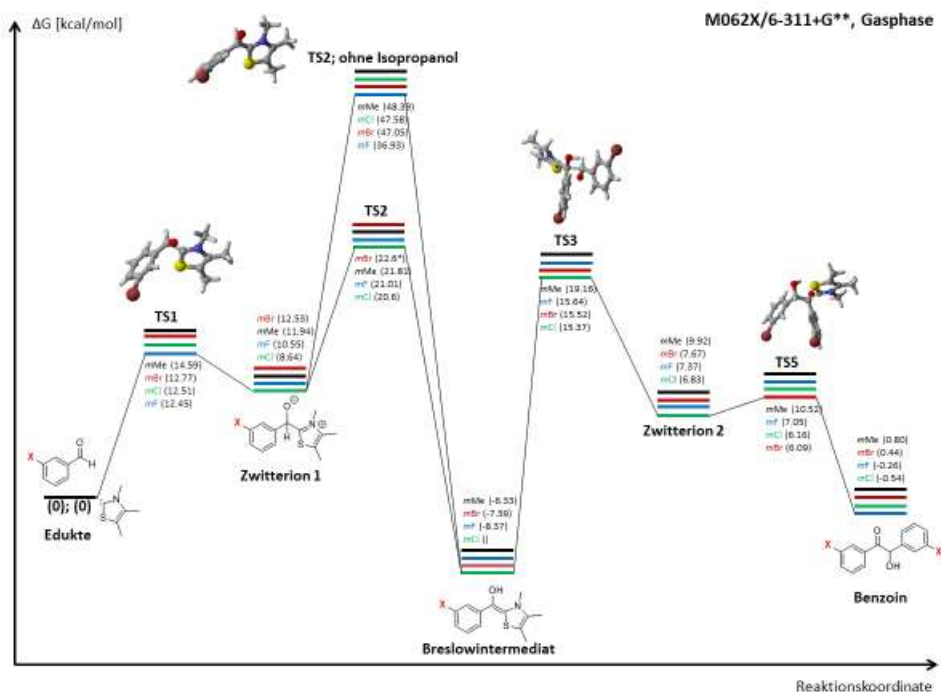


Abb. 243: Reaktionsdiagramm für alle berechneten *meta*-substituierten Strukturen (*m*-Br, *m*-Cl, *m*-F, *m*-Me) in der Benzoinkondensation mit Katalysator **25**. Optimierungen und Frequenzanalysen der Strukturen wurden auf M062X/6-311+G** in der Gasphase durchgeführt. Es wurden die gerenderten Strukturen der Übergangszustände von *m*-Br gezeigt.

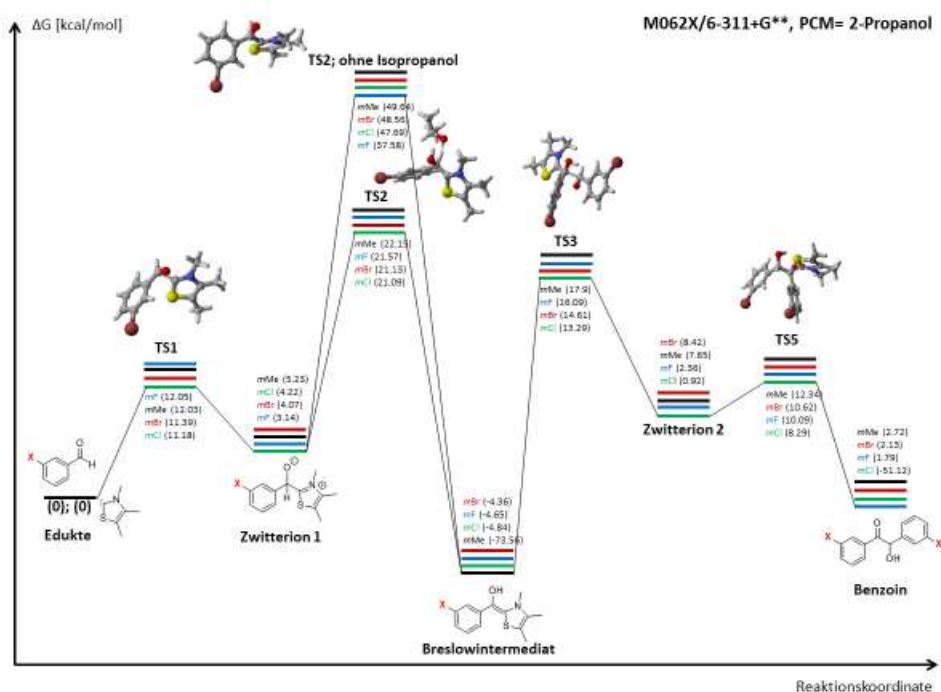


Abb. 244: Reaktionsdiagramm für alle berechneten *meta*-substituierten Strukturen (*m*-Br, *m*-Cl, *m*-F, *m*-Me) in der Benzoinkondensation mit Katalysator **25**. Optimierungen und Frequenzanalysen der Strukturen wurden auf M062X/6-311+G** (PCM= 2-Propanol) durchgeführt. Es wurden die gerenderten Strukturen der Übergangszustände von *m*-Br gezeigt.

11.7.3: *ortho*-Verbindungen

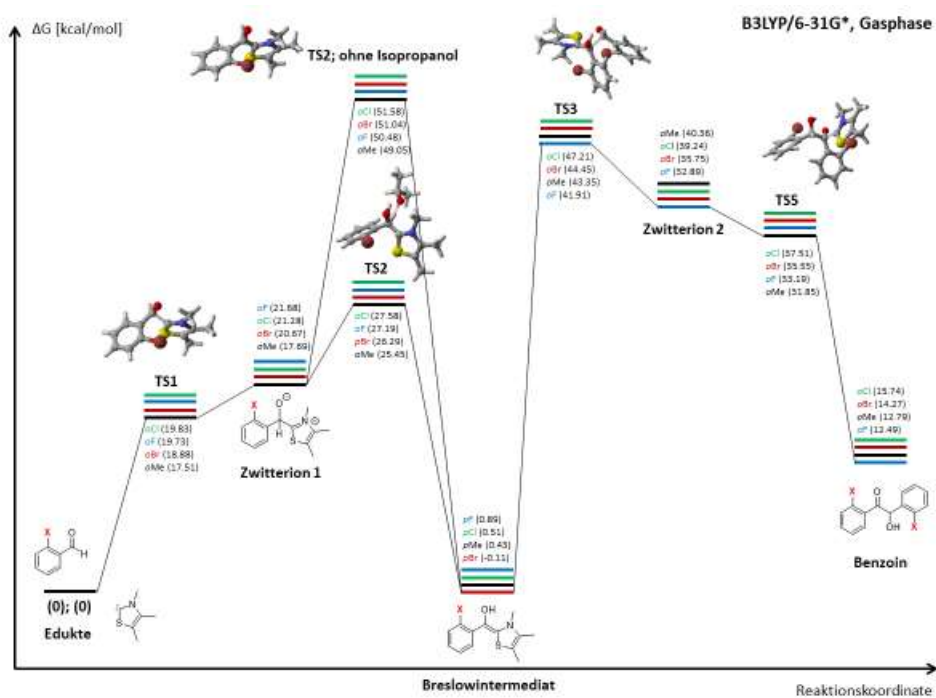


Abb. 245: Reaktionsdiagramm für alle berechneten *meta*-substituierten Strukturen (*o*-Br, *o*-Cl, *o*-F, *o*-Me) in der Benzoinkondensation mit Katalysator **25**. Optimierungen und Frequenzanalysen der Strukturen wurden auf B3LYP/6-31G* in der Gasphase durchgeführt. Es wurden die gerederten Strukturen der Übergangszustände von *o*-Br gezeigt.

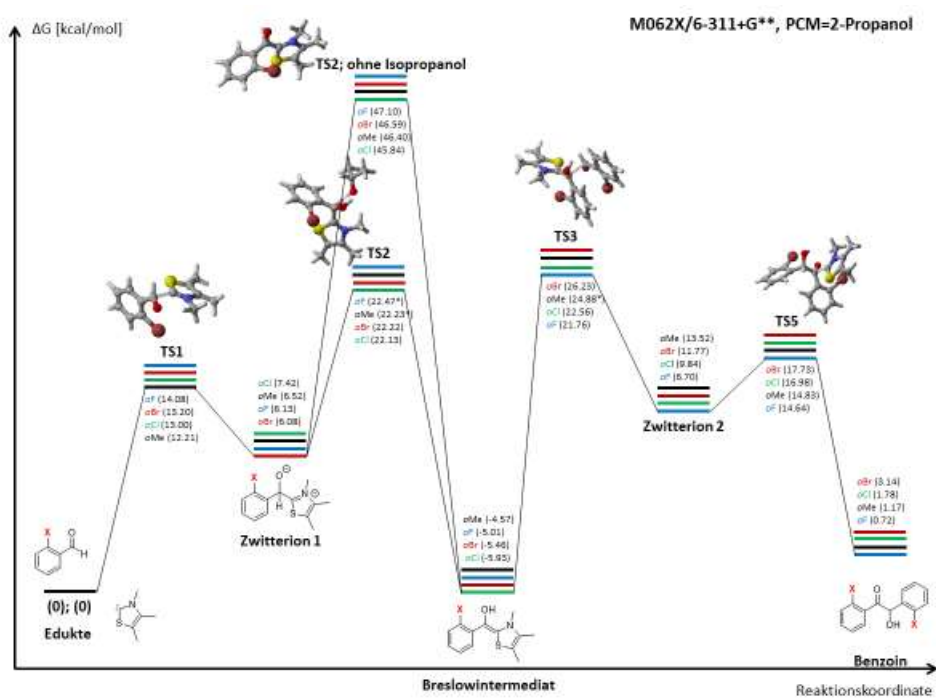


Abb. 246: Reaktionsdiagramm für alle berechneten *meta*-substituierten Strukturen (*o*-Br, *o*-Cl, *o*-F, *o*-Me) in der Benzoinkondensation mit Katalysator **25**. Optimierungen und Frequenzanalysen der Strukturen wurden auf M062X/6-311+G**; PCM= 2-Propanol durchgeführt. Es wurden die gerederten Strukturen der Übergangszustände von *o*-Br gezeigt.

11.8: xyz-Matrizen der optimierten Strukturen

Die xyz-Matrizen der optimierten Strukturen und die thermodynamischen Daten befinden sich auf einer CD-ROM, die dieser Arbeit separat beigelegt wurde.

12: Literatur

- [1] Newcomb, M.; Toy, P. H., *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 449–455.
- [2] Diplomarbeit, Stephanie-Michaela Ruser, Hamburg **2013**.
- [3] Paquette, L. A., *Handbook of Reagents for Organic Synthesis: Oxidizing and Reducing Reagents*, Burke, D. D.; Danhelser, R. L., Eds. John Wiley and Sons: New York, **1999**.
- [4] Fieser, L. F.; Fieser, M., *Reagents for Organic Synthesis* **1967**, 581–595.
- [5] Ding, R.; He, Y.; Wang, X.; Xu, J.; Chen, Y.; Feng, M.; Qi, C., *Molecules* **2011**, *16*, 5665–5673.
- [6] Armitage, A. D. M.; Wilson, C. L., *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81* (10), 2437–2440.
- [7] Murphy, J. A.; Commeureue, A. G. J.; Snaddon, T. N.; McGuire, M. T.; Khan, T. A.; Hisler, K.; Dewis, M. L.; Carling, R., *Org. Lett.* **2005**, *7*, 1427–1429.
- [8] Bartley, D. M.; Coward, J. K., *J. Org. Chem.* **2006**, *71* (1), 372–374.
- [9] Dondas H. A.; Grigg R.; Thibault S., *Tetrahedron* **2001**, *57*, 7035–7045.
- [10] Chapman, O. L.; Mattes, K. C.; Sheridan, R. S.; Klun, J. A., *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*:15, 4878–4884.
- [11] Ng, S. M.; Bader, S. J.; Snapper, M. L., *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 7315–7319.
- [12] Byrne, P. A.; Rajendran, K. V.; Muldoon, J.; Gilheany, D. G., *Convenient chromatography-free method for the purification of alkenes produced in the Wittig Reaction*, Springer **2012**, 105–112.
- [13] Callant, P.; Wilde, H. D.; Vandewalle, M., *Tetrahedron* **1981**, *37*, 2079.
- [14] Chapman, O. L.; Mattes, K. C.; Sheridan, R. S.; Klun, J. A., *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*:15, 4878–4884.
- [15] a) J.-B. Langlois; A. Alexakis, *Adv. Synth. Catal.* **2010**, *352*, 447–457. b) C. Djerassi, *Chem. Rev.* **1948**, *43*, 271.
- [15a] K. P. C. Vollhardt, N. E. Shore, *Organische Chemie*, 2. Auflage, VCH-Verlag, **1995**.
- [16] F. Wohler, J. Liebig, *Ann. Pharm.* **1832**, *3*, 249.
- [17] A. J. Lapworth, *J. Chem. Soc.*, 83, 995 (**1903**).
- [18] A. J. Lapworth, *ibid.*, 85, 1206 (**1904**).
- [19] Gröbel B.T; Seebach, D. *Synthesis* **1977**, *6*, 357–402.

-
- [20] a) R. Breslow, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 1762. b) R. Breslow, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 3719–3726.
- [21] Ukai, T.; Tanaka, S.; Dokawa, S. *J. Pharm.* **1943**, *63*, 269–300.
- [22] a) R. Breslow, R. Kim, *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 699–702; b) Y.-T. Chen, G. L. Barletta, K. Haghjoo, J. T. Cheng, F. Jordan, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 7714–7722; c) M. J. White, F. J. Leeper, *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 5124–5131.
- [23] W. Schrader, P. P. Handayani, C. Burstein, F. Glorius, *Chem. Commun.* **2007**, 716–718.
- [24] Y.-T. Chen, G. L. Barletta, K. Haghjoo, J. T. Cheng, F. Jordan, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 7714–7722
- [25] A. Berkessel, S. Elfert, K. Etzenbach-Elbers, J. H. Teles, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 7120–7124.
- [26] Berkessel, A.; Elfert, S.; Yatham, V. R.; Neudörfl, J.-M.; Schlörer, N. E.; Teles, J. H., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 12370–12374.
- [27] M. Paul, P. Sudaow, A. Wessels, N. E. Schlörer, J.-M. Neudörfl, A. Berkessel, *Angew. Chem Int. Ed.* **2018**, *57*, 8310–8315.
- [27a] S. Gehrke, O. Hollocki, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 16395–16398.
- [28] H. Stetter, M. Schreckenber, *Angew. Chem.* **1973**, *85*, 89. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1973**, *12*, 81. a) H. Stetter, H. Kuhlmann, *Chem. Ber.* **1976**, *109*, 2890–2896. b) H. Stetter, H. Kuhlmann, *Chem. Ber.* **1976**, *109*, 3426–3431.
- [28a] Stetter, H., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1976**, *Vol. 15, No. 11*, 639–647. a) H. Stetter, *Angew. Chem.* **1976**, *88*, 695–704. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1976**, *15*, 639–647.
- [29] Bayer Walter, *Lehrbuch der Organischen Chemie*, 21. völlig neu bearbeitete Auflage, S. Hirzel Verlag Stuttgart, **1988**.
- [30] Arduengo III, A. J.; Harlow, R. L.; Kline, M., *J. Am. Chem. Soc.*, *Vol. 113, No. 1*, **1991**, 361–363.
- [31] H.-W. Wanzlick, E. Schikora, Ein nucleophiles Carben, *Chem. Ber.*, **1961**, *94*, 2389–2393.
- [32] A. Igau, H. Grutzmacher, A. Baceiredo, G. Bertrand, Analogous α, α' -bis-carbenoid, triply bonded species: synthesis of a stable γ -phosphinocarbene- γ -phosphaacetylene, *J. Am. Chem. Soc.*, **1988**, *110*, 6463–6466.
- [33] Enders, D.; Niemeier, O.; Henseler, A., *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 5606–5655.
- [33a] D. W. C. MacMillan, The advent and development of organocatalysis, *Nature*, **2007**, *455*, 304–308.

-
- [34] Flanigani, D. M.; Romanov-Michailidis, F.; White, N. A.; Rovis, T., *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 9307–9387.
- [35] Enders, D.; Breuer, K.; Kallfass, U.; Balensiefer, T. *Synthesis* **2003**, *8*, 1292.
- [36] Jenny Phan, Bachelor-Arbeit, Universität Hamburg **2014**.
- [37] Chris Dechow. Bachelor-Arbeit, Universität Hamburg **2014**.
- [38] Alexander Buldakov, Bachelor-Arbeit, Universität Hamburg **2013**.
- [39] Jan-Marwin Wollschläger, Bachelor-Arbeit, Universität Hamburg **2014**.
- [40] Mieke Möller, Bachelor-Arbeit, Universität Hamburg **2014**.
- [41] J. Rehbein, S. M. Ruser, J. Phan, *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 6013–6018.
- [41a] J. Phan, S.-M. Ruser, K. Zeitler, J. Rehbein, *Eur. J. Org. Chem.* **2019**, 557–661.
- [42] Y. He and Y. Xue, *J. Phys. Chem. A*, **2011**, *115*, 1408.
- [43] G. Barletta, A. C. Chung, C. B. Rios, F. Jordan, and M. Schlegel, *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, *112*, 8144.
- [44] (a) E. Chabriere, X. Vernede, B. Guigliarelli, M. H. Charon, E. C. Hatchikian and J. C. Fontecilla-Camps, *Science*, **2001**, *294*, 2559. (b) S. O. Mansoorabadi, J. Seravalli, C. Furdui, V. Krymov, G. J. Gerfen, T. P. Begley, J. Melnick, S. W. Ragsdale, and G. H. Reed, *Biochemistry*, **2006**, *45*, 7122.
- [45] J. Guin, S. De Sarkar, S. Grimme, and A. Studer, *Angew. Chem.*, **2008**, *120*, 8855; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**, *47*, 8727.
- [46] (a) N. A. White and T. Rovis, *J. Am. Chem. Soc.*, **2014**, *136*, 14674. (b) Yuexia Zhang, Yu Du, Zhijian Huang, Jianfeng Xu, Xingxing Wu, Yuhuang Wang, Ming Wang, Song Yang, Richard D. Webster, and Yonggui Robin Chi *J. Am. Chem. Soc.*, **2015**, *137*, 2416.
- [47] Y. Du, Y. Wang, X. Li, Y. Shao, G. Li, R. D. Webster, and Y. R. Chi, *Org. Lett.*, **2014**, *16*, 5678.
- [48] A. I. Vovk, A. F. Babicheva, V. D. Pokhodenko, and A. A. Yasnikov, *Khimichni ta Biologichni Nauki*, **1977**, *10*, 907
- [49] a) Vovk, A. I.; Muraveva, I. V.; *From Zhurnal obshchei Khimii* **1990**, *60* (8), 1867-71. b) Vovk, A. I.; Babicheva, A. F.; Yasnikov, A. A.; *From Dopovidi Akademii Nauk Ukrainskoi RSR, Seriya B: Geologichni, Khimichni ta Biologichni Nauki* **1977**, *12*, 1089-93. c) Babicheva, A. F.; Vovk, A. I.; Yasnikov, A. A.; *From Ukrainskii Biokhimichnii Zhurnal (1946-1977)* **1977**, *49* (4), 48–52. d) Yasnikov, A. A.; Babicheva, A. F.; *From Ukrainskii Khimicheskii Zhurnal (Russian Edition)* **1974**, *40*

(1), 52–56. e) Babicheva, A. F.; Pokhodenko, V. D.; Yasnikov, A. A.; *From Ukrainskii Khimicheskii Zhurnal (Russian Edition)* **1973**, 93 (5), 472–476.

[50] (a) G. Barletta, A. C. Chung, C. B. Rios, F. Jordan, and M. Schlegel, *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, 112, 8144. (b) B. Maji and H. Mayr, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2012**, 51, 10408. (c) Vijay Nair, S. Bindu, V. Sreekumar, and Nigam P. Rath *Org. Lett.* **2003**, 5, 665.

[51] J. Guin, S. De Sarkar, S. Grimme, and A. Studer, *Angew. Chem.*, **2008**, 120, 8855; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**, 47, 8727.

[52] N. A. White and T. Rovis, *J. Am. Chem. Soc.*, **2014**, 136, 14674.

[53] Yuexia Zhang, Yu Du, Zhijian Huang, Jianfeng Xu, Xingxing Wu, Yuhuang Wang, Ming Wang, Song Yang, Richard D. Webster, and Yonggui Robin Chi *J. Am. Chem. Soc.*, **2015**, 137, 2416.

[54] S. Alwarsh, Y. Xu, S. Y. Qian, M. C. McIntosh, *Angew. Chemie Int. Ed.* **2015**, 55, 355–358.

[55] Der Katalysezyklus war am Beginn dieser Arbeit nur in dieser Form bekannt.

[56] Chen, Y.-T.; Jordan, F. J. *Org. Chem.* **1991**, 56, 5029. [Hauskat b] Kena Diba, A; Noll, C.; Richter, M.; Gieseler, M. I.; Kalesse, M. *Angew. Chem.* **2010**, 122, 8545; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 8367.

[57] Normand, A. T.; Hawkes, K. J.; Clement, N. D.; Cavell, K. J.; Yates, B. F., *Organometallics* **2007**, 26, 5352–5363

[58] Tromp, D. S.; Hauwert, P.; Elsevier, C. *J. Appl. Organometal. Chem.* **2012**, 26, 335.

[59] M. S. Kerr; J. Read de Alaniz; T. Rovis *J. Org. Chem.* **2005**, 70, 5725.

[60] Enders, D.; Breuer, K.; Kallfass, U.; Balensiefer, T. *Synthesis* **2003**, 8, 1292.

[61] a) P. Hohenberg and W. Kohn, “Inhomogeneous Electron Gas,” *Phys. Rev.*, 136, **1964**, B864-B71. b) W. Kohn and L. J. Sham, “Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects,” *Phys. Rev.*, 140, **1965**, A1133-A38. c) R. G. Parr and W. Yang, *Density-functional theory of atoms and molecules* (Oxford Univ. Press, Oxford, **1989**). d) *The Challenge of d and f Electrons*, Ed. D. R. Salahub and M. C. Zerner (ACS, Washington, D.C., **1989**).

[62] a) Lee, C. T.; Yang, W. T.; Parr, R. G. *Physical Review B*, **1998**, 37, 785–789. b) Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 5648–5652. c) Stephens, P. J.; Devlin, F. J.; Chabalowski, C. F.; Frisch, M. J. *J. Phys. Chem.* **1994**, 98, 11623–11627. d) Becke, A. D. *Phys. Rev. A*, **1988**, 383098–3100. e) Hehre, W. J.; Ditchfie, R.; Pople, J. A. *J. Chem. Phys.* **1972**, 56, 2257–2261. f) Harihara, P.; Pople, J. A. *Theor. Chim. Acta* **1973**, 28, 213–222.

[62a] K. I. Ramachandran, *Computational Chemistry and Molecular Modeling*, Springer, **2008**.

-
- [62b] A. L. Leach, *Molecular Modelling: Principles and Applications*, Prentice Hall, Harlow, **2001**.
- [62c] F. Jensen, *Introduction to Computational Chemistry*, John Wiley & Sons Ltd, Chichester, **2007**.
- [63] (a) A. D. McLean and G. S. Chandler *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 5639–5648. (b) R. Krishnan, J. S. Binkley, R. Seeger and J. A. Pople *J. Chem. Phys.*, **1980**, *72*, 650–654.
- [64] Cannizzaro, S., über den Benzoesäure entsprechenden Alkohol, *Justus Liebigs Annalen*, **1853**.
- [65] Peter Sykes: *Reaktionsmechanismen – eine Einführung*. 8. Auflage. VCH, Weinheim **1982**.
- [66] a) E. C. Ashby, D.T. Coleman III, and M. Gamasa, *Tetrahedron Lett.*, **1983**, *24*, 851. b) A. Fuentes and J. V. Sinisterra, *Tetrahedron Lett.*, **1986**, *27*, 2967. c) A. Fuentes, J. M. Marinas and J. V. Sinisterra, *Tetrahedron Lett.*, **1987**, *28*, 2947. (d) E. C. Ashby, D. Coleman, and M. Gamasa, *J. Org. Chem.*, **1987**, *52*, 4075.
- [67] A. R. Allouche, Gabedit - A graphical user interface for computational chemistry softwares, *J. Comp. Chem.*, 2011, **32**, 174–182.
- [68] WINSIM Version 0.98; *Magnetic Resonance* **1994**, *B*, *104*, 105.
- [69] Maji, B.; Mayr, H., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 10408–10412.
- [70] Barletta, G.; Chung, A. C.; Rios, C. B.; Jordan, F.; Schlegel, J. M., *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *Vol. 112*, *No. 22*, 8144–8149.
- [71] T. Koopman, *Physica*, Vol. 1, Issue 1-6, **1934**, 104–113.
- [72] Y. Takahata, D. P. Chong, *J. Braz. Chem. Soc.* **1999**, *Vol.10*, *No.5*, 354–358.
- [73] a) Y. Zhao, Y.; D. G. Truhlar, *Theor. Chem. Acc*, **2008**, *120*, 215–241. b) Zakrzewski, V. G.; Ortiz, J. V.; Nichols, J. A.; Heryadi, D.; Yeager, D. L.; Golab; J. T. *Int. J. Quant. Chem.*, **1996**, *60*, 29–36.
- [74] Tomasi, B. Mennucci and R. Cammi, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 2999–3094.
- [75] Zakrzewski, V. G.; Ortiz, J. V.; Nichols, J. A.; Heryadi, D.; Yeager, D. L.; Golab; J. T. *Int. J. Quant. Chem.*, **1996**, *60*, 29–36.
- [76] Capriati, V.; Florio, S.; Ingrosso, G.; Granito, C.; Troisi, L., *Eur. J. Org. Chem.* **2002**, 478–484.
- [77] Battino, R.; Rettich, T.R.; Tominaga, T. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, Vol. 12, No. 2, **1983**, 163–178.
- [78] J.-L. Clément; N. Ferré; D. Siri; H. Karouni; A. Rockenbauer; P. Tordo, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 1198–1203.
- [79] unveröffentlichte Ergebnisse aus dem AK Rehbein

[80] Scifinder

[81] Diplomarbeit, Stephanie-Michaela Ruser, Hamburg **2013**. Da in der Doktorarbeit an dem Thema aus der Diplomarbeit weitergearbeitet wurde, ähneln sich die Einleitungen und der Kenntnisstand. Bilder wurden aus der Diplomarbeit übernommen, ebenso wie Textpassagen.

[82] a) Pelzer, H.; Wigner, E. Z., *Phys. Chem. Abt. B.* **1932**, *15*, 445–471. b) Glasstone, S.; Laidler, K. J.; Eyring, H., *Theory of Rate Processes*, Mc Grow-Hill, New York, **1940**.

[83] a) Rice, O. K.; Ramsperger, H. C., *J. Am. Chem. Soc.* **1927**, *49*, 1617–1629. b) Rice, O. K.; Ramsperger, H. C., *J. Am. Chem. Soc.* **1928**, *50*, 617–620. c) Kassel, L. S., *J. Phys. Chem.* **1928**, *32*, 225–242. d) Kassel, L. S., *J. Phys. Chem.* **1928**, *32*, 1065–1079. e) Marcus, R. A.; Rice, O. K., *J. Phys. Colloid Chem.* **1951**, *55*, 894–907. f) Marcus, R. A., *J. Chem. Phys.* **1952**, *20*, 352–368.

[84] a) Rehbein, J.; Carpenter, B. K., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *30*, 20906–20922. b) Yamataka, H., *Advances in Phys. Org. Chem.* **2010**, *44*, 173–222. c) Ess, D. H.; Wheeler, S. E.; Iafe, R. G.; Xu, L.; Celebi-Ölcüm, N.; Houk, K. N., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 7592–7601. d) Carpenter, B. K., *J. Phys. Org. Chem.* **2003**, *16*, 858–868. e) Carpenter, B. K., *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 3340–3350.

[85] Carpenter, B. K., *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 3340–3350.

[86] Forschungsvorhaben Julia Rehbein, **2012**.

[87] Carpenter, B. K., [dxdoi.org/10.1021/cr300511u](https://doi.org/10.1021/cr300511u)/*Chem. Rew.* **2012**.

[88] Brown, H. C.; Zweifel, G., *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 4708–4712.

[89] a) Dewar, M. J. S.; McKee, M. L., *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 1075–1082. b) Graham, G. D.; Freilich, S. C.; Lipscomb, W. N., *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 2546–2552. c) Wang, X.; Li, Y.; Wu, Y.-D.; Paddon-Row, M. N.; Rondan, N. G.; Houk, K. N., *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 2601–2609.

[90] a) Oyola, Y.; Singleton, D. A., *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 3130–3131. b) Bailey, J. O.; Singleton, D. A., *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 15710–15723.

[90a] L. M. M. Quijano, D. A. Singleton, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 13824–13817.

[90b] a) C. Vavilala, J. W. Bats, M. Schmittel, *Synthesis* **2010**, *No 3*, 2213–2222. b) M. Schmittel, C. Vavilala, M. E. Cinar, *J. Phys. Org. Chem.* **2012**, *25*, 182–197. c) D. Samanta, M. E. Cinar, K. Das, M. Schmittel, *J. Org. Chem.* **2013**, *78*, 1451–1462. d) M. Scmittel, C. Vavilala, R. Jaquet, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 6911–6914.

[90c] L. Törk, G. J.-Osés, C. Doubleday, F. Liu, K. N. Houk, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *137*, 4749–4758.

-
- [91] a) Carpenter, B. K., *Acc. Chem. Res.* **1992**, *25*, 520. b) Carpenter, B. K., *In Reactive Intermediate Chemistry*; Moss, R. A., Platz, M. S., Jones, M., Jr., Eds.; Wiley: New York, **2004**; S. 925. c) Carpenter, B. K., *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2005**, *56*, 57. d) Carpenter, B. K., *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 7265.
- [91a] a) Carpenter, B. K., *Angew. Chem., Int. Ed.* **1998**, *37*, 3341. b) Carpenter, B. K., *J. Phys. Org. Chem.* **2003**, *16*, 858. c) Reyes, M. B.; Carpenter, B. K., *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 1641. d) Reyes, M. B.; Carpenter, B. K., *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 10163.
- [92] Rehbein, J.; Wulff, B., *Tetrahedron Letters*, **2015**, *56*, 6931–6943.
- [93] Carpenter, B. K., *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 7265.
- [94] Nummela, J. A.; Carpenter, B. K., *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 8512–8513. [94a] McLafferty, F. W.; McAdoo, D. J.; Smith, J. S.; Kornfeld, R., *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 3720. [94b] McAdoo, D. J.; McLafferty, F. W.; Smith, J. S., *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 6343. [94c] a) Turecek, F.; McLafferty, F. W., *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 2525. B) Turecek, F.; Hanus, V., *Org. Mass Spectrom.* **1984**, *19*, 631.
- [95] D. Voet, J. G. Voet, C. W. Pratt, *Lehrbuch der Biochemie*, WILEY-VCH-Verlag, Weinheim, **2002**.
- [96] a) Groves, J. T.; McClusky, G. A., *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 859–861. b) Groves, J. T.; McClusky, G. A.; White, R. E.; Coon, M. J., *Biochem. Biophys. Res. Commun.* **1978**, *81*, 154–160. c) Groves, J. T.; Subramanian, D. K., *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 2177–2181.
- [97] a) Griller, D.; Ingold, K. U., *Acc. Chem. Res.* **1980**, *13*, 317–323. b) Johnson, C. C.; Lippard, S. J.; Liu, K. E.; Newcomb, M. J., *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 939–947.
- [98] D. Griller, K. U. Ingold, *Acc. Chem. Res.* **1980**, *13*, 317–323.
- [99] M. Newcomb, *Tetrahedron* **1993**, *49*, 1151–1176.
- [100] Y. Fu, R.-Q. Li, L. Liu, Q.-X. Guo, *Res. Chem. Intermed.* **2004**, *30*, 279–286.
- [101] Ortiz de Montellano, P. R.; Steans, R. A., *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 3410–3420.
- [102] Martin-Esker, A.-A.; Johnson, C. C.; Horner, J. H.; Newcomb, M., *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 9174–9181.
- [103] Larry Goldman, *PhD Thesis*, “Critical Tests in the Theory and Application of Nonstatistical Dynamics”, Cardiff University **2010**.
- [104] Ortiz de Montellano, P. R., *Cytochrome P450: Structure, Mechanism and Biochemistry*, 2nd ed; Plenum: New York **1995**. Newcomb, M.; Toy, P. H., *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 449–455.

-
- [105] Zeng, W; Ballard, T. E.; Tkachenko, A. G.; Burns, V. A.; Feldheim, D. L.; Melander, C., *Bioorg. and Med. Chem. Lett.* **2006**, *16*, 5148–5151.
- [106] Grasse, P. B.; Brauer, B.-E.; Zupancic, J. J.; Kaufmann, K. J.; Schuster, G. B., *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 6833–6845.
- [107] Paquette, L. A., *Handbook of Reagents for Organic Synthesis: Oxidizing and Reducing Reagents*, Burke, D. D.; Danhelser, R. L., Eds. John Wiley and Sons: New York, **1999**.
- [108] Ramirez, F.; Levy, S., *Org. and Biolog. Chem.* **1957**, *79*, 67–69.
- [108a] Bunnage, M. E.; Davies, S. G.; Parkin, R. M.; Roberts, P. M.; Smith, A. D.; Withey, J. M., *Org. Biomol. Chem.* **2004**, *2*, 3337–3354.
- [109] a) J.-B. Langlois; A. Alexakis, *Adv. Synth. Catal.* **2010**, *352*, 447–457. b) C. Djerassi, *Chem. Rev.* **1948**, *43*, 271.
- [109a] Abdel-Moety, E. M.; Mangold, H. K., *Chemistry and Physics of Lipids*, **1980**, *26*, 279–283.
- [110] Neises, B.; Steglich, W., *Angew. Chem.* **1978**, *90*, 556–557.
- [111] H. E. Gottlieb, V. Kotlyar, A. Nudelman, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 7512–7515.
- [112] a) S. H. Kim; M. A. Worsley; C. A. Valdez; S. J. Shin; C. Dawedeit; T. Braun; T. F. Baumann; S. A. Letts; S. O. Kucheyev; K. J. J. Wu; J. Biener; J. H. Satcher Jr.; A. V. Hamza, *RSC Adv.* **2012**, *2*, 8672–8680. b) J. Gajewski; J. L. Jimenez, *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 108, No. 3, **1986**, 468–474.
- [113] Csv2epr geschrieben von Harold Toms & Ray Burton Smith download von <http://epr.sbcs.qmul.ac.uk/node/8>.
- [114] OriginPro 9.0.0G, 64-bit.
- [115] M. Candida; B. L. Shohoji, *Tetrahedron Lett.* **1995**, Vol. 36, No. 34, 6167–6170.
- [116] CYLview, 1.0b; Legault, C. Y., Université de Sherbrooke, 2009 (<http://www.cylview.org>).
- [116a] White, M. J.; Leeper, F. J., *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 5124–5131.
- [117] R.A. Marcus, *Reviews of Modern Physics* **1993**, Vol. 65, No.3, 599–610.
- [118] a) C. Y. Lin, M. L. Coote, A. Gennaro, K. Matyjaszewski, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**, 12762–12774. b) G. O. Jones, P. Liu, K. N. Houk, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, **132**, 6205–6213.
- [119] Gaussian 09, Gaussian Inc., Wallingford CT, **2009**. Gaussian 09, Revision D.01, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A. Marenich, J. Bloino, B. G. Janesko, R. Gomperts, B.

Mennucci, H. P. Hratchian, J. V. Ortiz, A. F. Izmaylov, J. L. Sonnenberg, D. Williams-Young, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V. G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J. M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J. B. Foresman, and D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2016**.

[120] www.seilnacht.com/Chemie/ghspikto.htm, Stand: **19.04.2017**.











[121] www.merckmillipore.de, Stand: **19.04.2017**.












[122] www.carlroth.com, Stand: **19.04.2017**.




















[123] www.sigmaaldrich.com, Stand: **19.04.2017**.

13: Sicherheit und Entsorgung



























Tabelle 139: Sicherheit und Entsorgung der verwendeten Chemikalien^{[120][121][122][123]}:




















Substanz	Gefahren- symbole [□]	H-Sätze	P-Sätze	Entsorgung ^[123]
Acetaldehyd		H224, H319, H335, H351	P210, P261, P281, P305+P351+P338	I
Aceton		H225, H319- EUH066, H336	P210, P305+P351+P338, P403+P233	I
Acetonitril		H225, H302+H312+H332, H319	P210, P280, P305+P351+P338, P403+P235	I
Ameisensäure		H226, H302, H314, H331, EUH071	P210, P280, P301+P330+P331, P304+P340, P305+P351+P338, P308+P310	I
Ammoniumchlorid		H302, H319	P305+P351+P338	III
Anilin		H301+H311+H331, H317, H318, H341, H351, H372, H400	P273, P280, P302+P352, P304+P340, P305+P351+P338, P308+P310	I
2,2'-Azobis-(2- methylpropionitril) (AIBN)		H242, H302+H332, H412	P273	I
Benzaldehyd		H302+H312, H315	P280, P301+P312+P330	I
Benzaldehyd- <i>d</i>		H302, H312, H315, H317, H334	P261, P280, P342+P311	I
Benzoin	-	-	-	I
Benzoinmethylether		H301	P301+P310	I

Benzol- <i>d</i> ₆		H225, H304, H315, H319, H340, H350, H372, H412	P201, P210, P280, P308+P313, P370+P378, P403+P235	I
Benzoylchlorid		H302+H312+H332, H314, H317	P280, P305+P351+P338, P310	II
<i>n</i> -Butyllithium		H225, H250, H260, H304, H314, H336, H361f, H373, H411, EUH014	P210, P223, P273, P280, P309+P310, P301+P330+P331, P305+P351+P338, P370+P378, P422	I
<i>m</i> -Brombenzaldehyd		H302, H315, H319, H335	P261, P305+P351+P338	II
<i>o</i> -Brombenzaldehyd		H314, H319, H335	P261, P305+P351+P338	II
<i>p</i> -Brombenzaldehyd		H302, H315, H317, H319, H335	P280, P301+P312+P330, P304+P340+P312, P305+P351+P338, P333+P313, P337+P313	II
2-(2-Bromoethyl)-1,3-dioxalan		H301, H315, H319, H335	P261, P301+P310, P305+P351+P338	II
<i>N</i> -Bromsuccinimid		H302, H314	P280, P305+P351+P338, P310	II
Carbondisulfid		H225, H315, H319, H361fd, H372	P210, P281, P305+P351+P338, P314	I
<i>1,1'</i> -Carbonyldiimidazol		H302, H314	P280, P305+P351+P338, P310	I
Cer(III)chlorid		H314	P260, P280, P303+P361+P353,	IV













			P304+P340+P310, P305+P351+P338	
Cer(III)chlorid Heptahydrat		H314	P260, P280, P303+P361+P353, P304+P340+P310, P305+P351+P338	IV
<i>m</i> -Chlorbenzaldehyd		H315, H319, H335	P261, P305+P351+P338	II
<i>o</i> -Chlorbenzaldehyd		H314	P280, P305+P351+P338, P310	II
<i>p</i> -Chlorbenzaldehyd		H302, H314, H319, H335	P261, P305+P351+P338	II
Chloroform	 	H302, H315, H319, H331, H336, H351, H361d, H372	P261, P281, P305+P351+P338, P311	II
Chloroform- <i>d</i>	 	H302, H315, H319, H331, H351, H361d, H372	P260, P280, P301+P312+P330, P304+P340+P311, P305+P351+P338, P403+P233	II
Cyclohexan	   	H225, H304, H315, H336, H410	P210, P261, P273, P301+P310, P331, P501	I
Cyclohexen	  	H225, H302, H304, H311	P210, P280, P301+P310, P312, P331	I
Cyclopenten	  	H225, H302+H312, H304, H315, H319, H335	P210, P261, P280, P301+P310, P305+P351+P338, P331	I
Cyclopentenon		H226	-	I
Cyclopentenylacetat	-	H315, H319, H335	P261, P305+P351+P338	I











1,8-Diazabicyclo(5.4.0)undec-7-en		H290, H301, H314, H412	P273, P280, P301+P310, P305+P351+P338, P310	I
<i>o</i> -Dichlorbenzol		H302+H332, H315, H317, H319, H335, H410	P261, P280, P301+P312+P330, P305+P351+P338	II
Dichlormethan		H315, H319, H335, H336, H351, H373	P260, P280, P305+P351+P338	II
<i>N,N'</i> -Dicyclohexylcarbodiimid		H302, H311, H317, H318	P280, P305+P351+P338, P312	II
Diethylether		H224-EUH019, H302, H336, EUH066	P210, P243, P301+P312, P303+P361+P353, P304+P340, P403+P233	I
4-(Dimethylamino)-pyridin		H301, H310, H315, H319, H335	P261, P280, P301+P310, P302+P350, P305+P351+P338, P310	I
<i>N,N</i> -Dimethylformamid		H226, H312+H332, H319, H360D	P201, P280, P305+P351+P338, P308+P313	I
<i>N,O</i> -Dimethylhydroxylamin-Hydrochlorid		H315, H319	P305+P351+P338	I
5,5-Dimethyl-1-pyrrolin <i>N</i> -Oxid (DMPO)	-	-	-	I
Dimethylsulfoxid	-	-	-	I
4,5-Dimethylthiazol		H226, H302	P210, P280, P240, P303+P361+P353, P403+P235, P501	I
Essigsäure 60%		H290, H314	P260, P280, P303+P361+P353, P301+P330+P331,	IV

			P305+P351+P338, P310	
Essigsäureanhydrid	  	H226, H302, H314, H330	P210, P280, P301+P330+P331, P304+P340, P305+P351+P338, P308+P310	I
Ethanol		H225	P210, P233	I
Ethylacetat	 	H225, H319+EUH066, H336	P210, P243, P305+P351+P338	I
Ferrocen	   	H228, H302+H332, H361, H373, H410	P210, P260, P280, P301+P312+P330, P370+P378	IV
<i>m</i> -Fluorbenzaldehyd	 	H226, H315, H319, H335	P261, P305+P351+P338	II
<i>o</i> -Fluorbenzaldehyd	 	H226, H315, H319, H335	P261, P305+P351+P338	II
<i>p</i> -Fluorbenzaldehyd	 	H226, H315, H319, H335	P261, P305+P351+P338	II
Isopropanol	 	H225, H319, H336	P210, P261, P305+P351+P338	I
Isopropanol- <i>d</i> 8	 	H225, H319, H336	P210, P261, P305+P351+P338	I
Kaliumcarbonat		H302, H315, H319, H335	P261, P305+P351+P338	I
Kaliumhydroxid	-	H290, H302, H314	P280, P301+P330+P331, P305+P351+P338, P309+P311	III
Kaliumpermanganat	  	H272, H302, H410	P220, P273, P501	VII
Kalium- <i>tert</i> -Butoxid	 	H228, H260, H314, EUH014	P210, P231+P232, P280,	I

			P305+P351+P338, P370+P378, P402+P404	
Kieselgel	-	-	-	IV
Lithiumaluminiumhydrid	 	H260, H314	P223, P231+P232, P280, P305+P351+P338, P370+P378, P422	VI
Lithiumbromid		H302	-	II
2,6-Lutidin	 	H226, H302, H315, H319	P210, P301+P312+P330, P305+P351+P338, P370+P378	I
Magnesiumsulfat	-	-	-	V
Methanol	  	H225, H301+H311+H331, H370	P210, P280, P233, P302+P352, P309, P310	I
<i>m</i> -Methoxybenzaldehyd	-	-	-	I
<i>o</i> -Methoxybenzaldehyd	-	-	-	I
<i>p</i> -Methoxybenzaldehyd	-	-	-	I
<i>m</i> -Methylbenzaldehyd	-	-	-	I
<i>o</i> -Methylbenzaldehyd	 	H302, H315, H318, H335	P261, P280, P305+P351+P338	I
<i>p</i> -Methylbenzaldehyd		H302, H315, H319	P301+P312+P330, P305+P351+P338	I
Methyliodid	 	H301+H331, H312, H315, H335, H351	P281, P302+P352, P304+P340, P309+P310	I
Methylvinylketon	   	H225, H300+H310+H330, H314, H317, H410	P210, P260, P264, P273, P280, P284	I
Natrium	 	H260, H314	P223, P231+P232, P280, P305+P351+P338, P370+P378, P422	VI

Natriumborhydrid		H260, H301+H311, H314	P280, P301+P330+P331, P302+P352, P305+P351+P338, P309+P310, P402+P404	VI
NaCl	-	-	-	I
Natriumhydrid		H260	P223, P231+P232, P370+P378, P422	VI
Natriumhydrogencarbonat	-	-	-	III
Natriumiodid	-	-	-	II
Natriummethanolat		H251, H314, EUH014	P280, P301+P330+P331, P305+P351+P338, P309+P310	I
Natriumsulfat	-	-	-	V
<i>m</i> -Nitrobenzaldehyd		H315, H319, H335	P261, P305+P351+P338	I
<i>o</i> -Nitrobenzaldehyd		H302, H315, H319, H335	P261, P305+P351+P338	I
<i>p</i> -Nitrobenzaldehyd		H317, H319	P280, P305+P351+P338	I
Octamethylcyclotetrasiloxan		H226, H361f, H413	P210, P273, P308+P313	I
Petrolether		H225, H315, H336, H304, H411	P210, P240, P273, P301+P310, P331, P403+P235	I
Phenylhydrazin		H301, H311, H315, H317, H319, H331, H341, H350, H372, H400	P201, P261, P273, P280, P301+P310, P305+P351+P338	I
Phosphortribromid		H314, H335, EUH014	P280, P301+P330+P331, P305+P351+P338, P309+P310	II

Propionaldehyd		H225, H302+H332, H315	P210, P280, P305+P351+P338	I
2-Pyrrolidinon		H319	P305+P351+P338	I
Salzsäure 10%		H290, H315, H319, H335	P305+P351+P338, P301+P330+P331, P314	IV
Salzsäure 37%		H290, H314, H335	P280, P301+P330+P331, P305+P351+P338, P308+P310	IV
Silber(I)Oxid		H272, H314, EUH044	P210, P301+P330+P331, P305+P351+P338, P308+P310	IV
TEMPO		H314	P280, P305+P351+P338, P310	I
Tetrahydrofuran		H225, H319, H335, H351, EUH019	P210, P261, P281, P305+P351+P338	I
Thionylchlorid		H302, H314, H331, EUH014, EUH029	P260, P280, P303+P361+P353, P304+P340+P310, P305+P351+P338, P403+P233	II
Toluol		H225, H304, H315, H336, H361d, H373	P210, P261, P281, P301+P310, P331	I
<i>p</i> -Toluolsulfonsäurechlorid		H315, H318	P280, P305+P351+P338	II
Triethylamin		H225, H302, H312, H314, H332	P210, P280, P305+P351+P338, P310	I
Triethylorthoformat		H226	P210, P403+P235	I

Triethylsilylchlorid		H226, H314, H335	P210, P280, P301+P330+P331, P304+P340	II
Trifluoressigsäure		H314, H332, H412	P273, P280, P301+P330+P331, P305+P351+P338, P308+P310	II
TIPS-Triflat		H314	P280, P305+P351+P338, P310	I
Trimethylorthoformat		H225, H319	P210, P305+P351+P338	I
Trimethyloxonium Tetrafluoroborat		H314, EUH014	P280, P305+P351+P338, P310	II
(Trimethylsilyl)diazomethan- Lsg. in Hexan		H225, H304, H315, H330, H336, H350, H361f, H370, H373, H411	P201, P210, P280, P308+P311, P370+P378, P403+P235	I
Trimethylsilylchlorid		H225, H301+H331, H312, H314, EUH014, EUH071	P210, P261, P280, P301+P310, P305+P351+P338, P310	II
Triphenylphosphin		H302, H317, H373, H413	P280	I
Vanillin		H319	P305+P351+P338	I
Zinkbromid		H314, H410	P280, P273, P303+P361+P353, P301+P330+P331, P305+P351+P338, P310	II

I Sammelbehälter für halogenfreie Lösungsmittel

II Sammelbehälter für halogenhaltige Lösungsmittel

III Sammelbehälter für anorganische Basen

IV Sammelbehälter für anorganische Säuren

V Sammelbehälter für Feststoffe und Aufsaugmaterialien

VI Mit Ethanol und Wasser versetzen, dann in I

VII Mit Schwefelsäure ansäuern, dann mit bis zur Entfärbung mit Natriumthiosulfatlösung versetzen, dann zum Sieden erhitzen, dann in I

14: Danksagung

Zuallererst möchte ich mich ganz herzlich bei Frau Prof. Dr. Julia Rehbein bedanken, dass sie mir die Möglichkeit gegeben hat in ihrem Arbeitskreis, diese Dissertation anzufertigen. Es hat mir große Freude bereitet an diesem Thema zu arbeiten und auch in ihrem Arbeitskreis zu sein.

Ich möchte mich auch bei Prof. Dr. Ralph Holl bedanken, dass er sich dazu bereiterklärt hat das Zweitgutachten dieser Arbeit zu übernehmen.

Ein großer Dank geht auch an Frau Gaby Eggers, die viele ESR-Proben für mich gemessen hat.

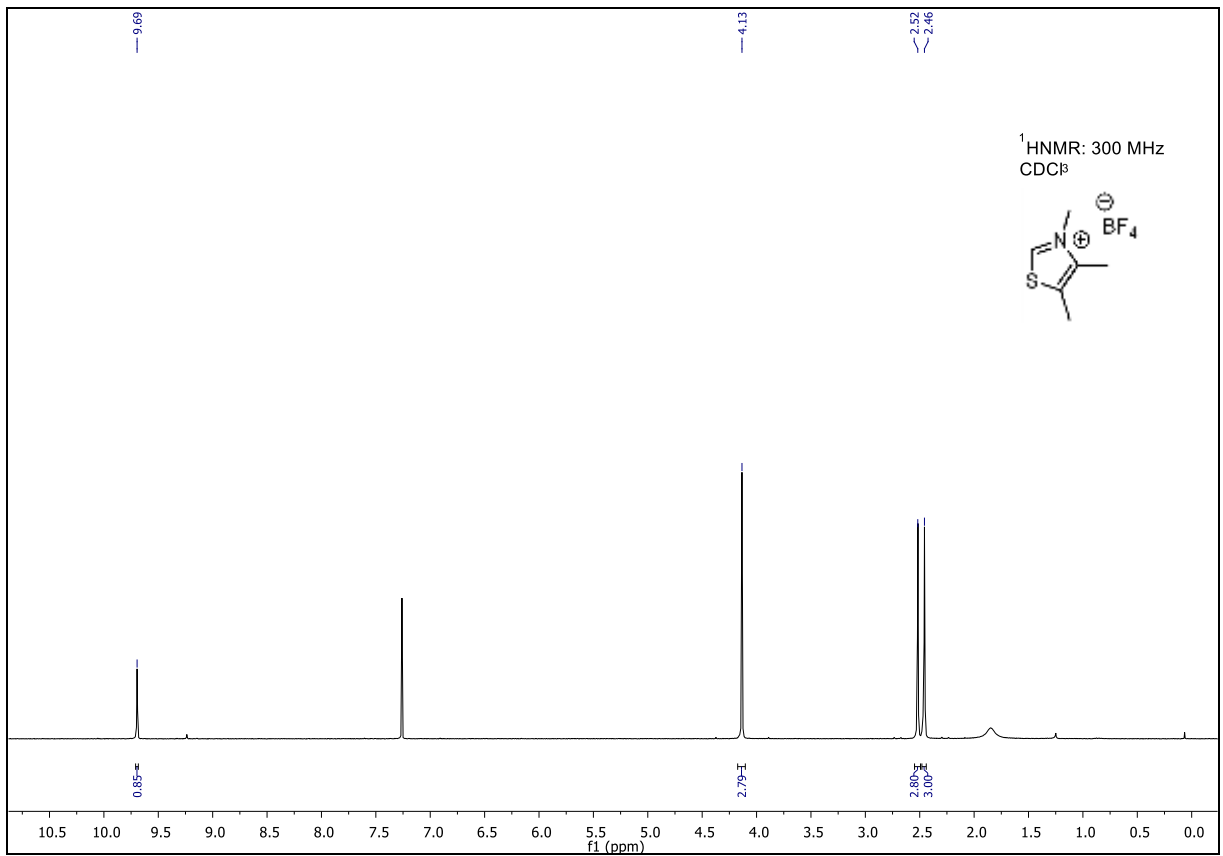
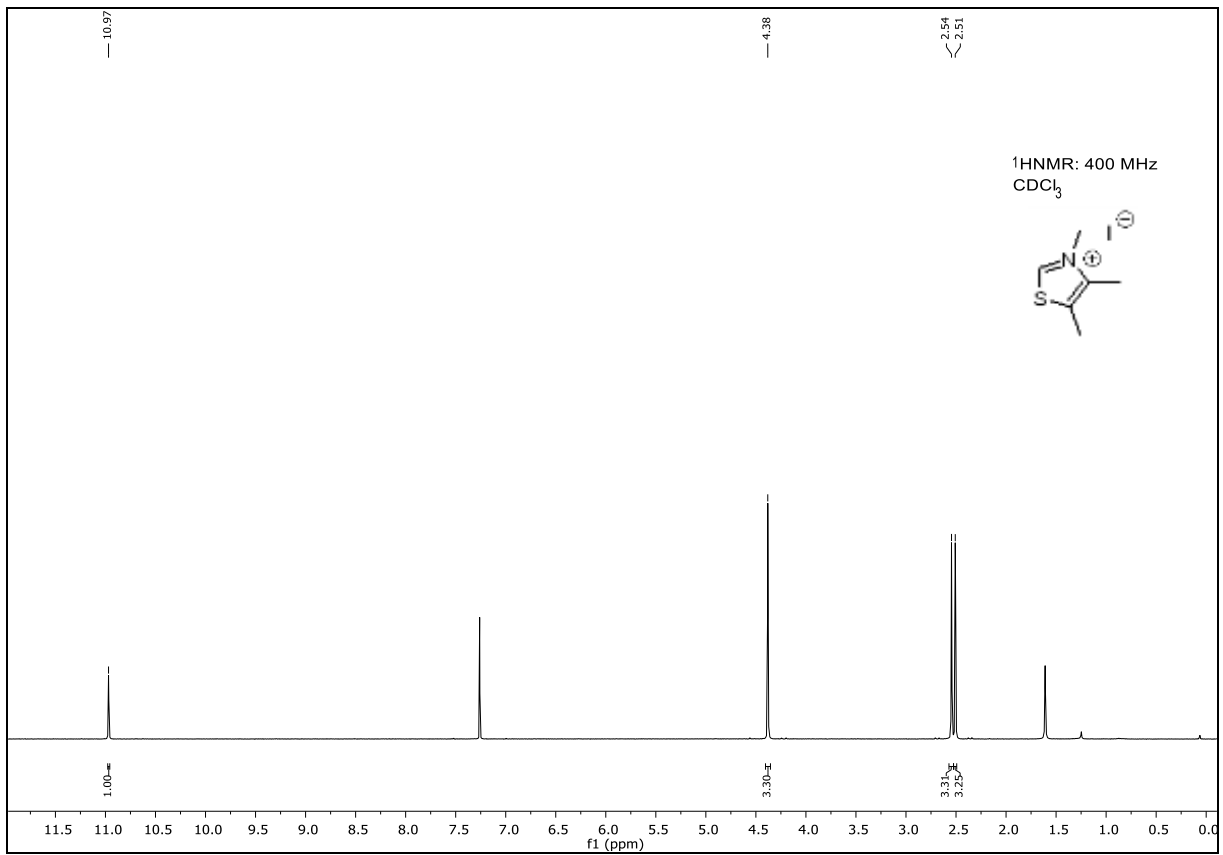
Dann möchte ich mich vorallem bei den Mitgliedern des Arbeitskreises Rehbein bedanken. Bei den aktuellen Mitgliedern Basti, Jenny, Simon, Daniel und Patrick und bei den vielen Masteranden und Bacheloranden wie z. B. Alex Bu., Daniel S., Joel, Alex B. und Chris. Und hier vorallem bei Basti, Jenny, Simon und Daniel. Ihr seid die Besten!!! Man kann sich keine besseren Freunde/Kollegen im Labor und auch sonst so wünschen. (Simon du weißt warum ich Kollege geschrieben habe 😊).

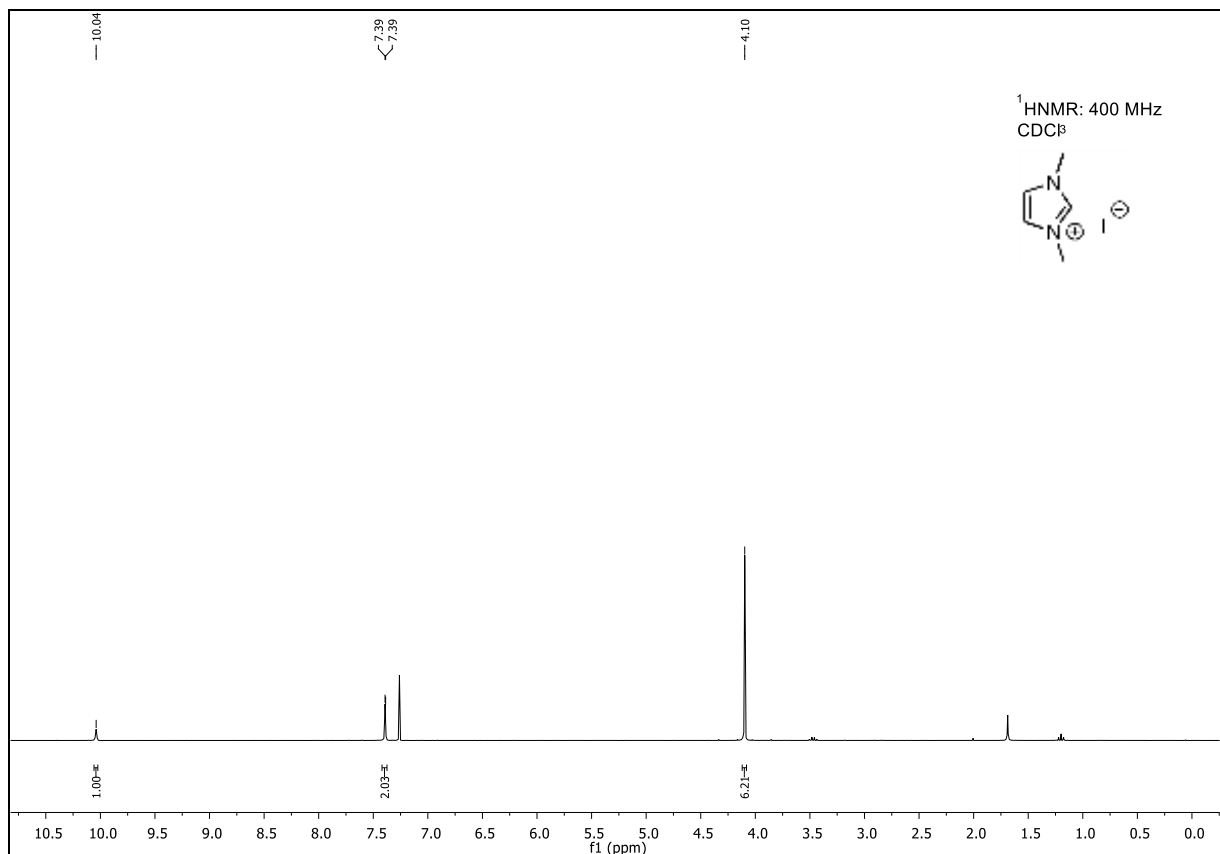
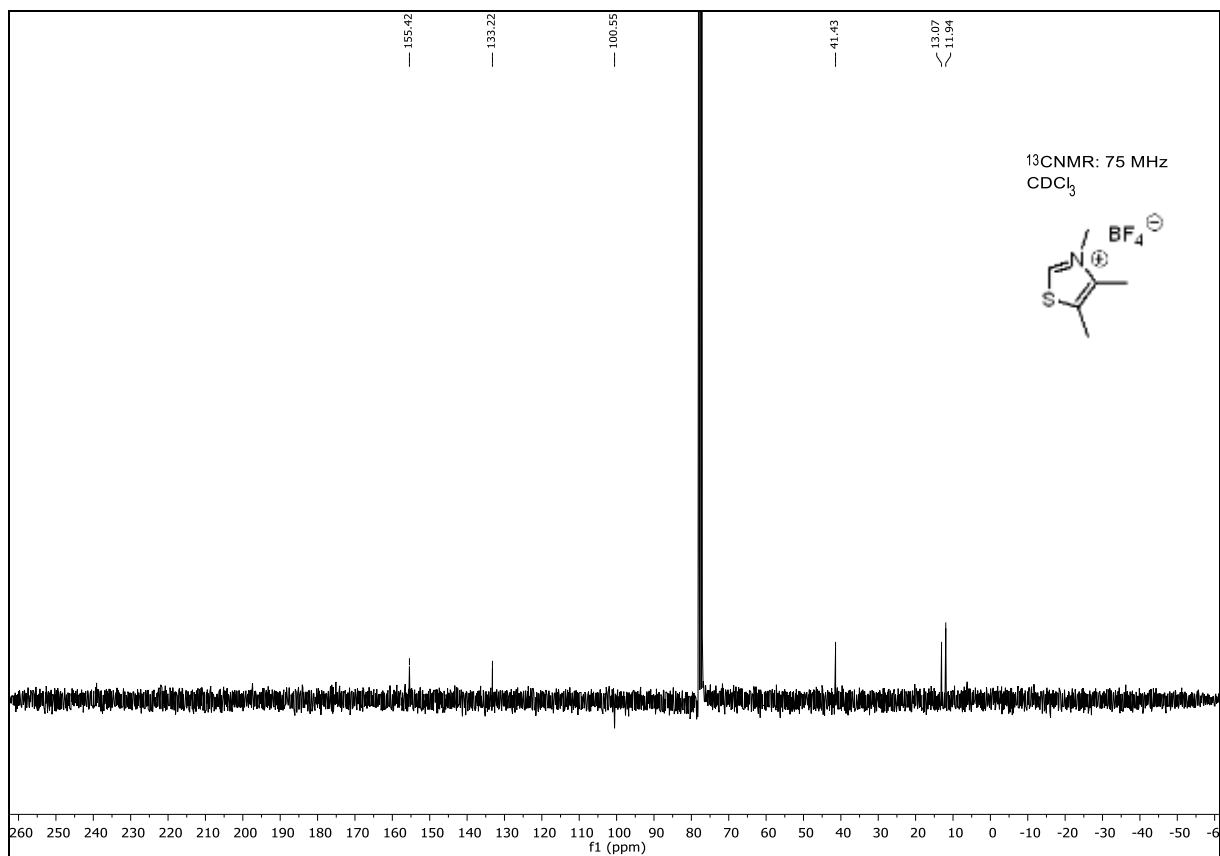
Dann möchte ich mich noch bei den gegenwärtigen und ehemaligen Mitgliedern des Arbeitskreises Stark bedanken: Für alle konstruktiven Gespräche über Chemie und über andere Dinge wie die Doppelkopfrunde in der Pause. Danke an Jule, Jens, Karin, Lena, Leona, Tobi, Jonas, Johannes, Sophie, Lilia und Stephan (AK Thiem).

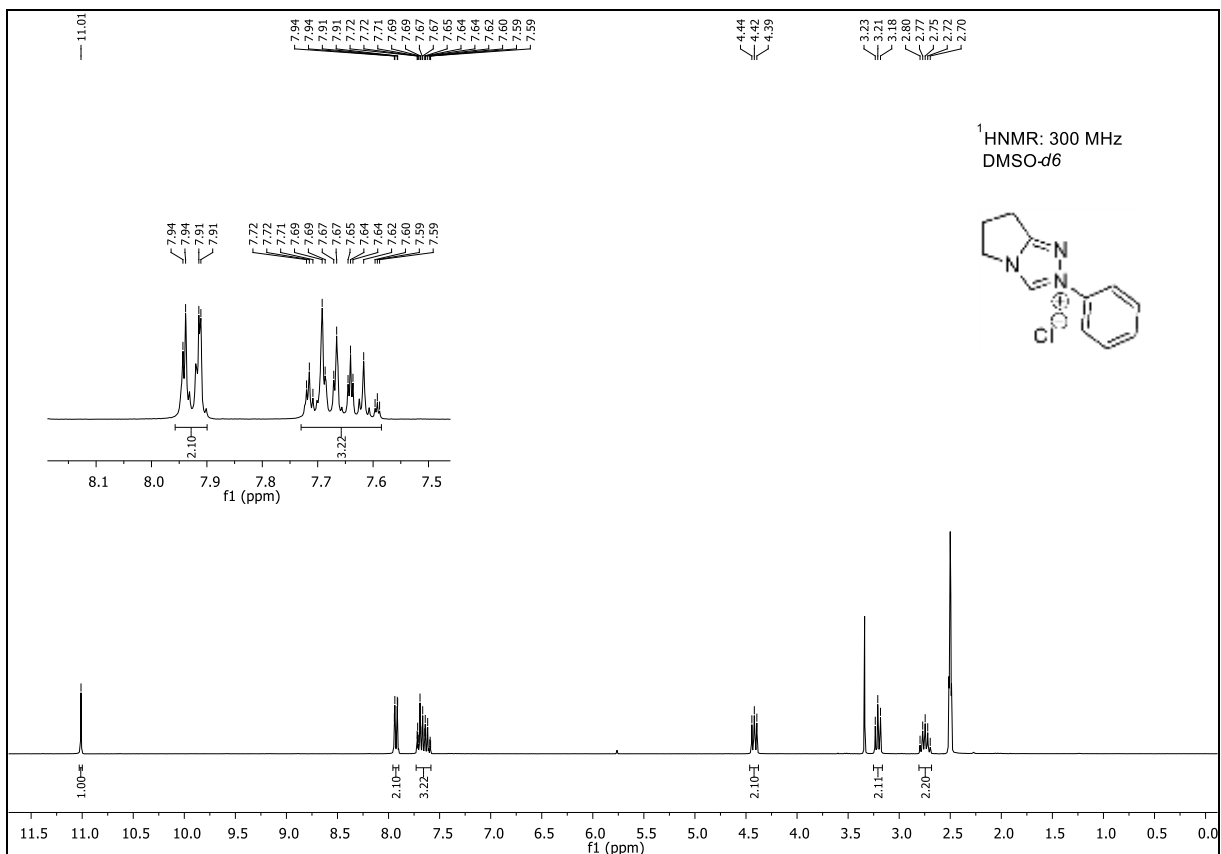
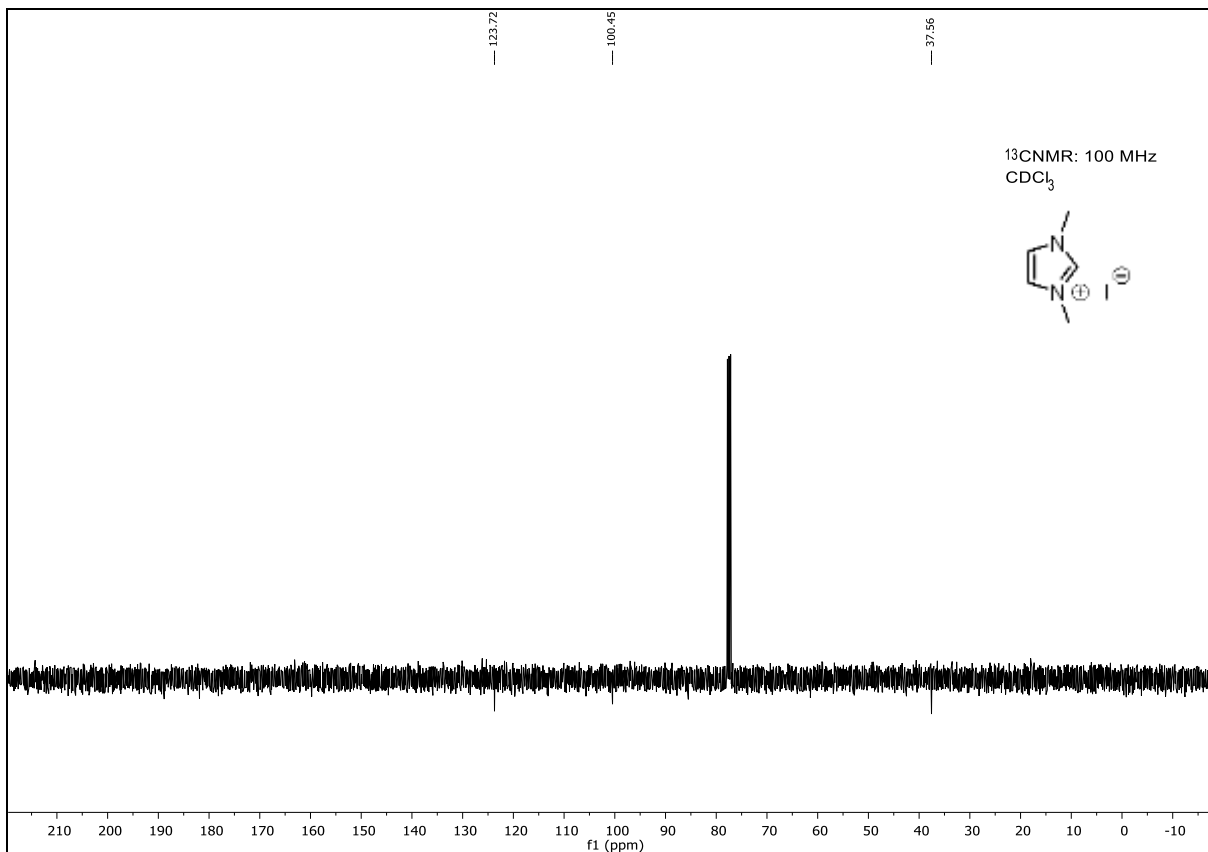
Danke an „meine“ Mittagspausenfreunde Basti, Christian und Sven. Ich vermisse unsere Gespräche und die schöne Zeit, die wir verbracht haben, jetzt schon. Man sieht sich im Sonamu!!!

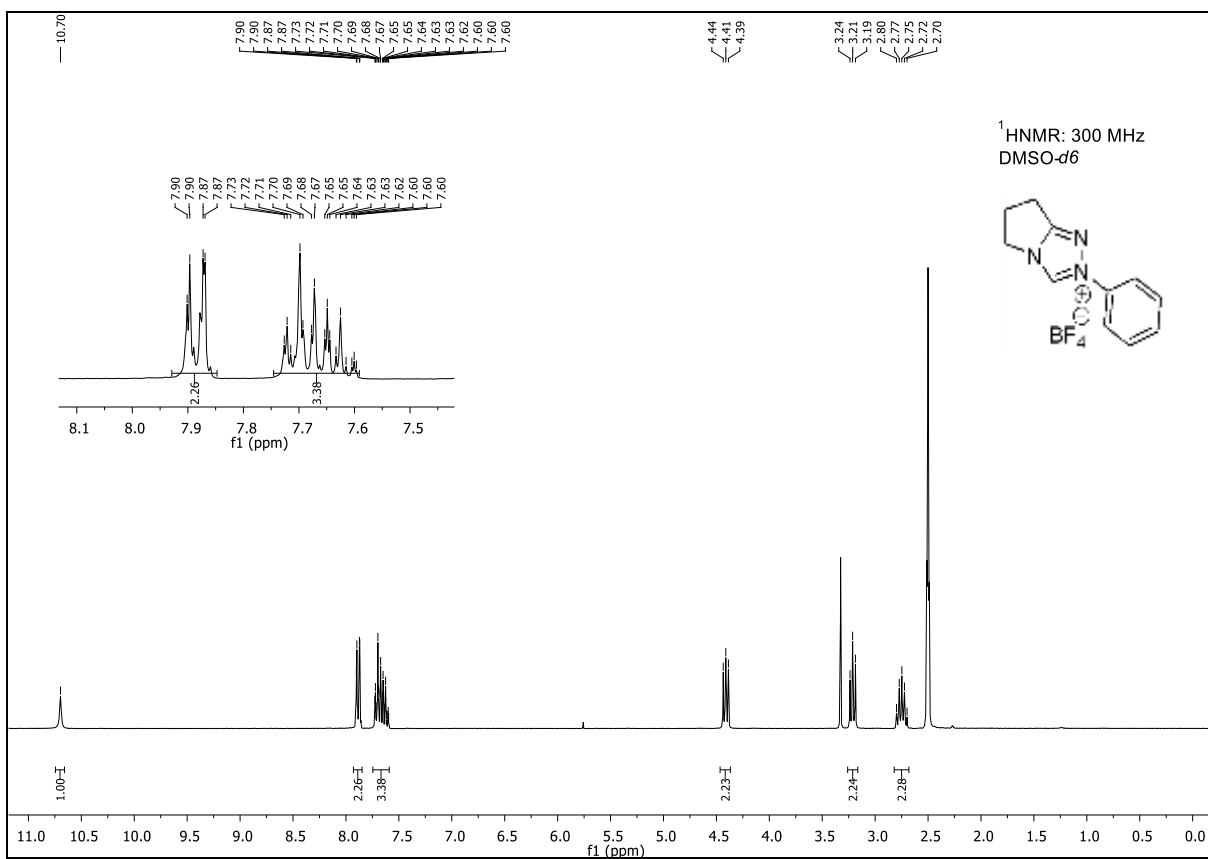
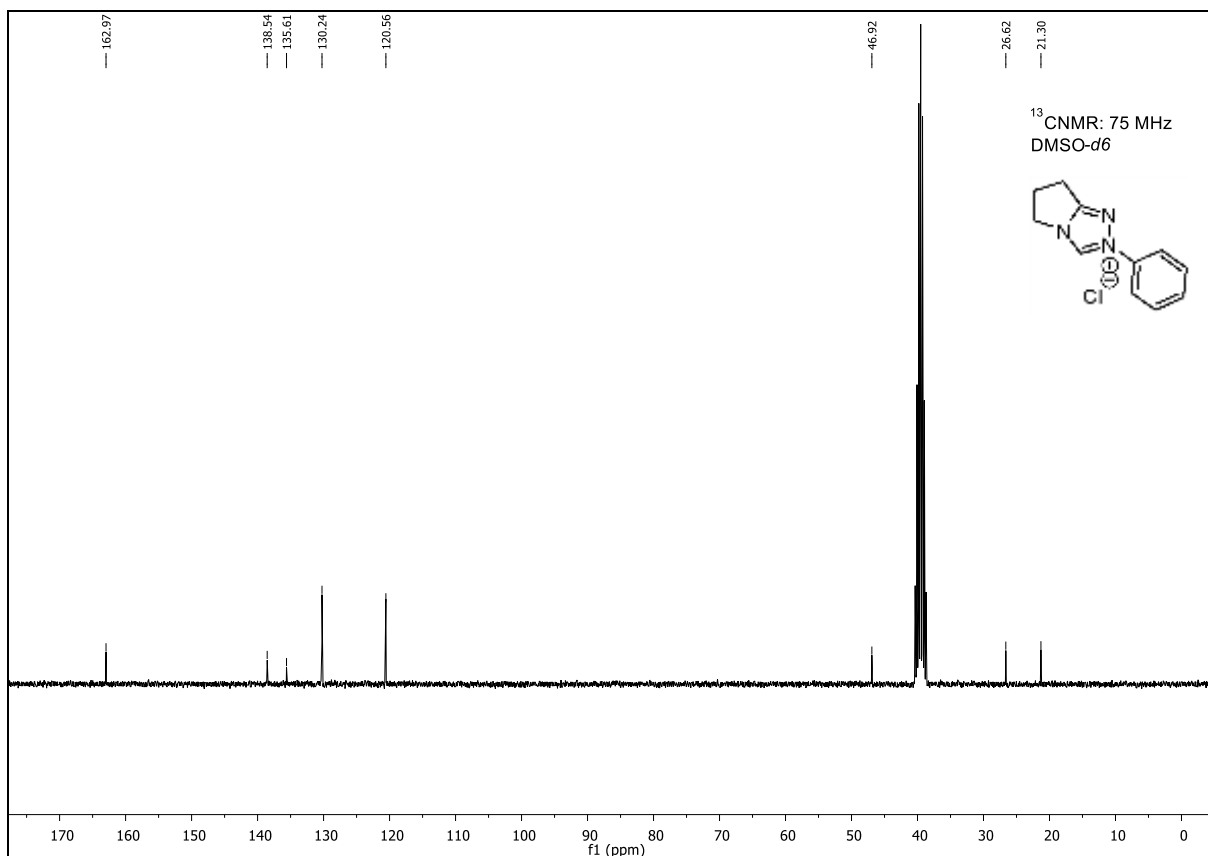
Last but not least möchte ich mich noch bei meiner Familie bedanken und hier vorallem bei meinen Eltern. Danke, dass ihr immer für mich da seid und mich in allen Lagen unterstützt habt. Ich habe euch lieb!!! Das Gleiche gilt auch für meine Geschwister Katharina, Franziska und Christian. Und natürlich möchte ich mich bei meinem Mann Michael bedanken. Danke, dass du immer für mich da bist und danke für deine Liebe.

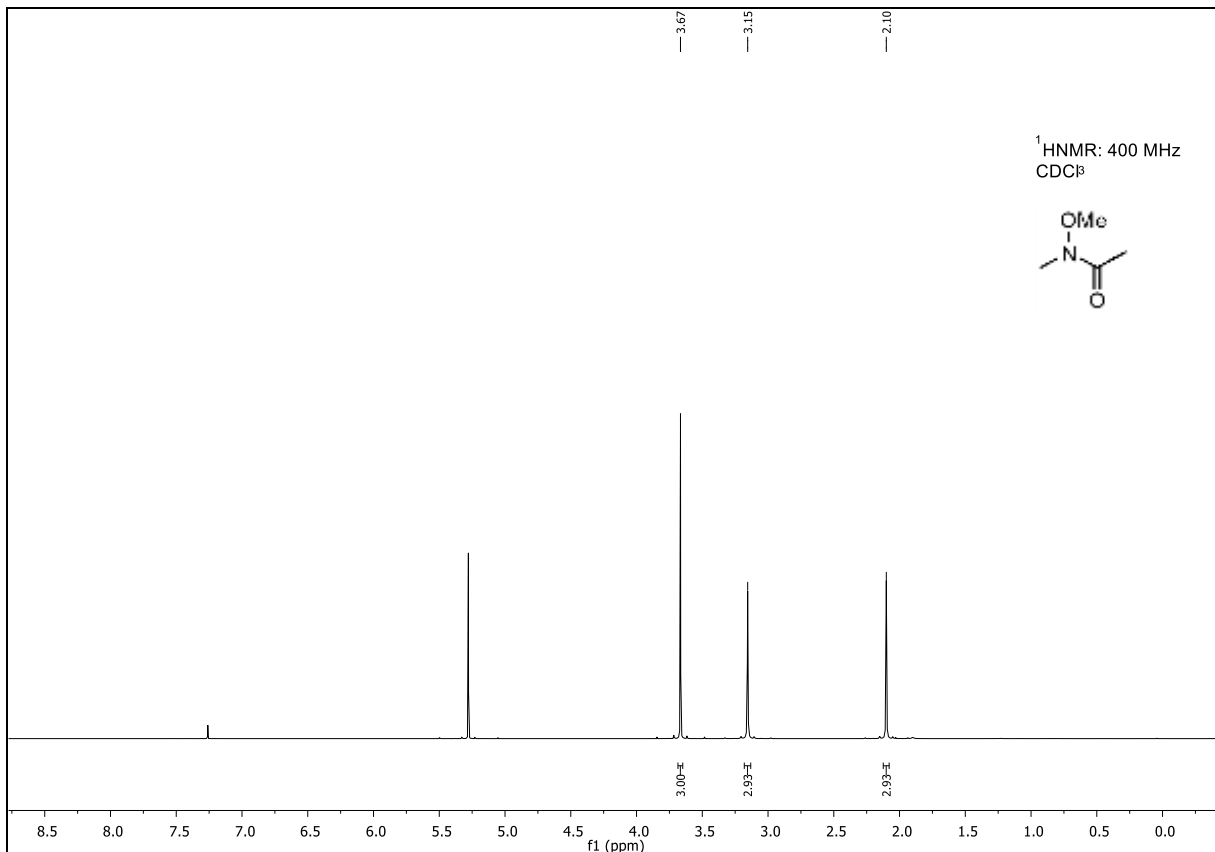
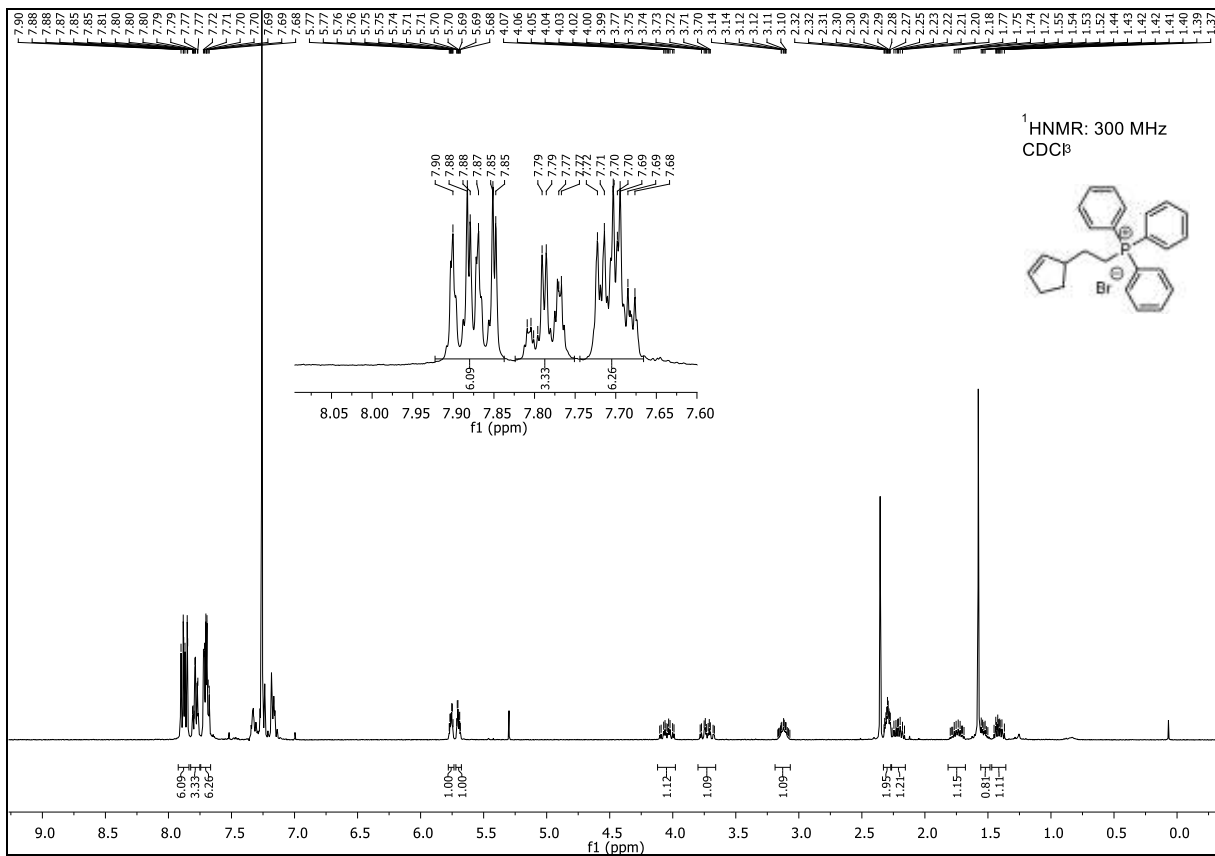
15: Spektren-Anhang

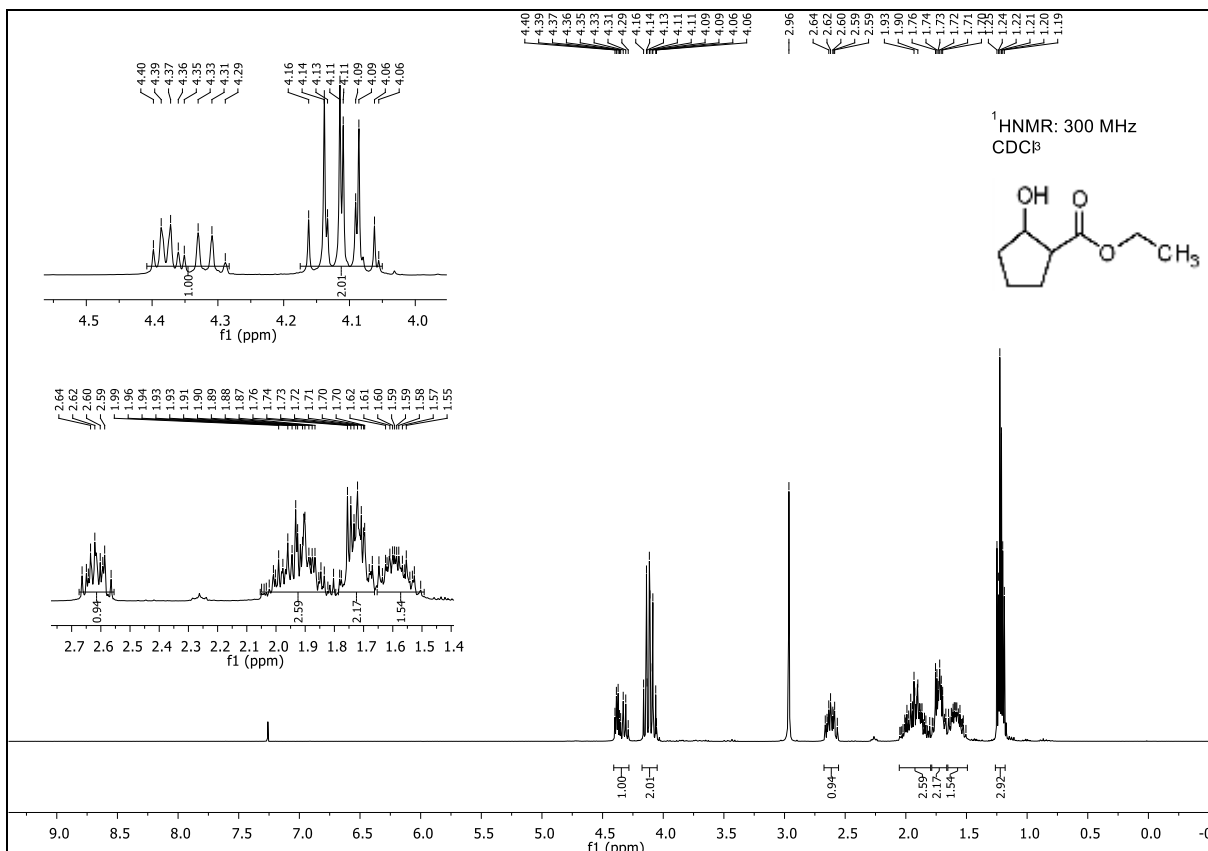
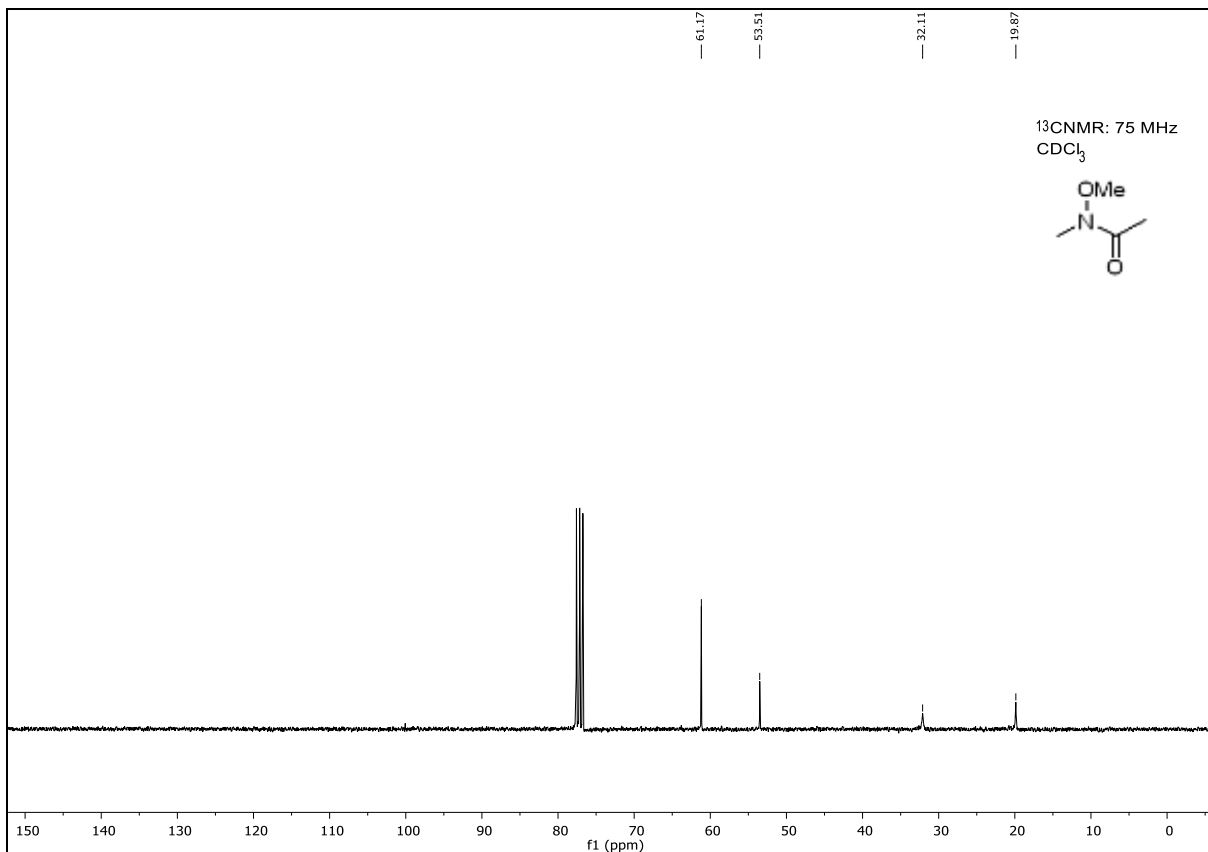


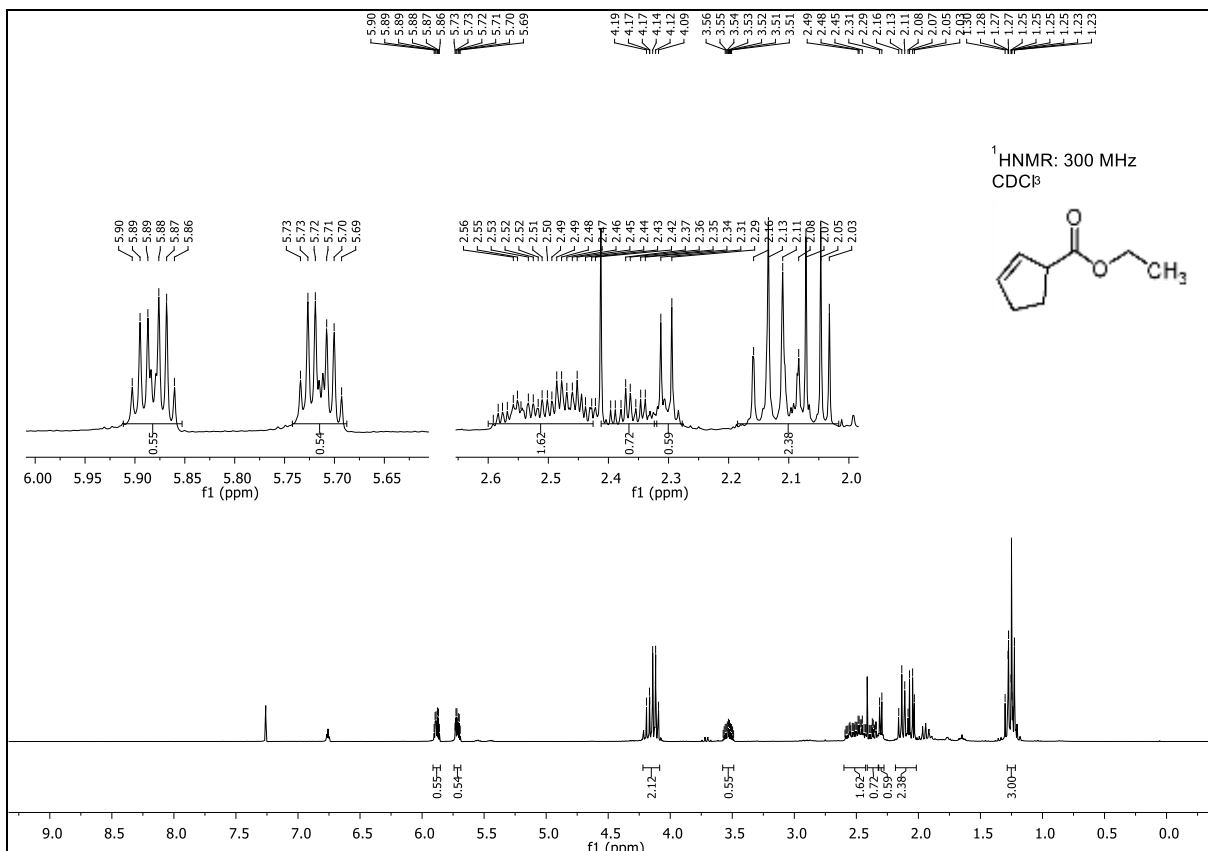
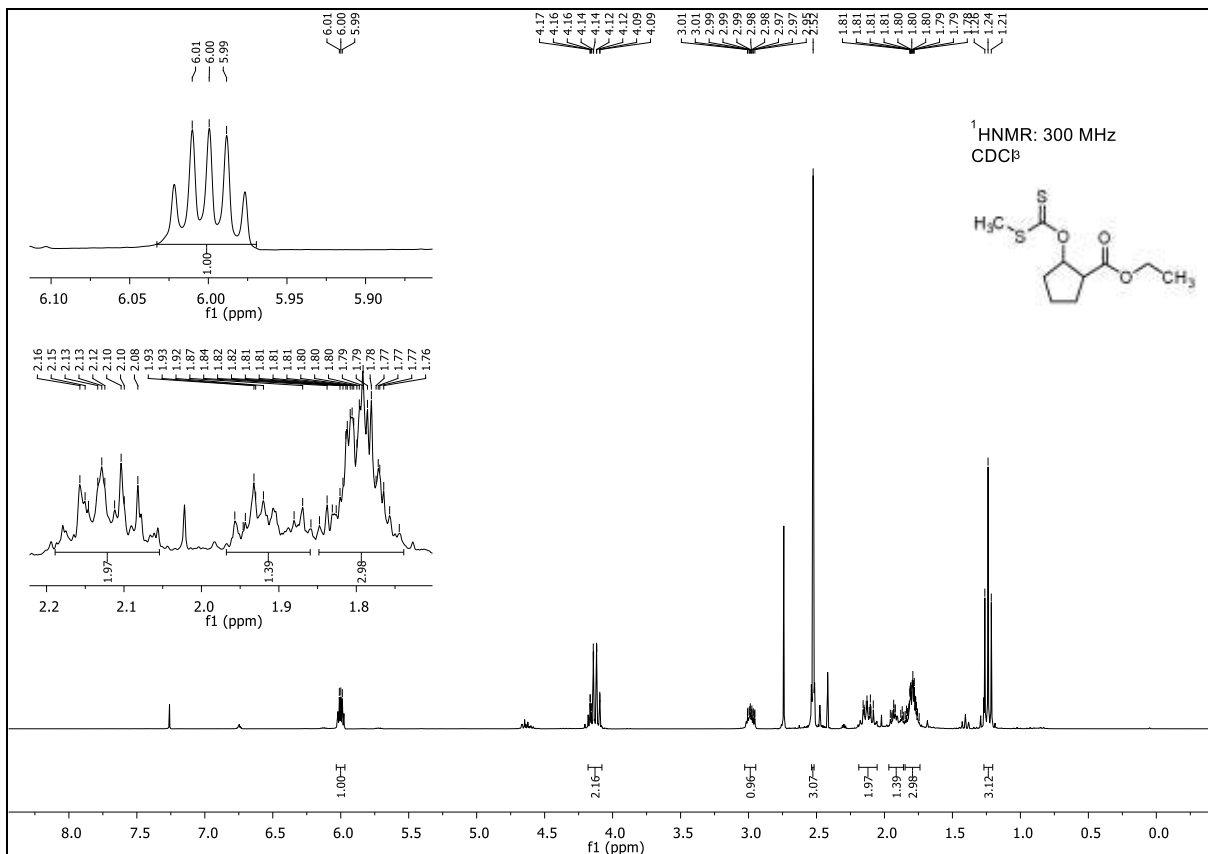


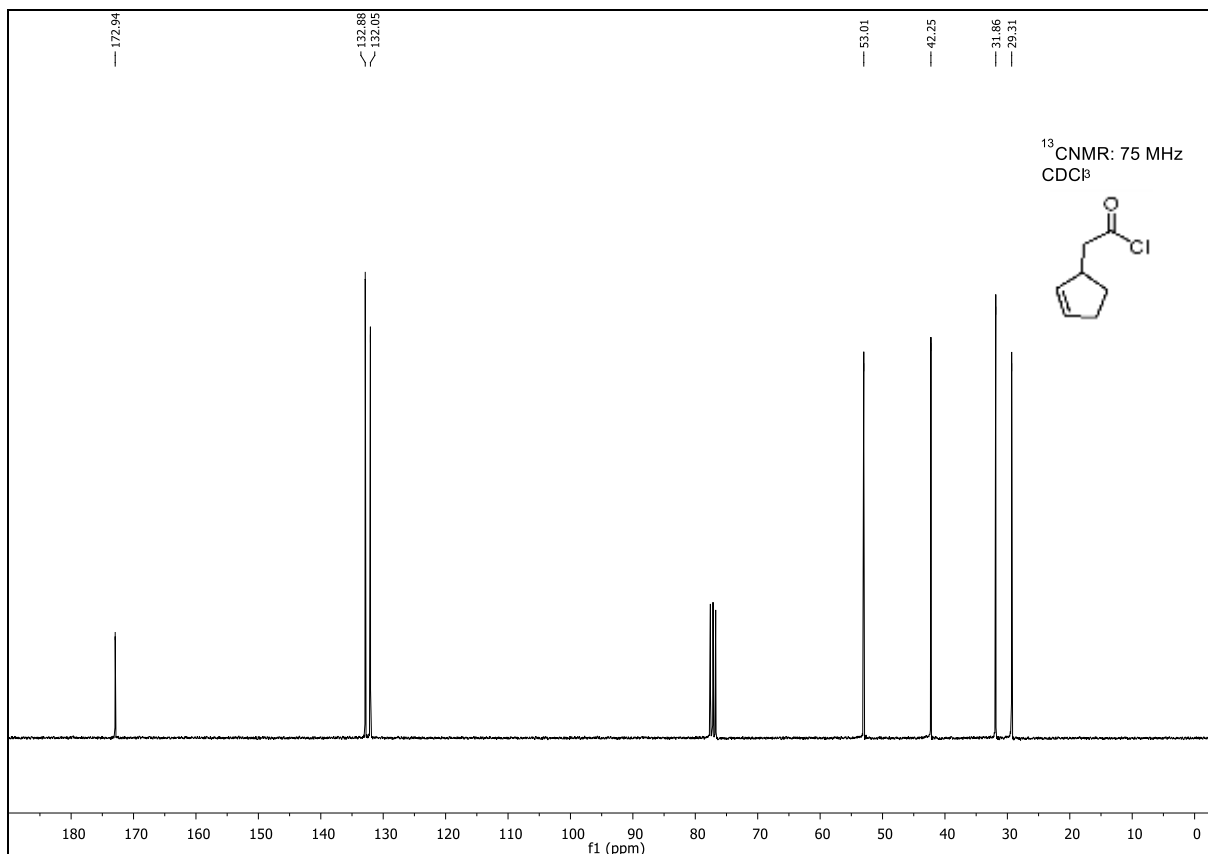
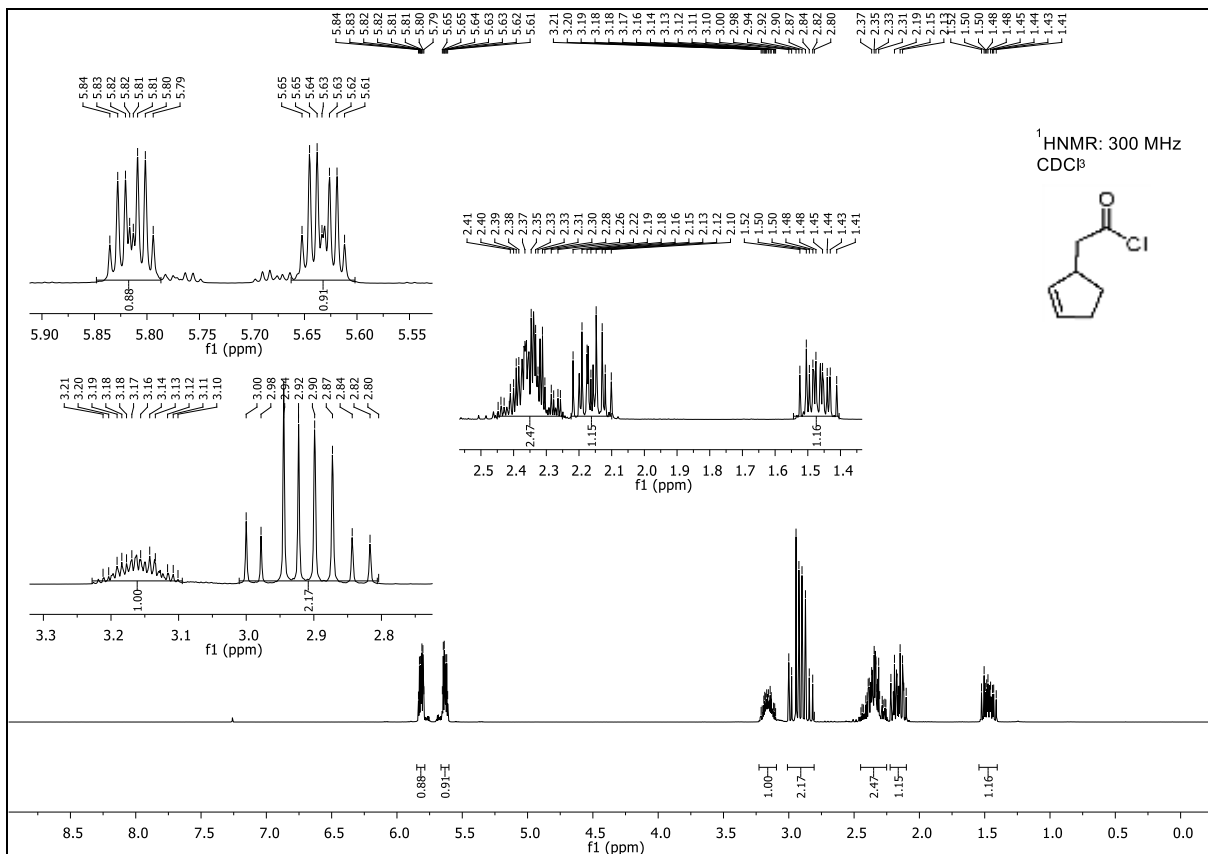


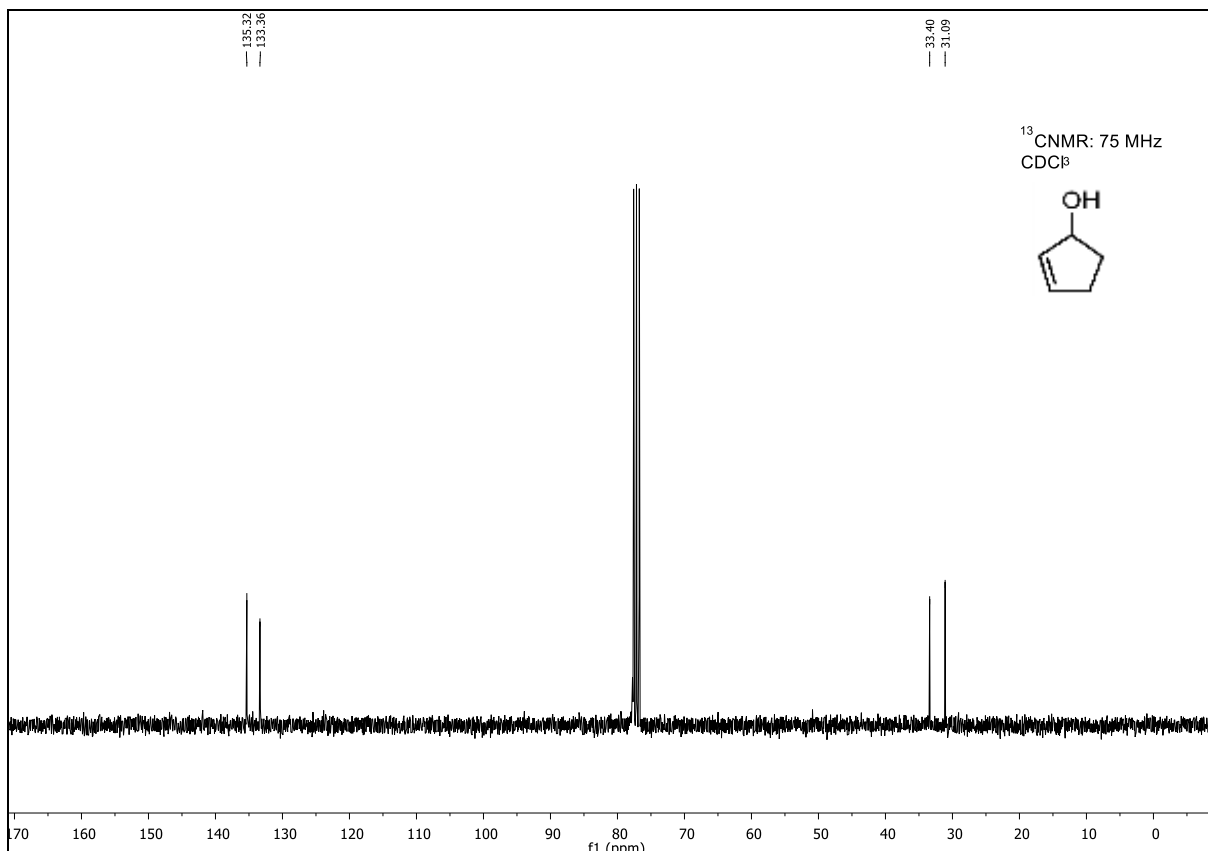
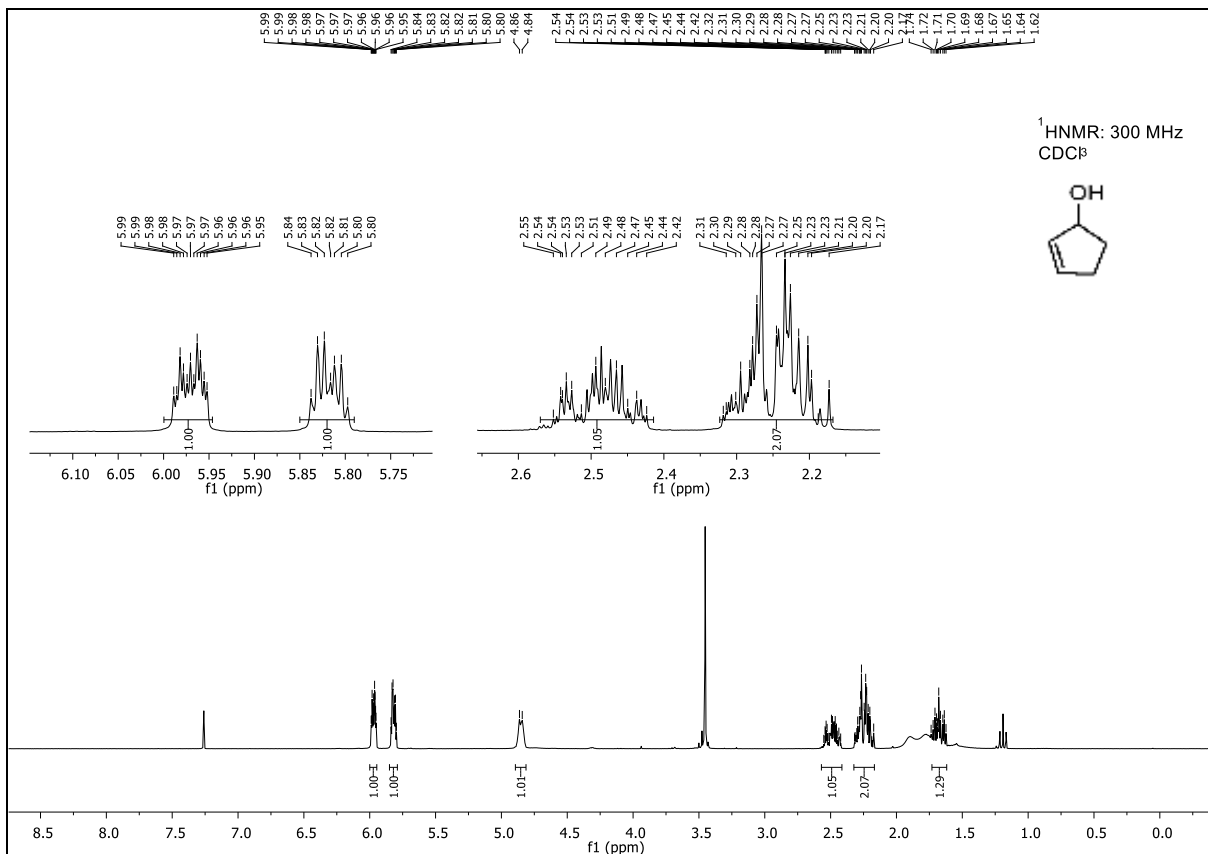


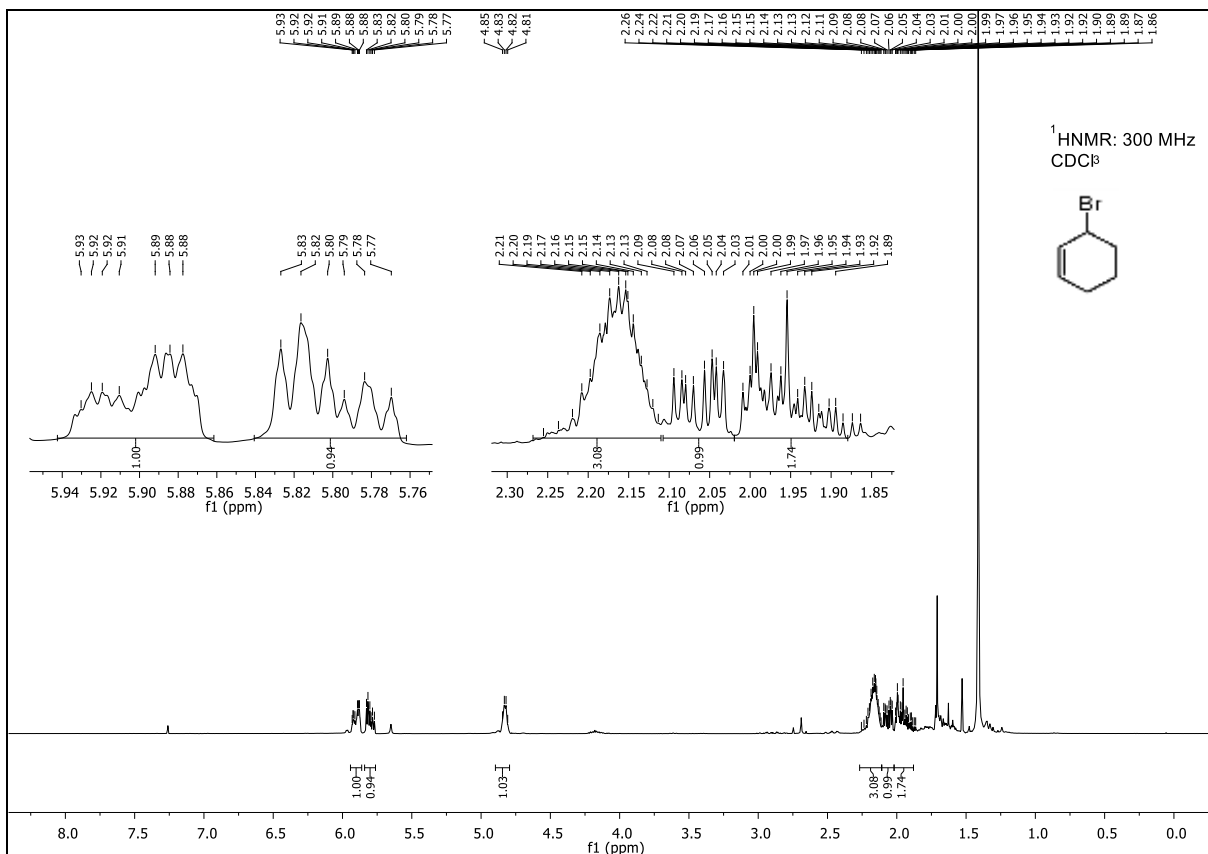
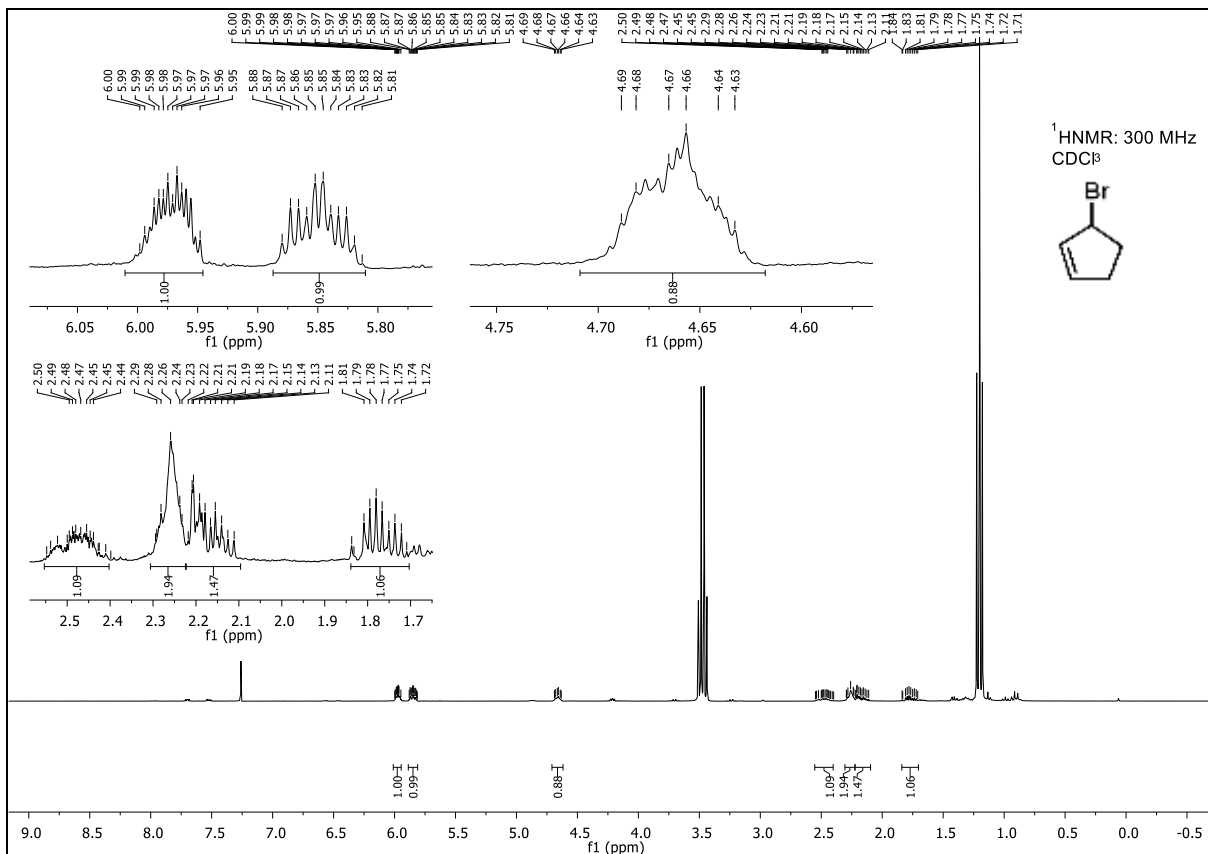


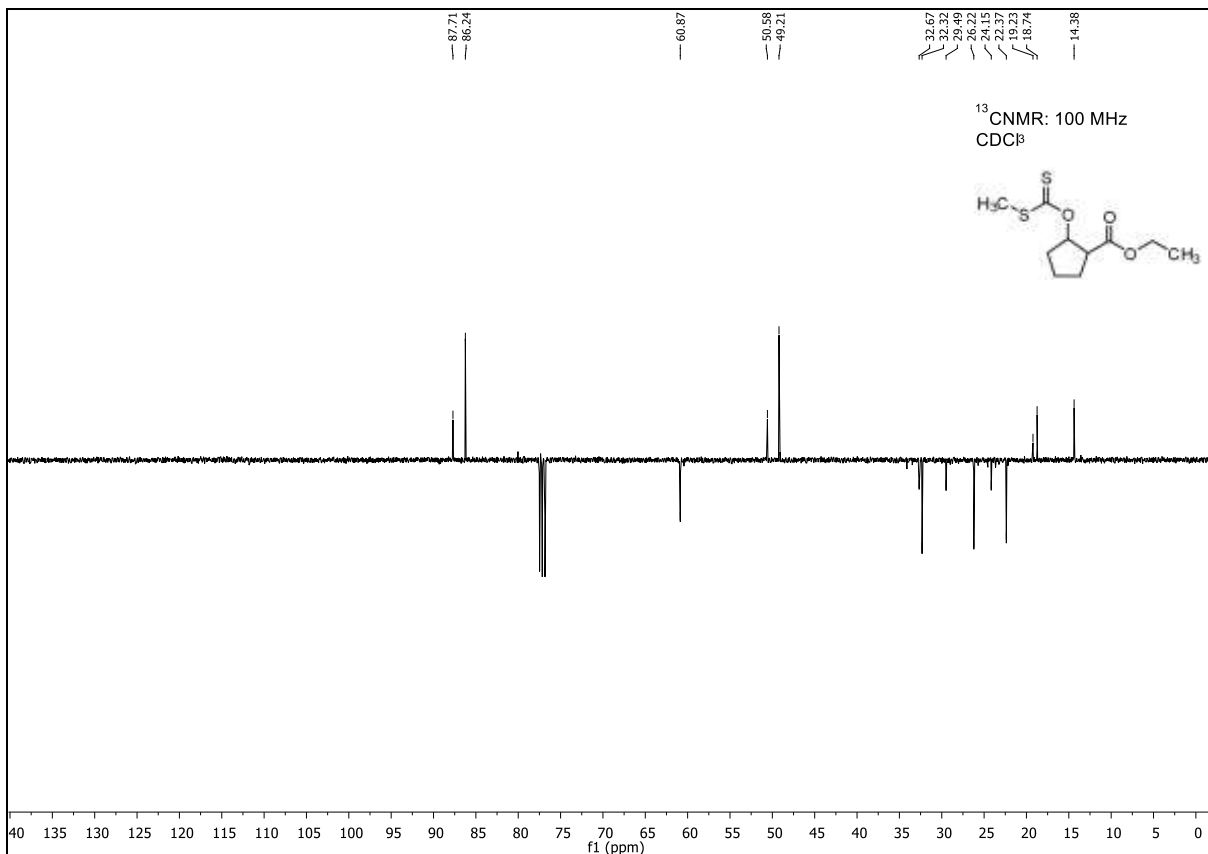
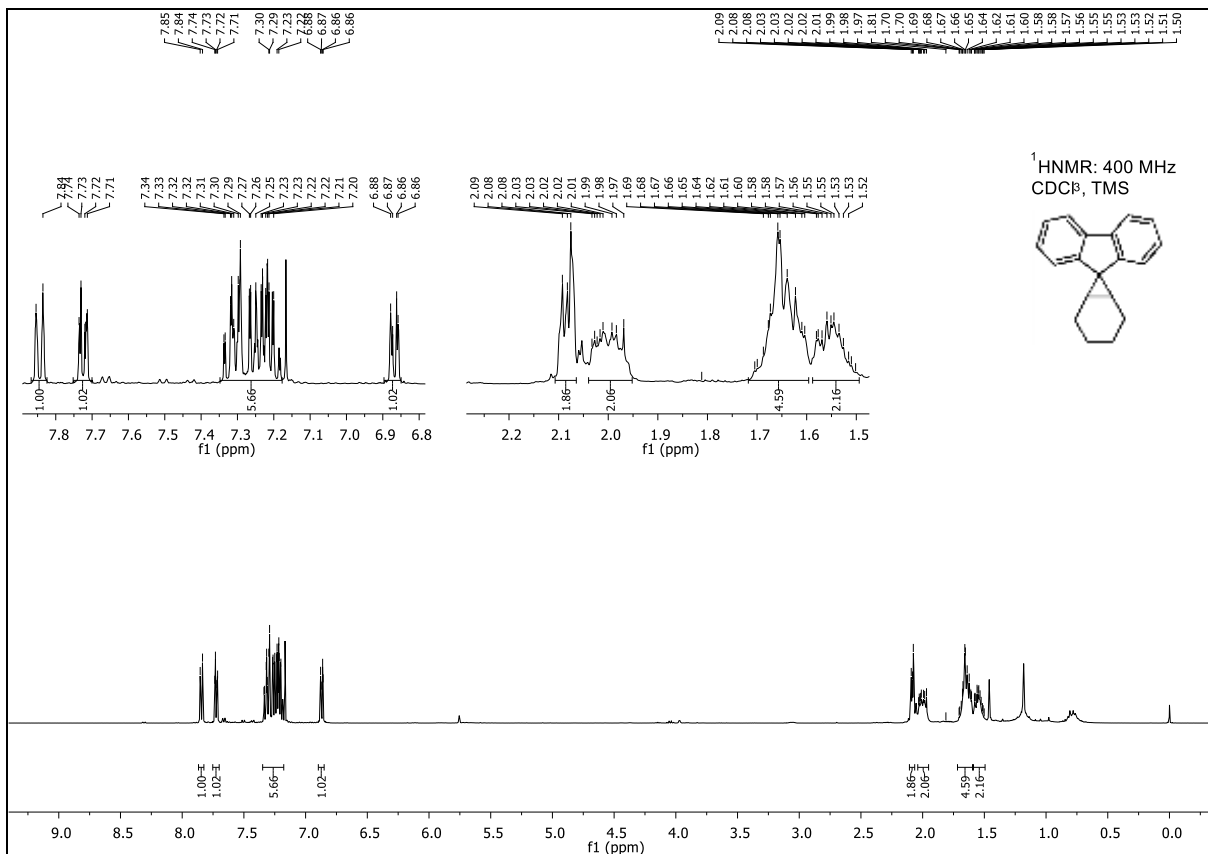


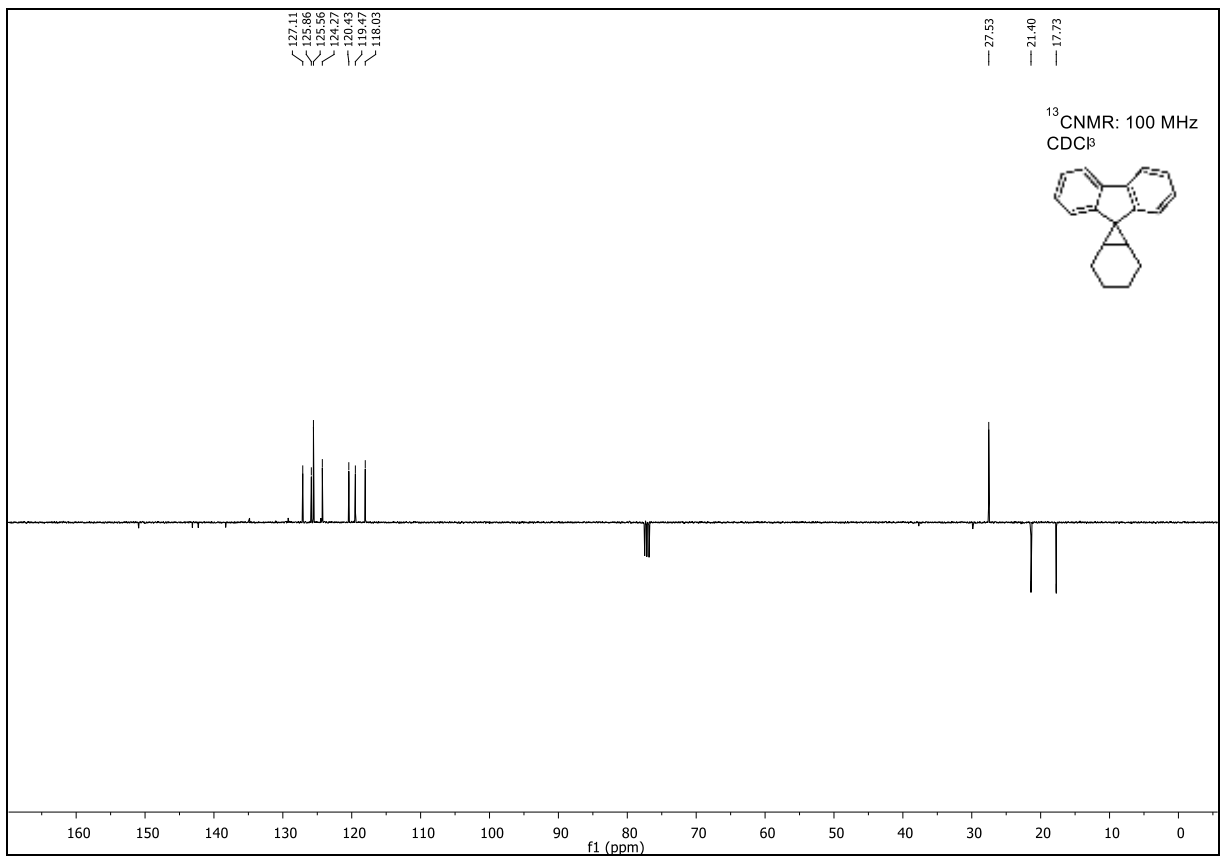
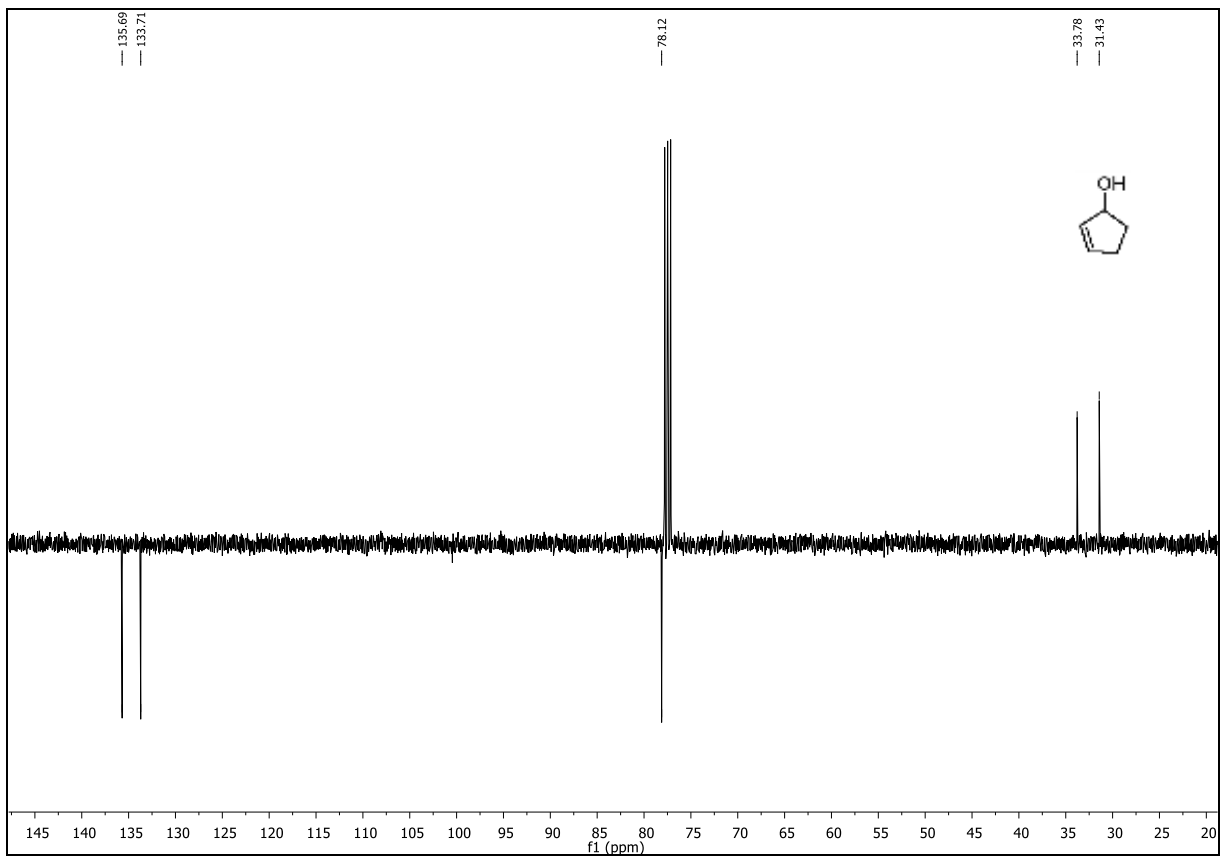


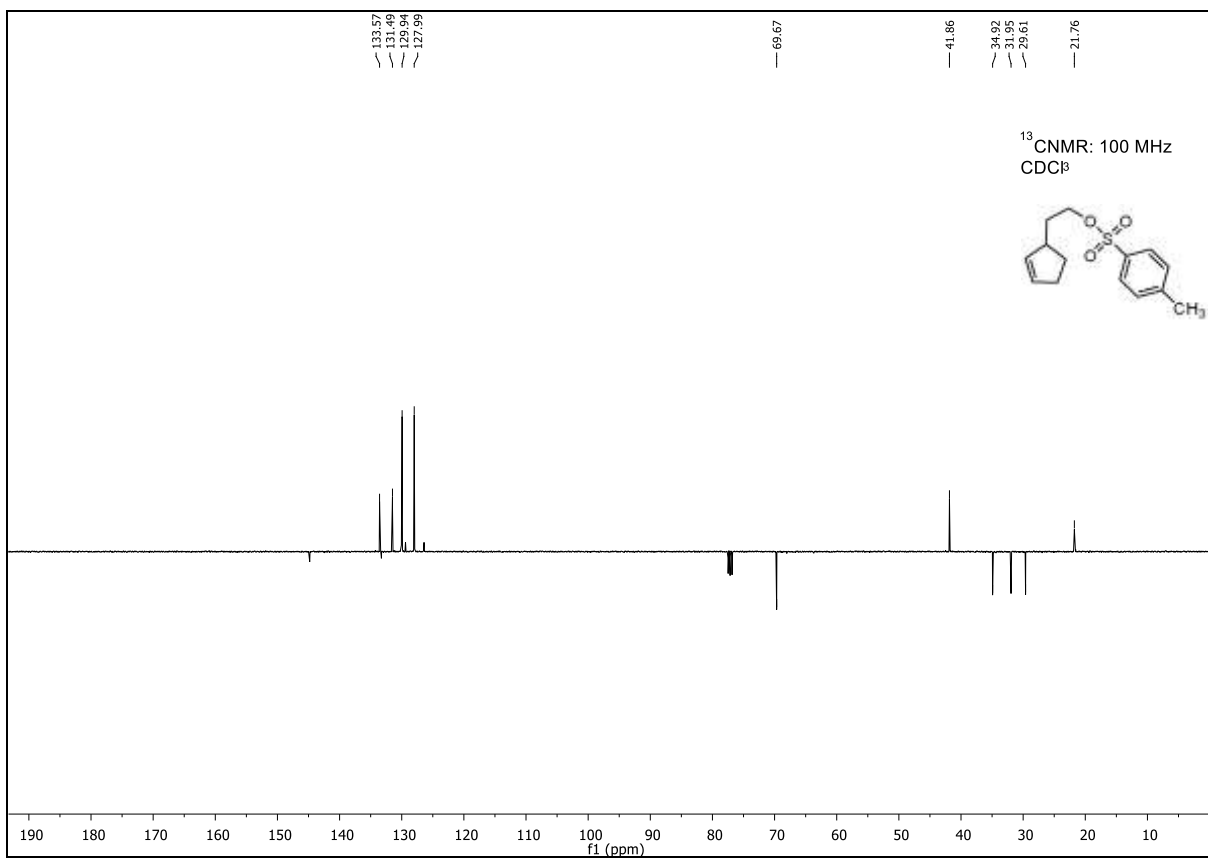
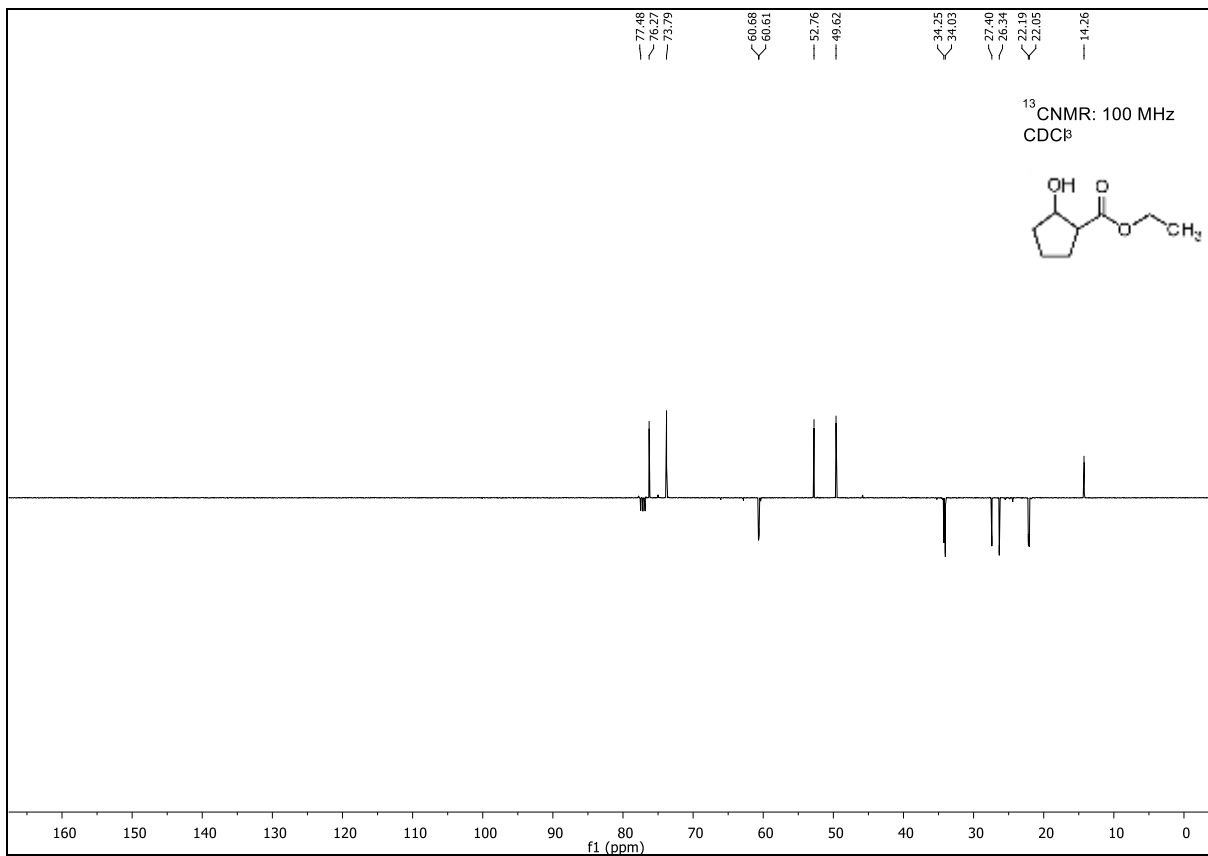


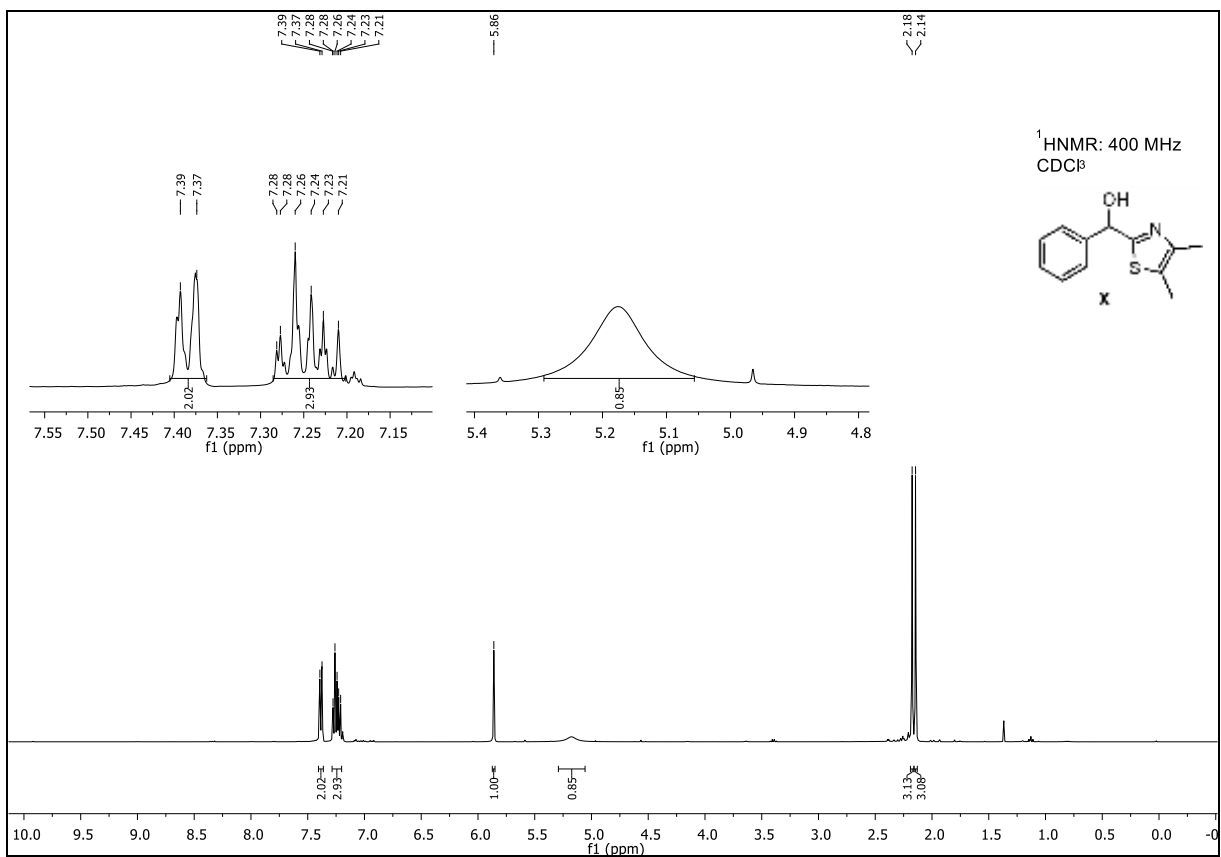
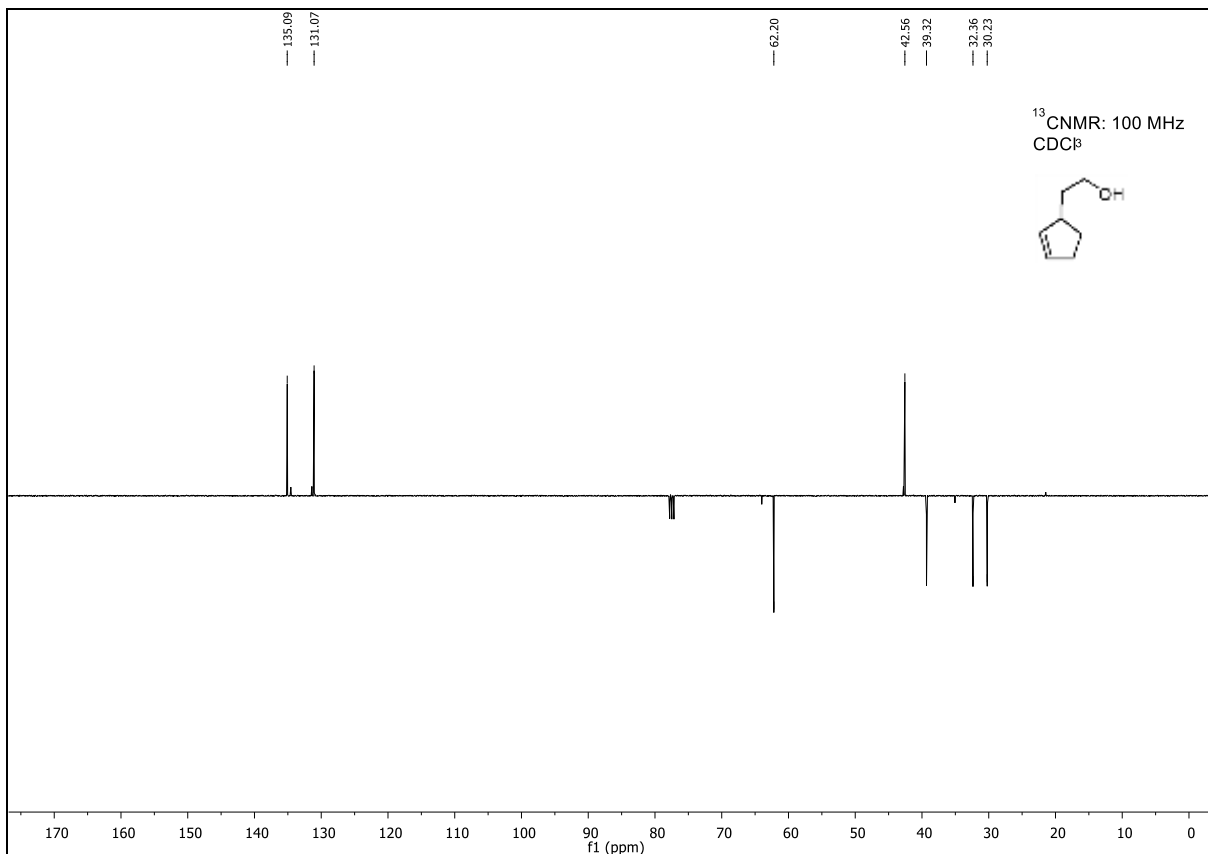


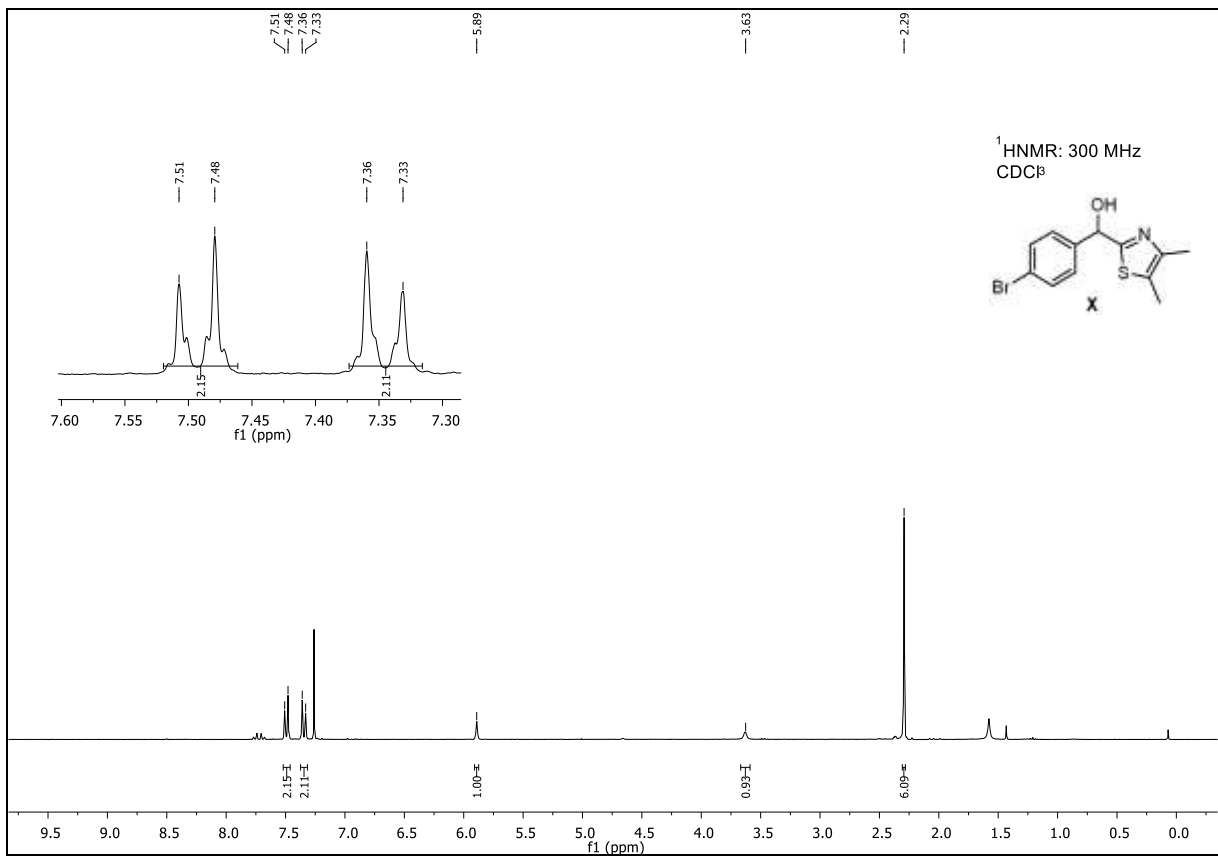
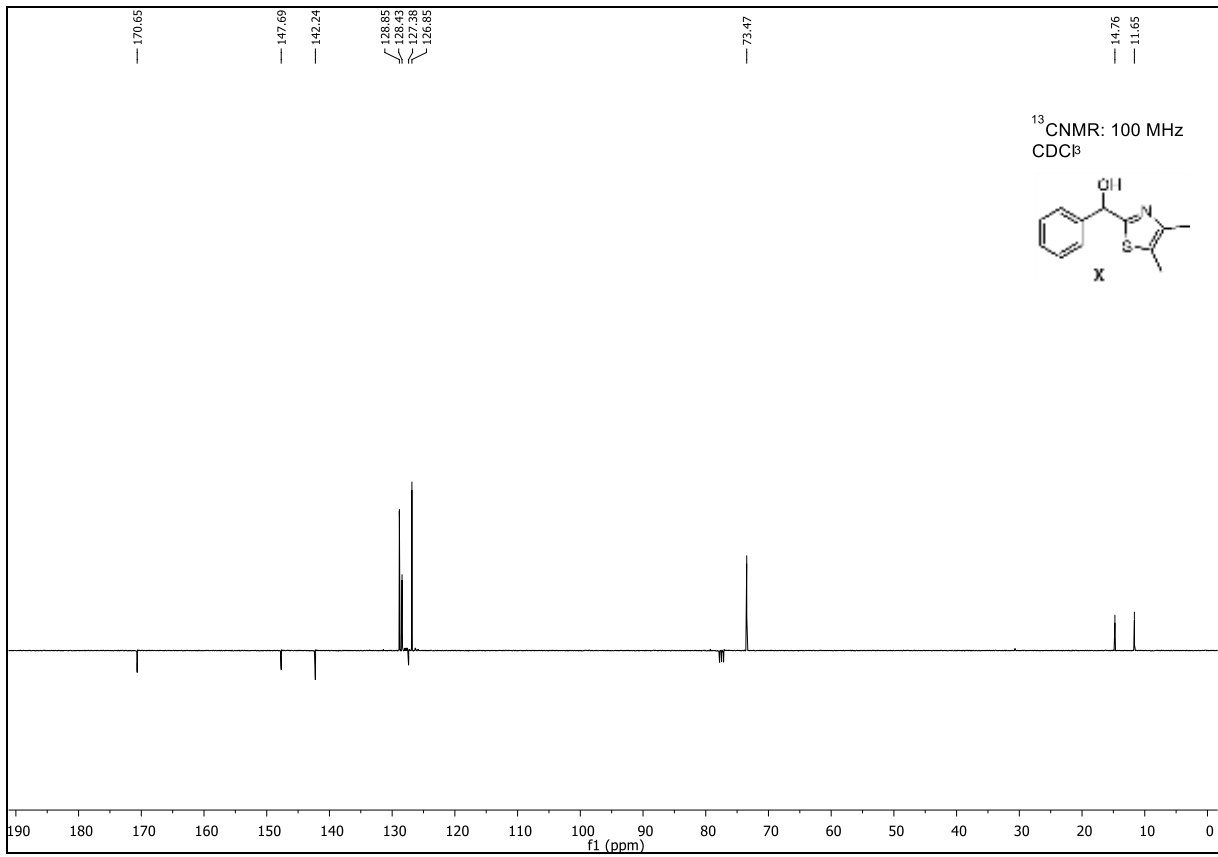


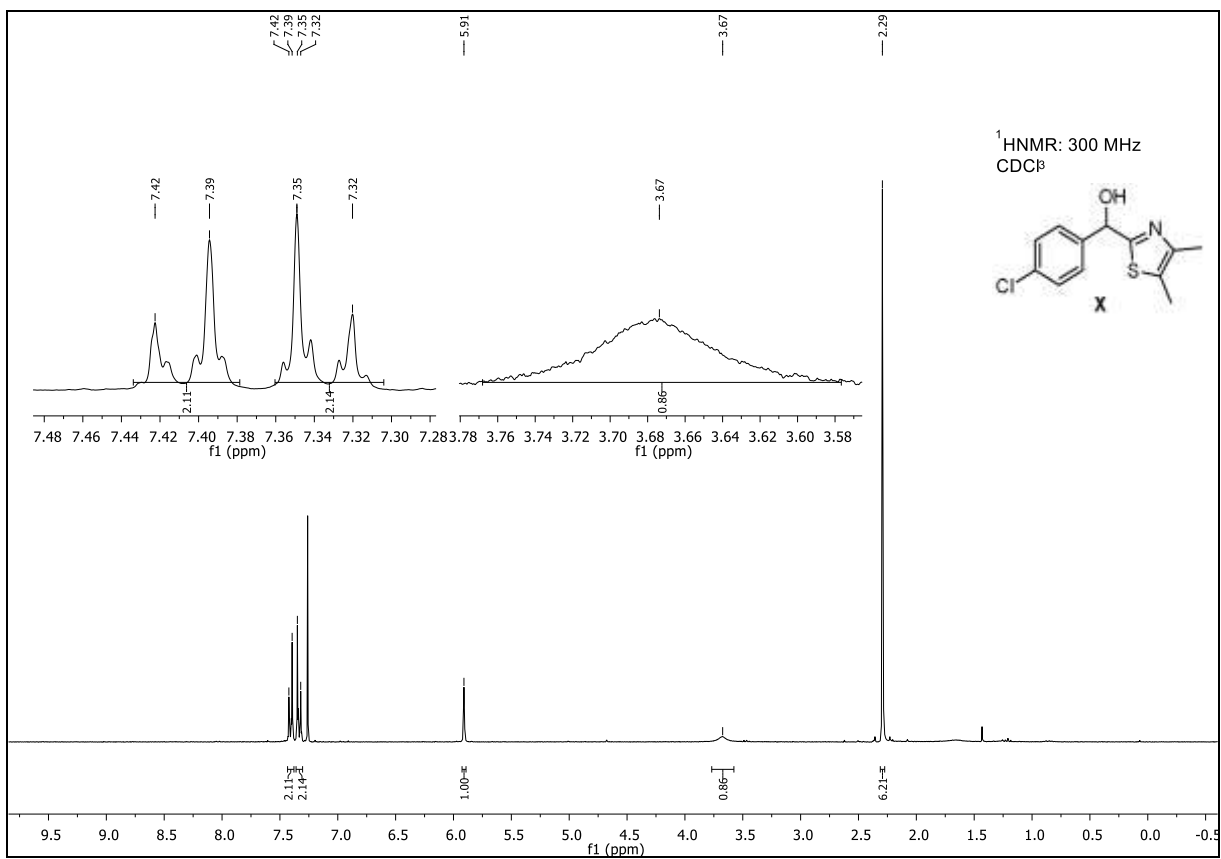
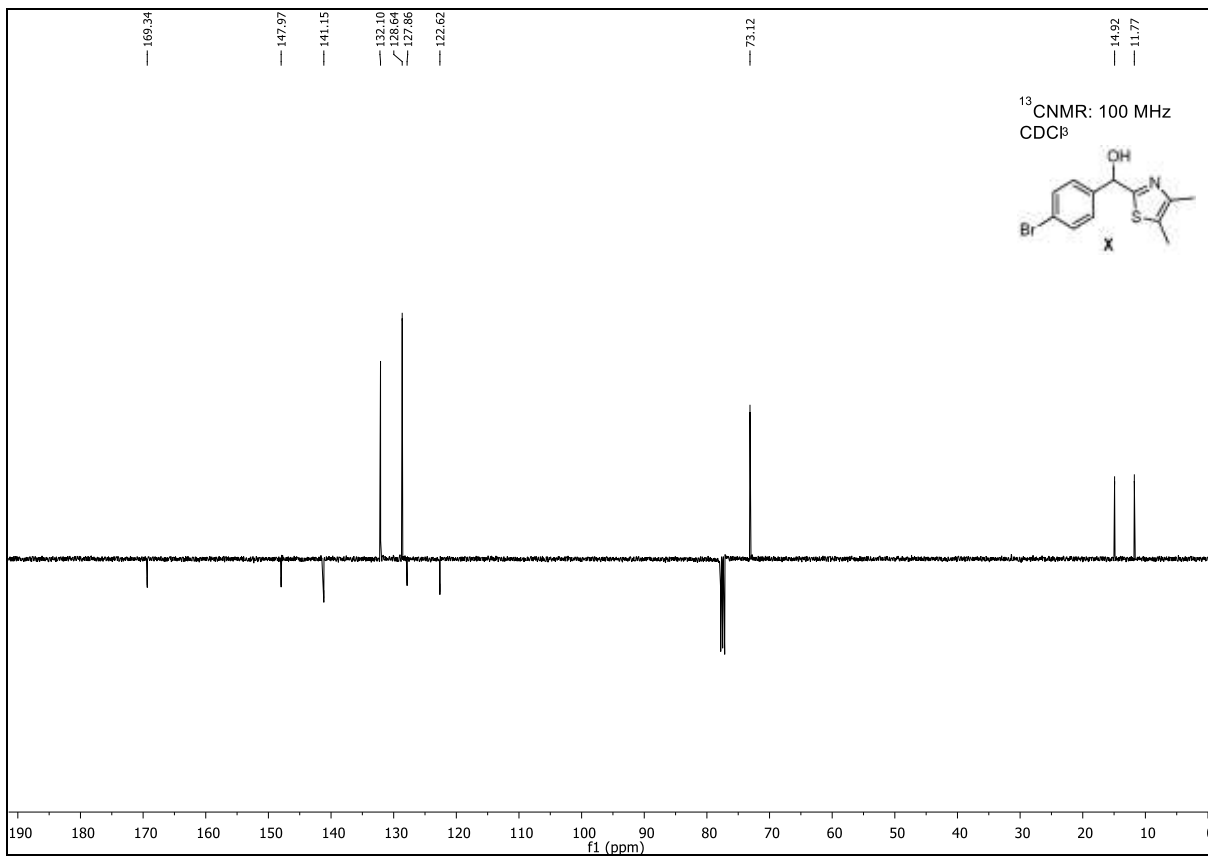


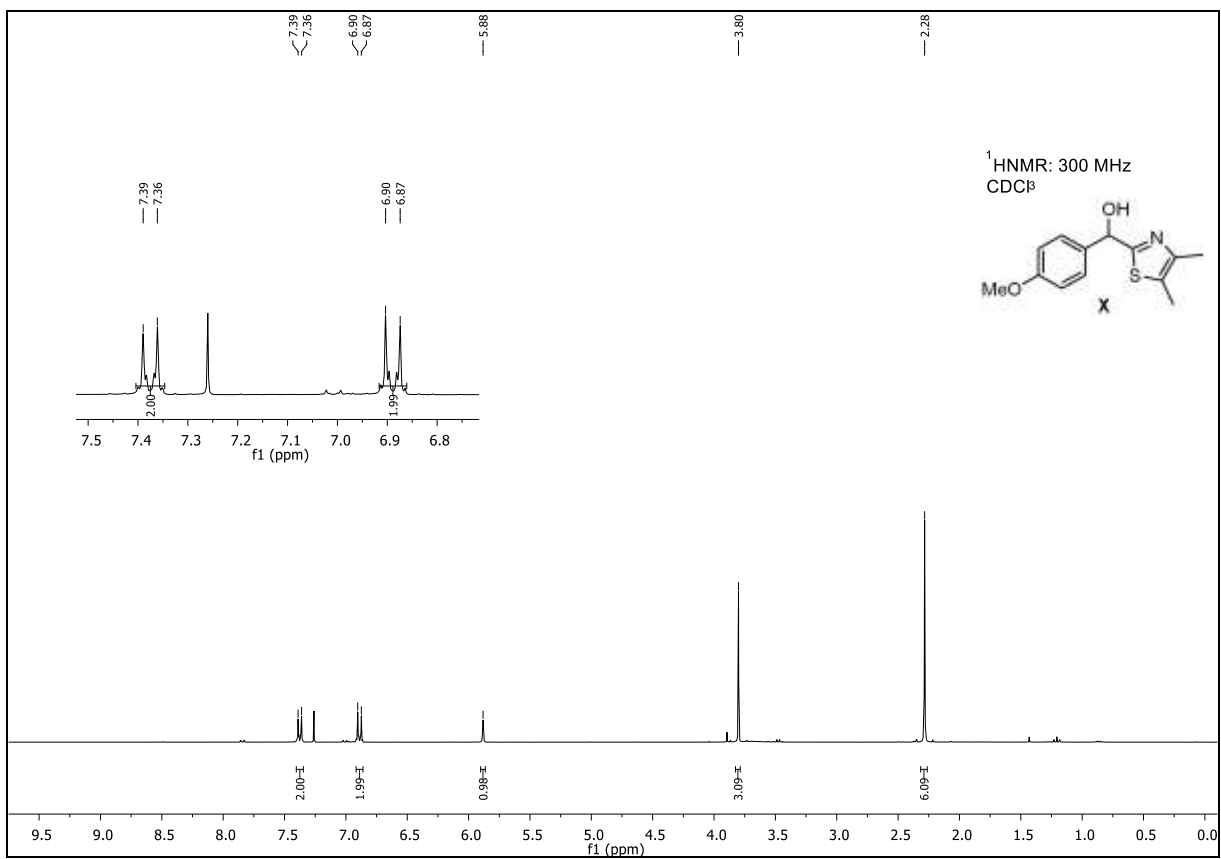
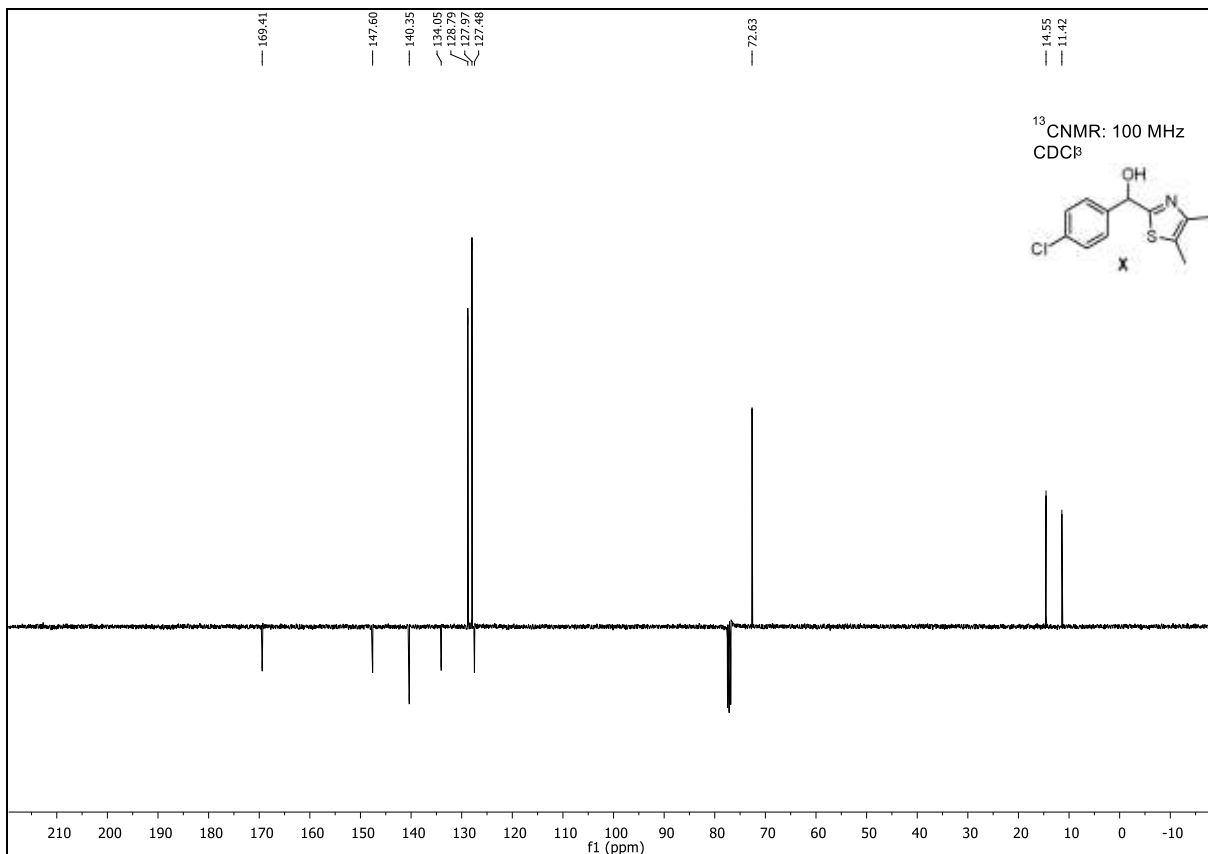


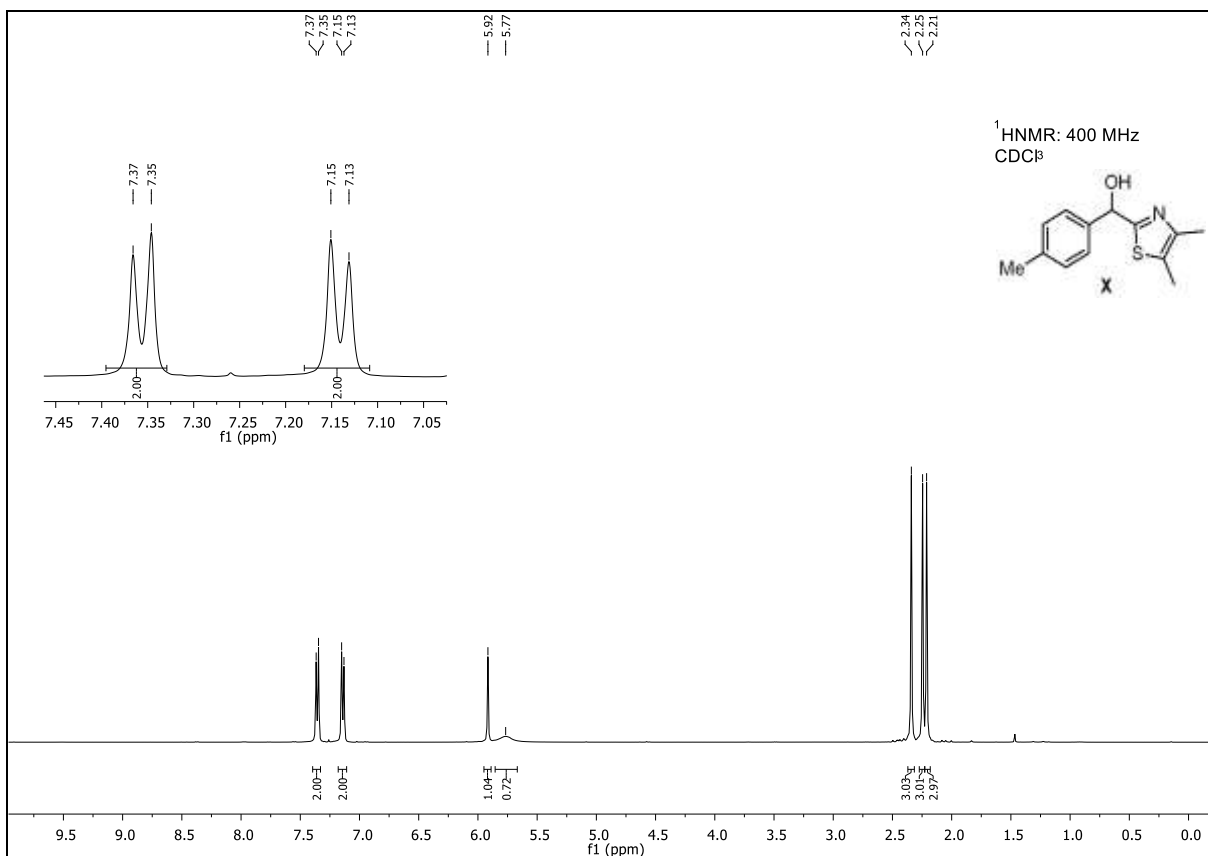
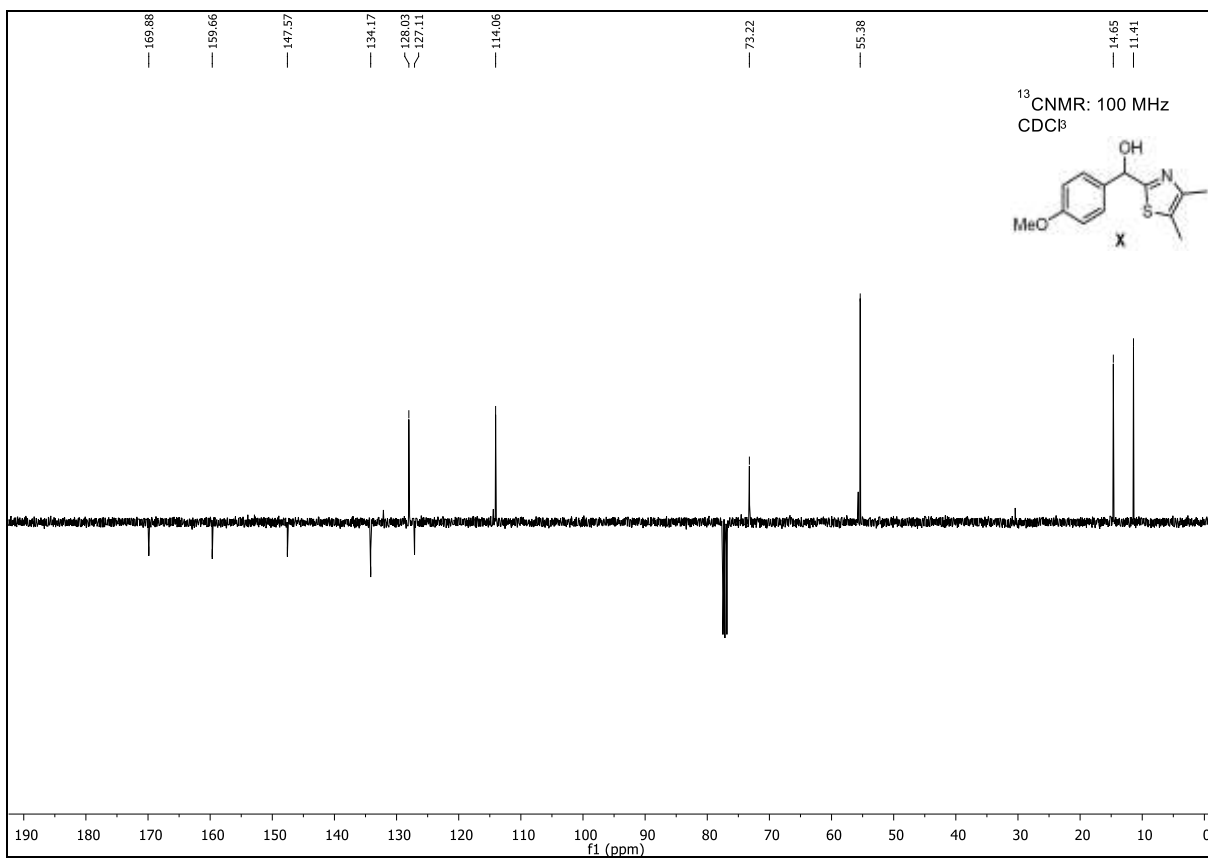


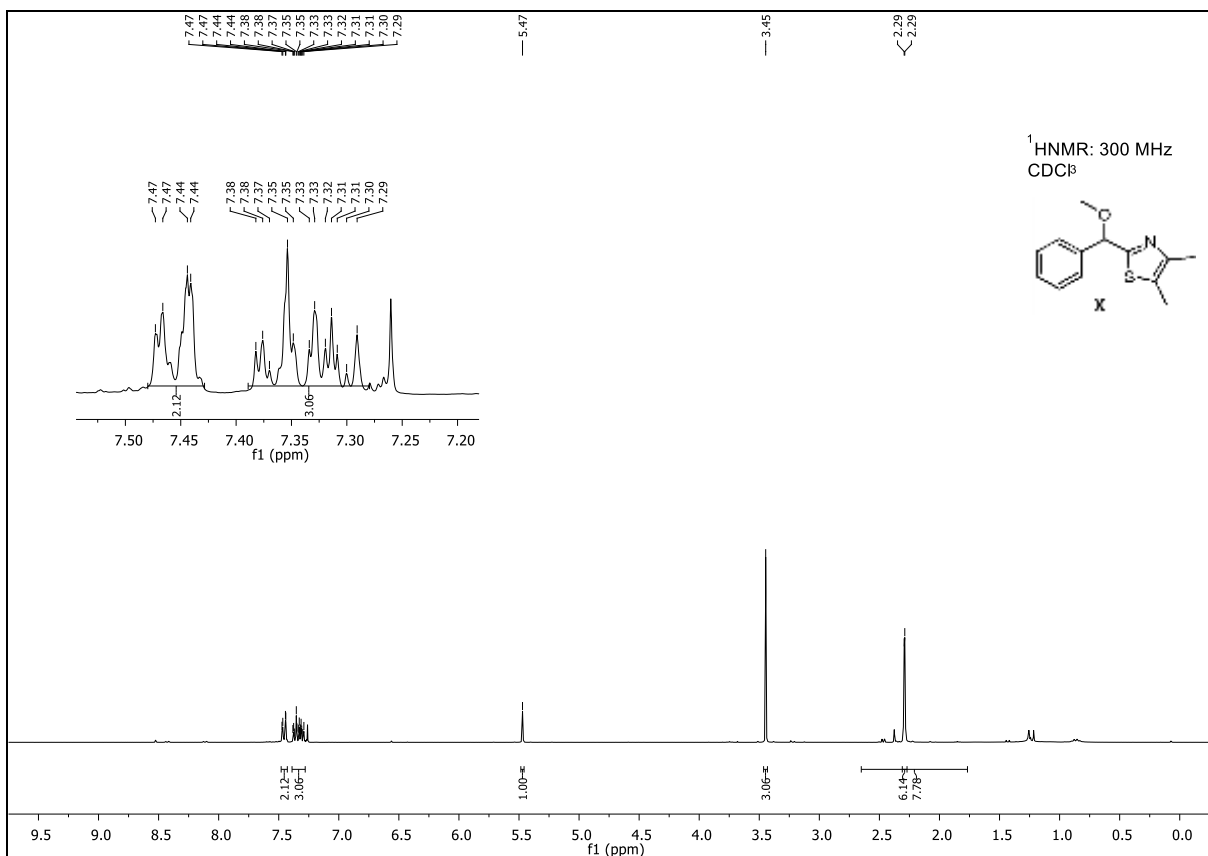
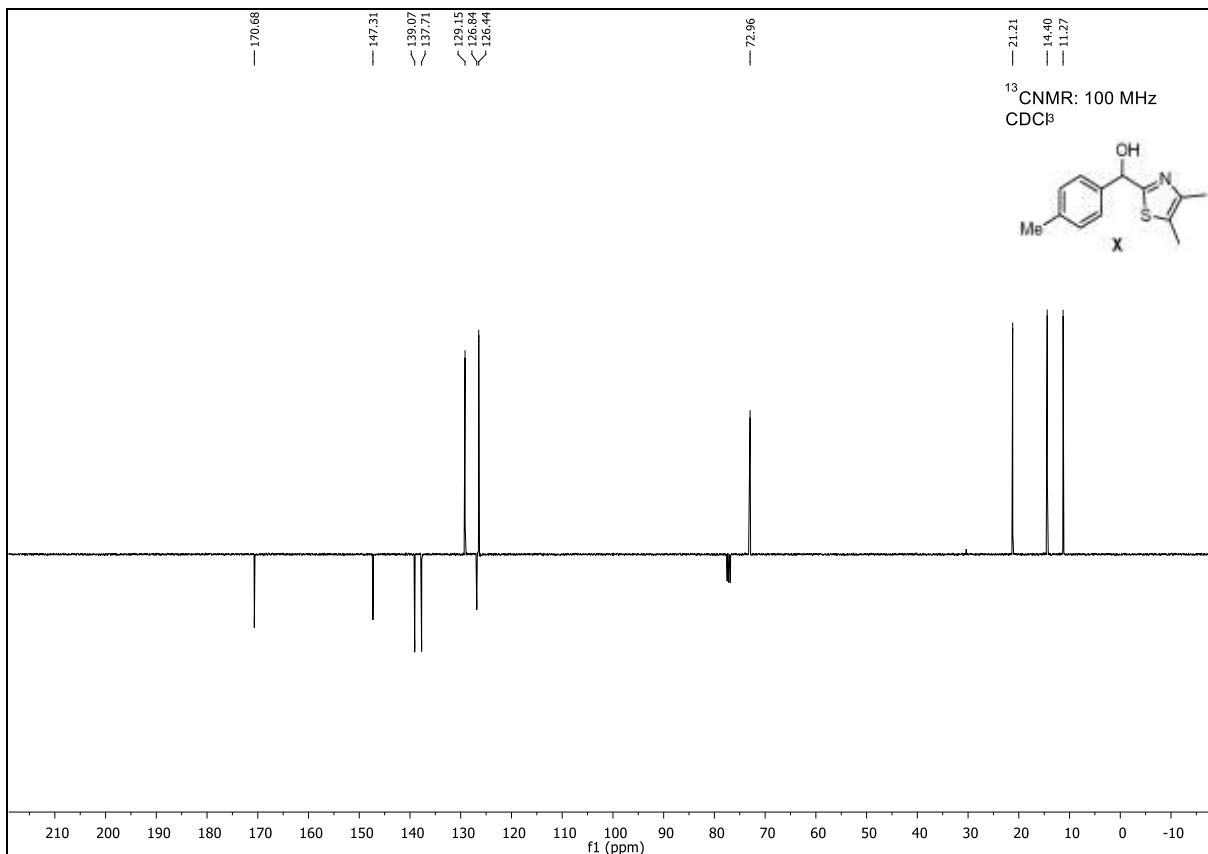


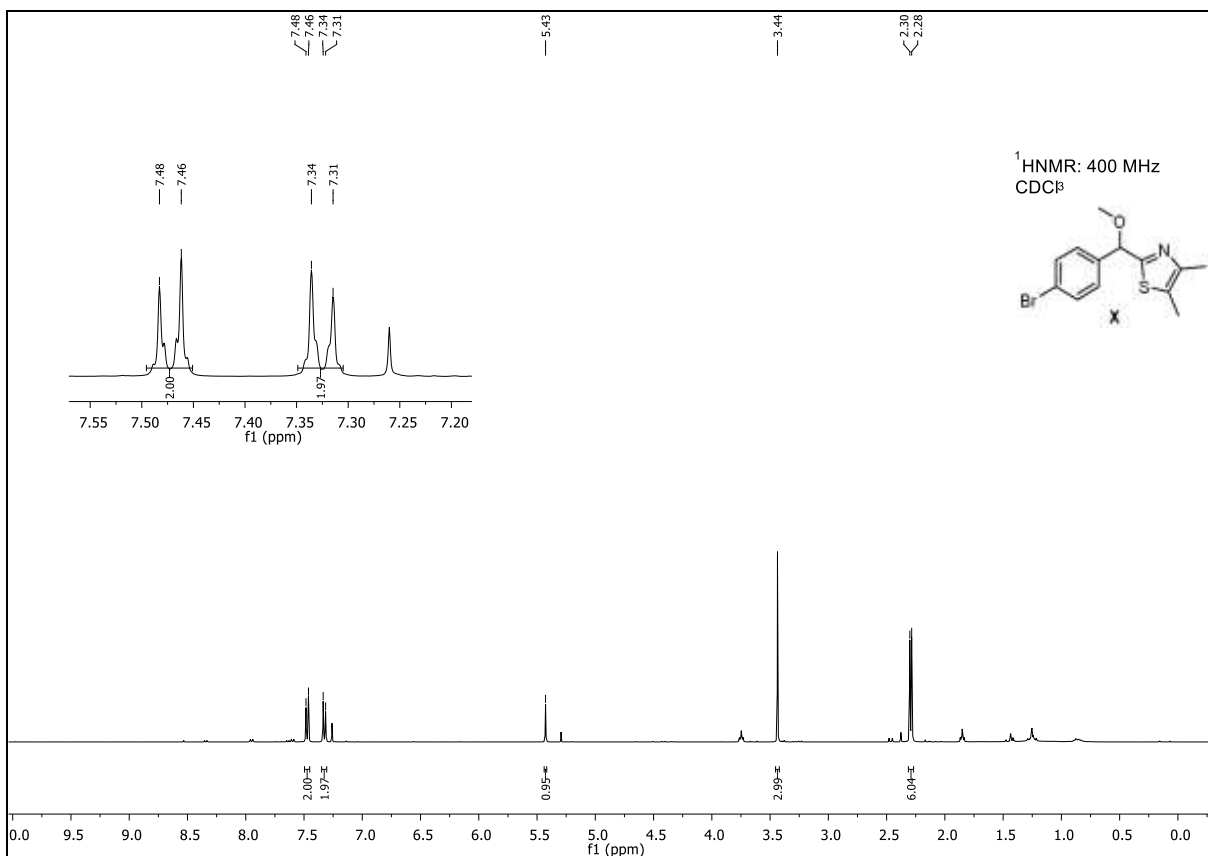
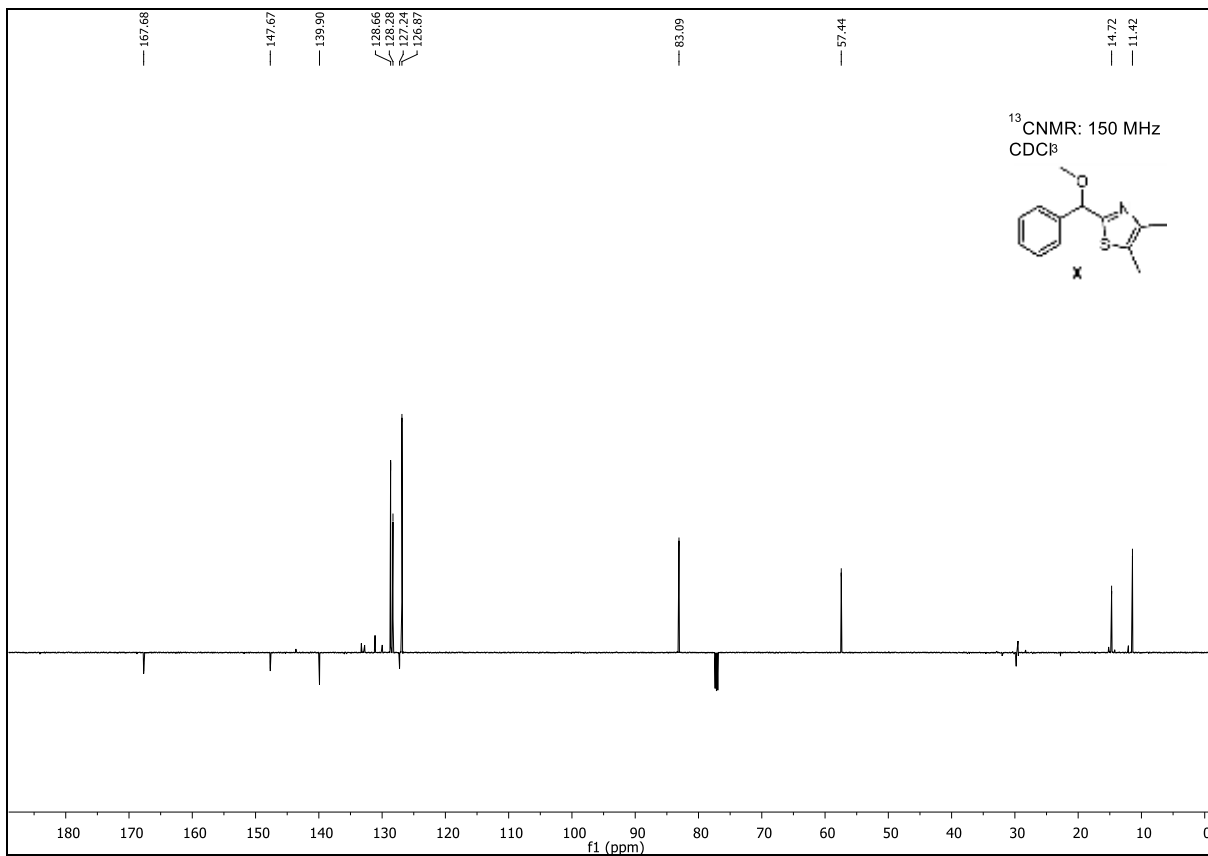


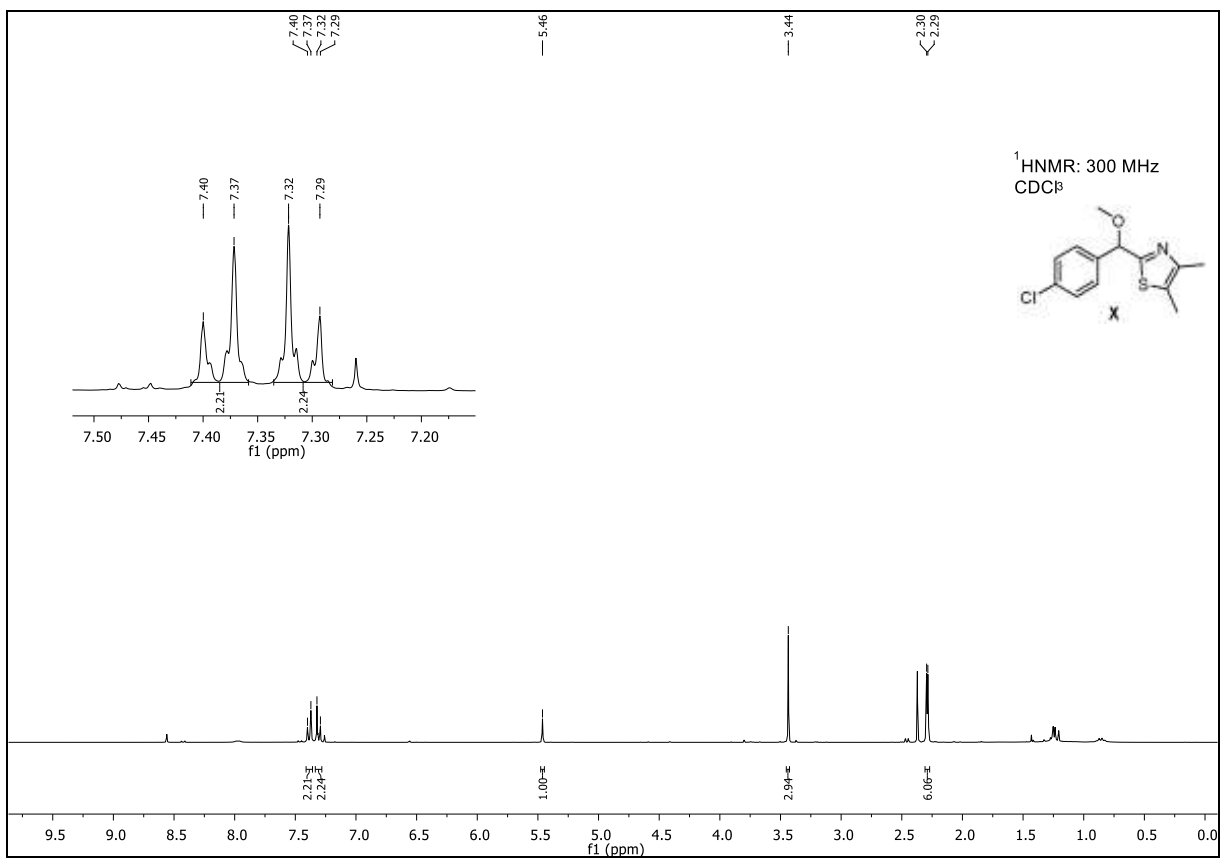
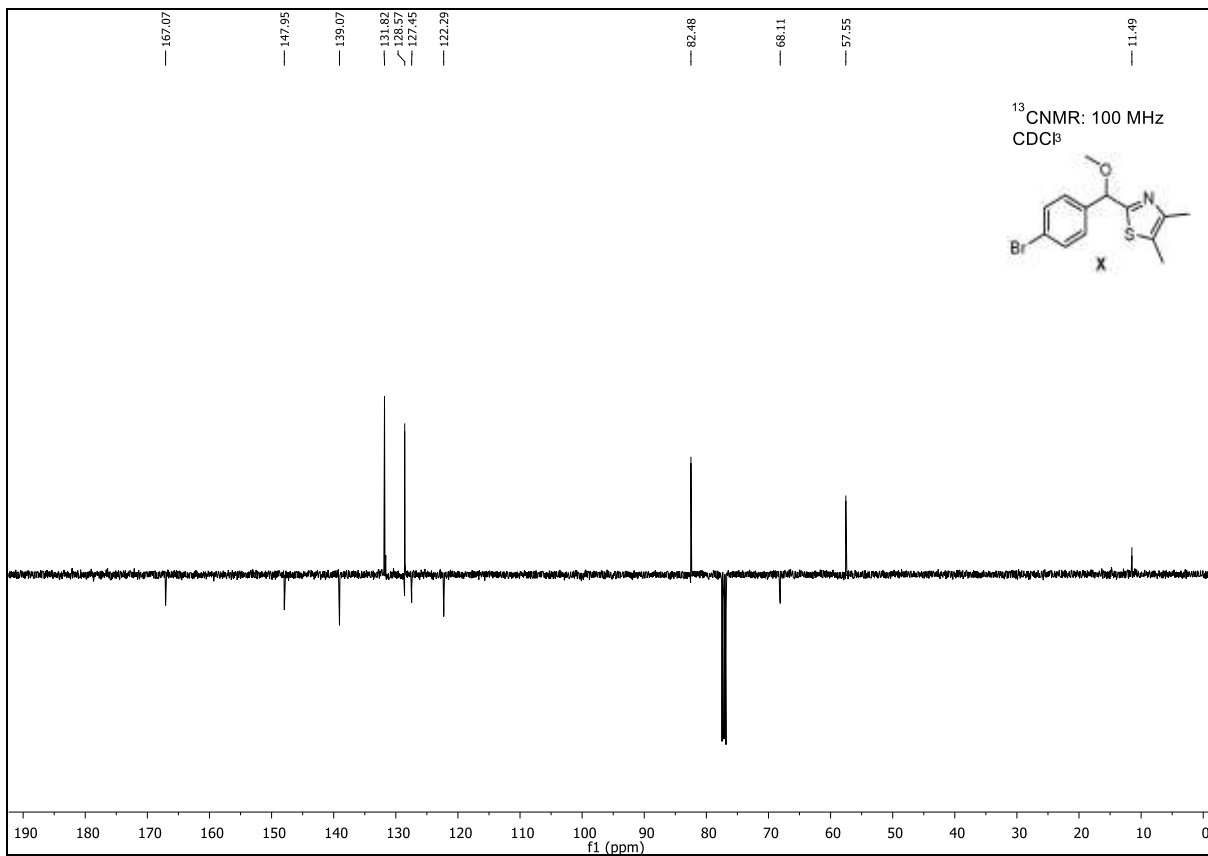


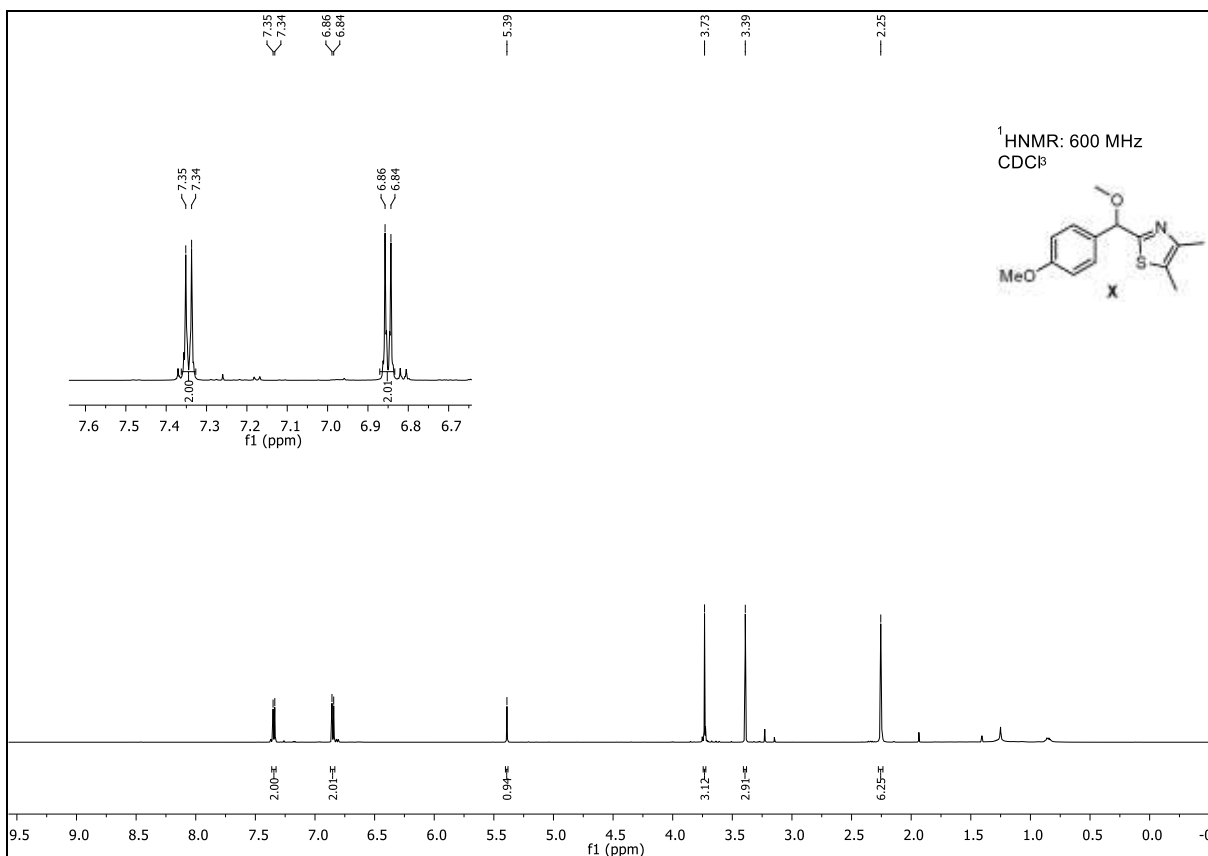
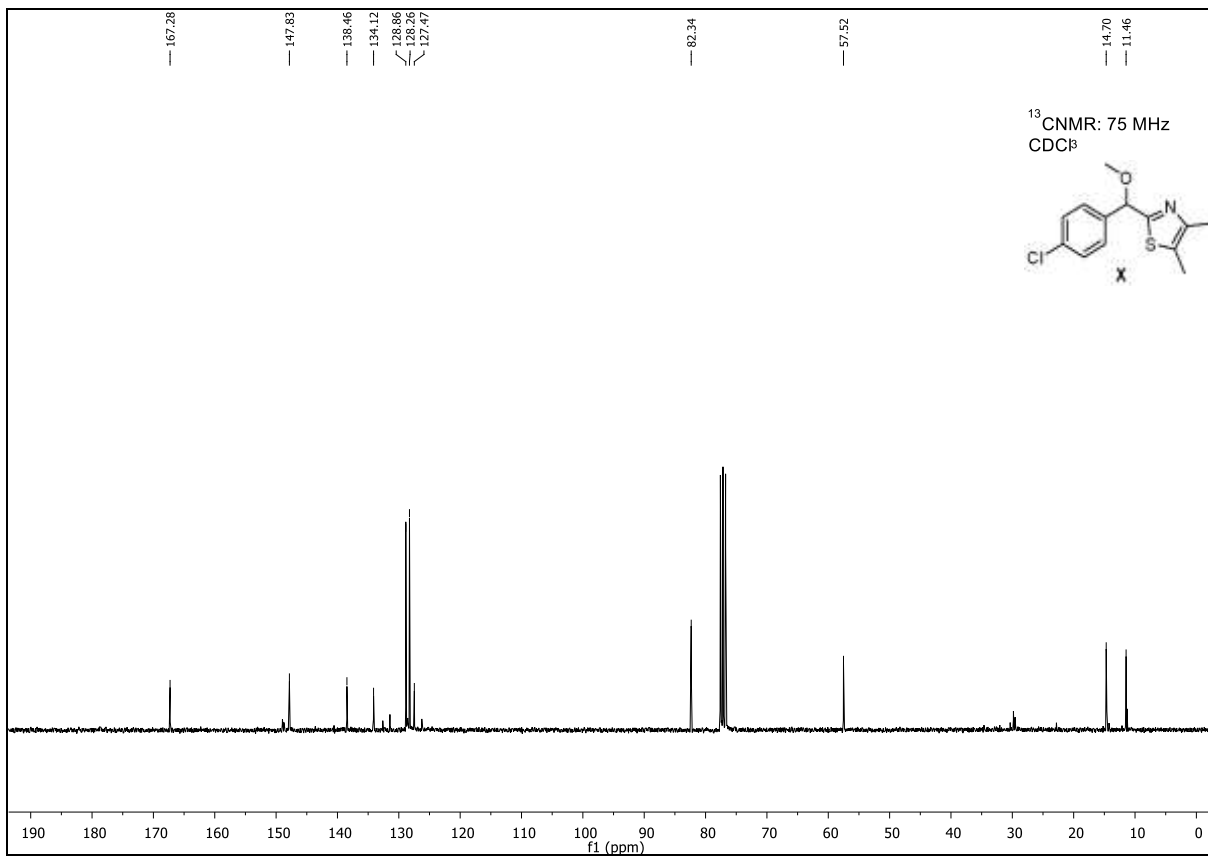


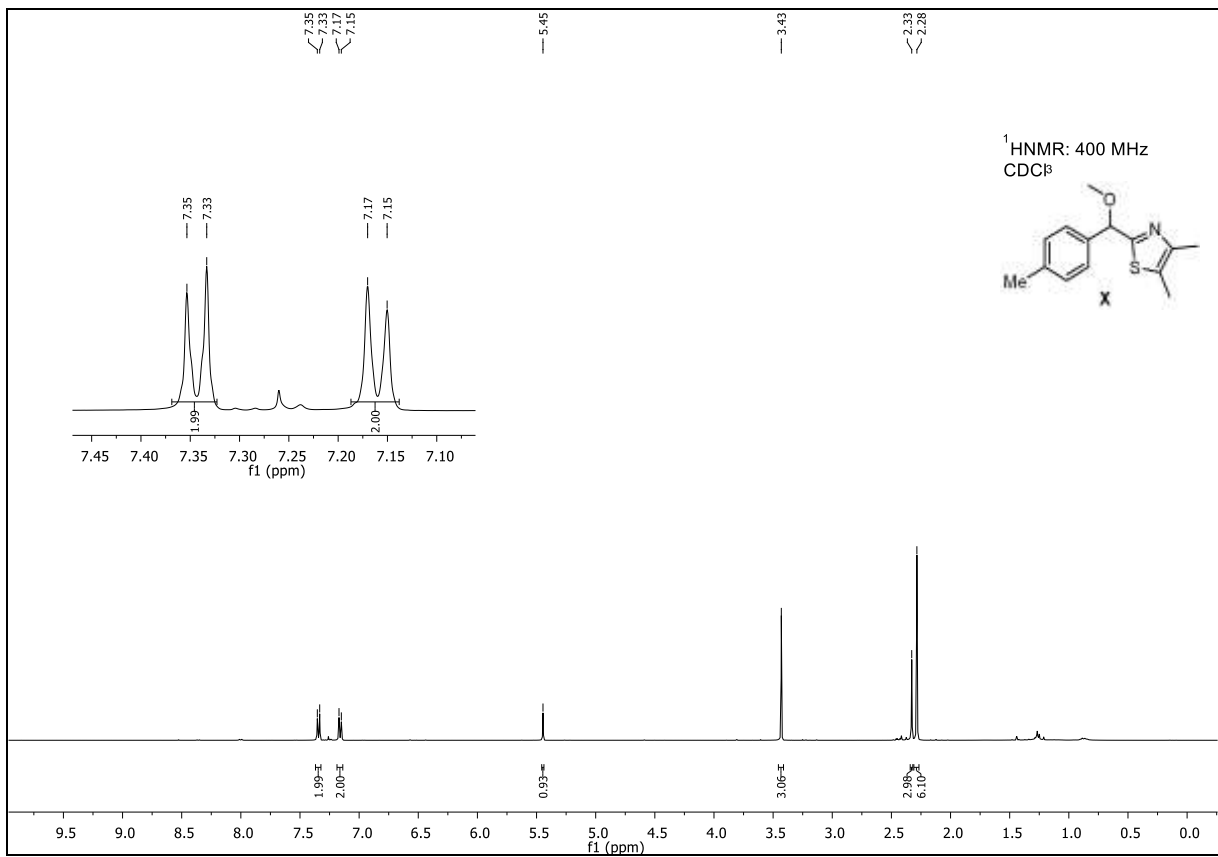
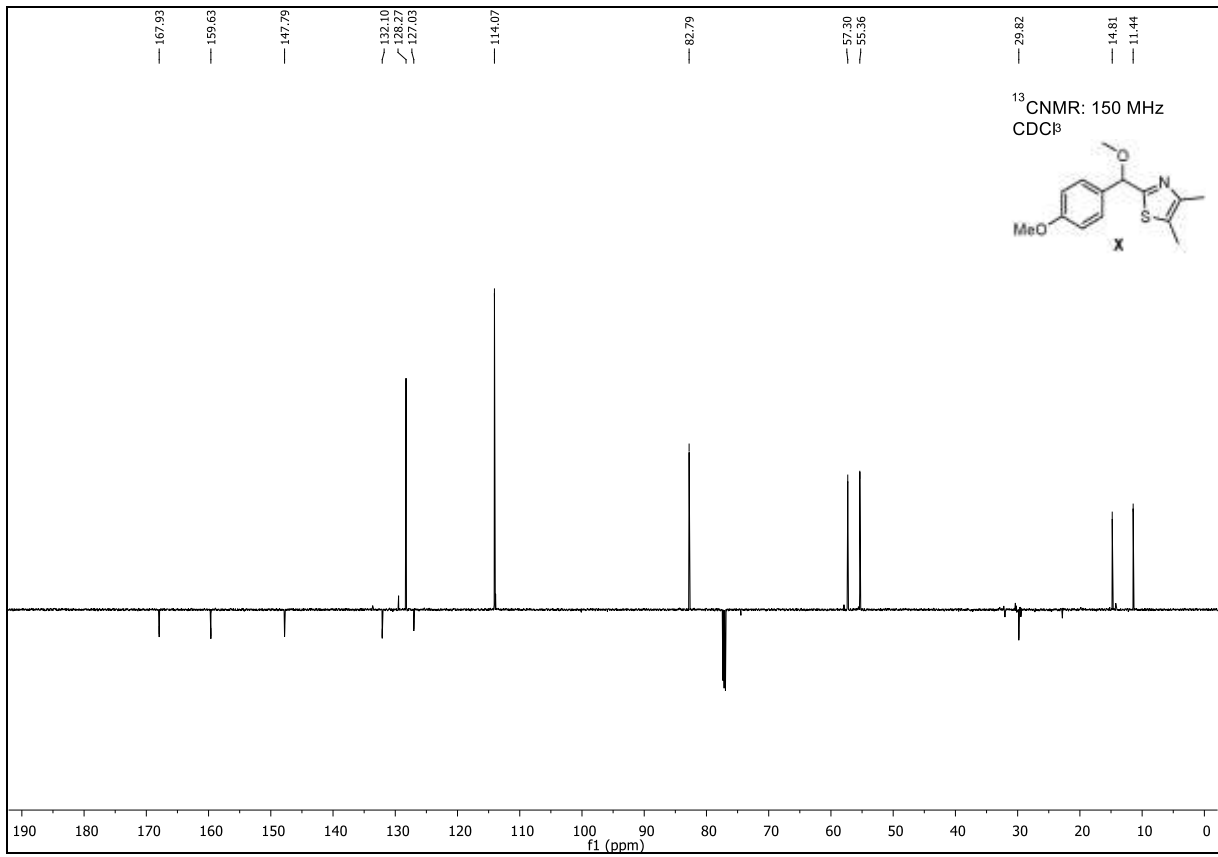


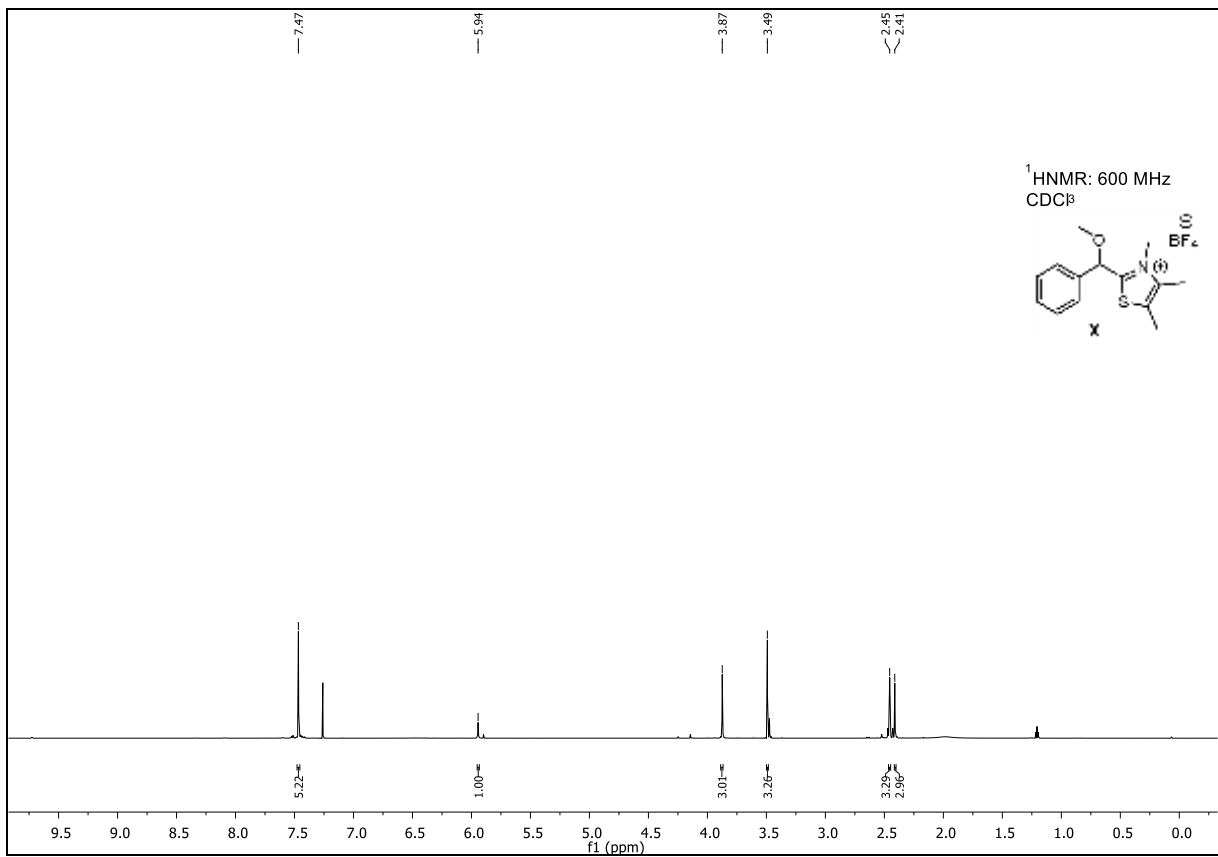
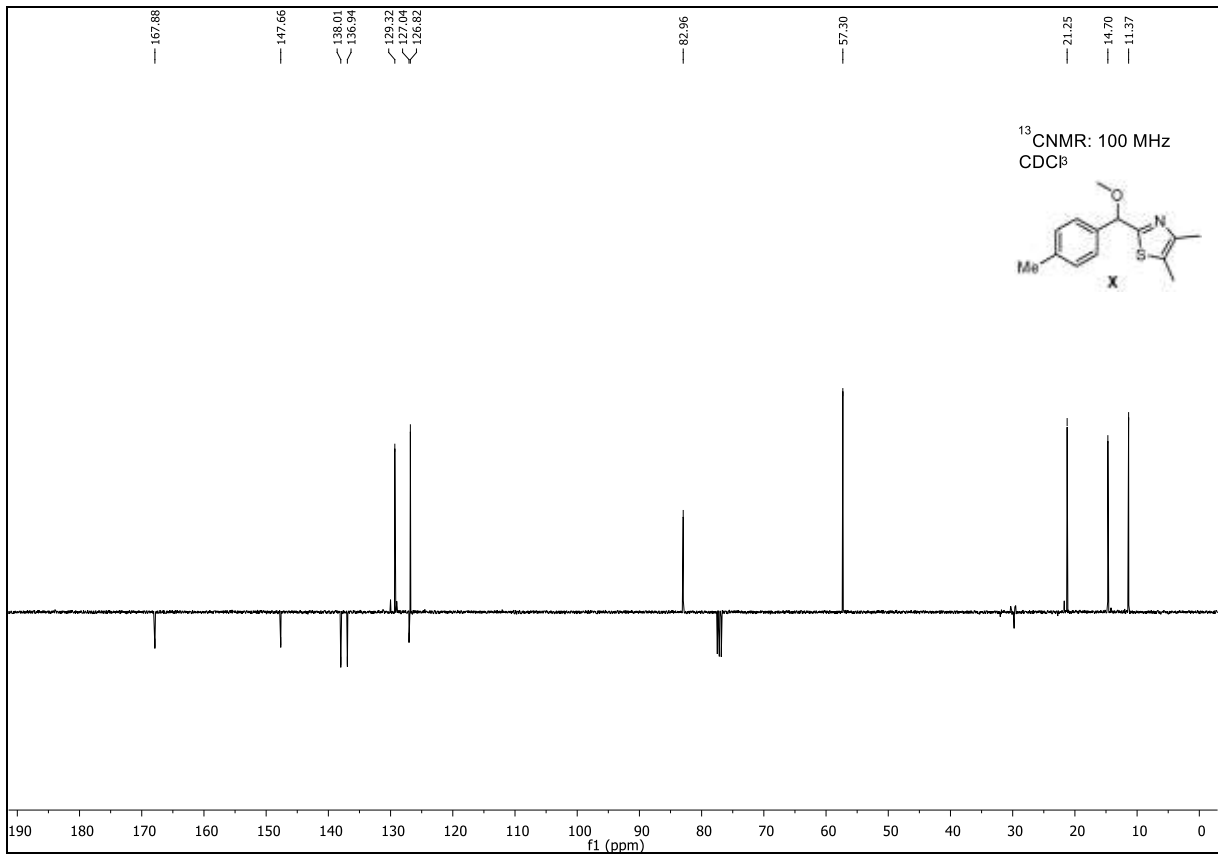


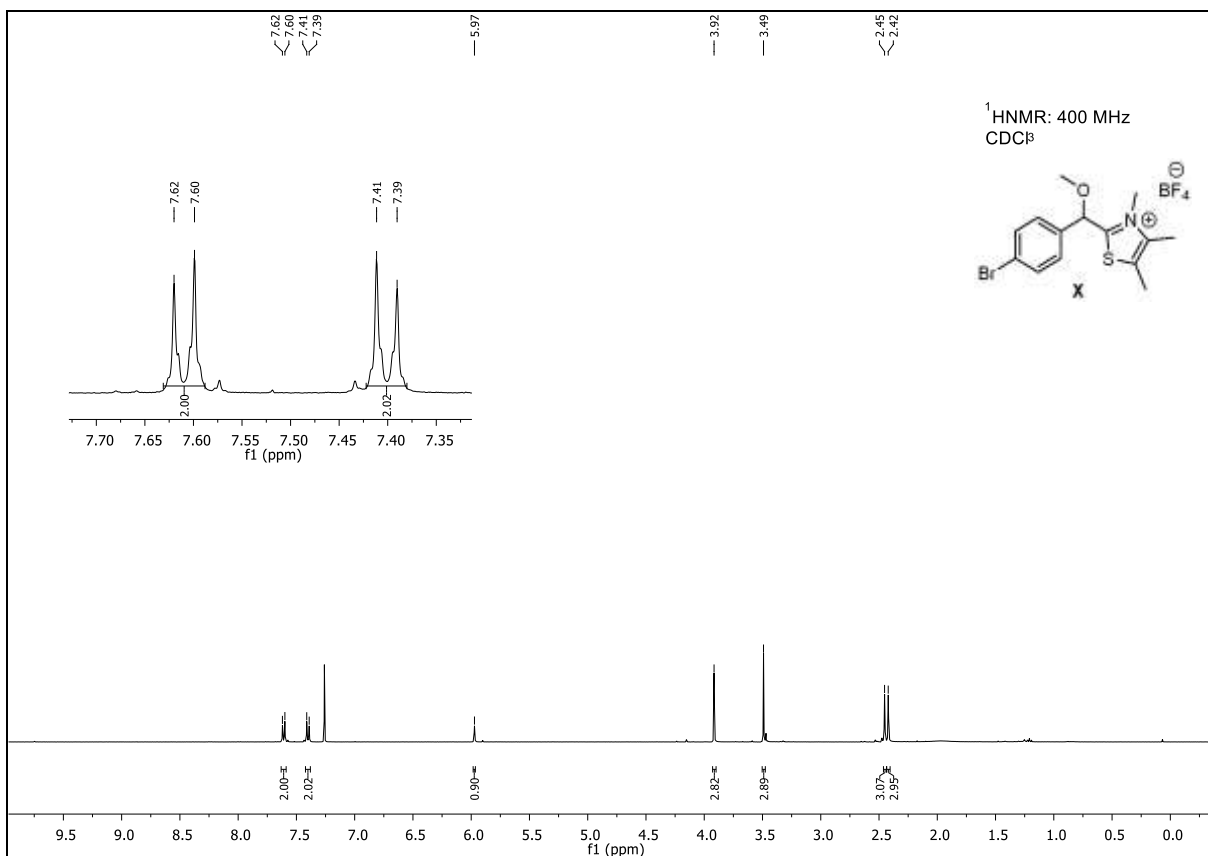
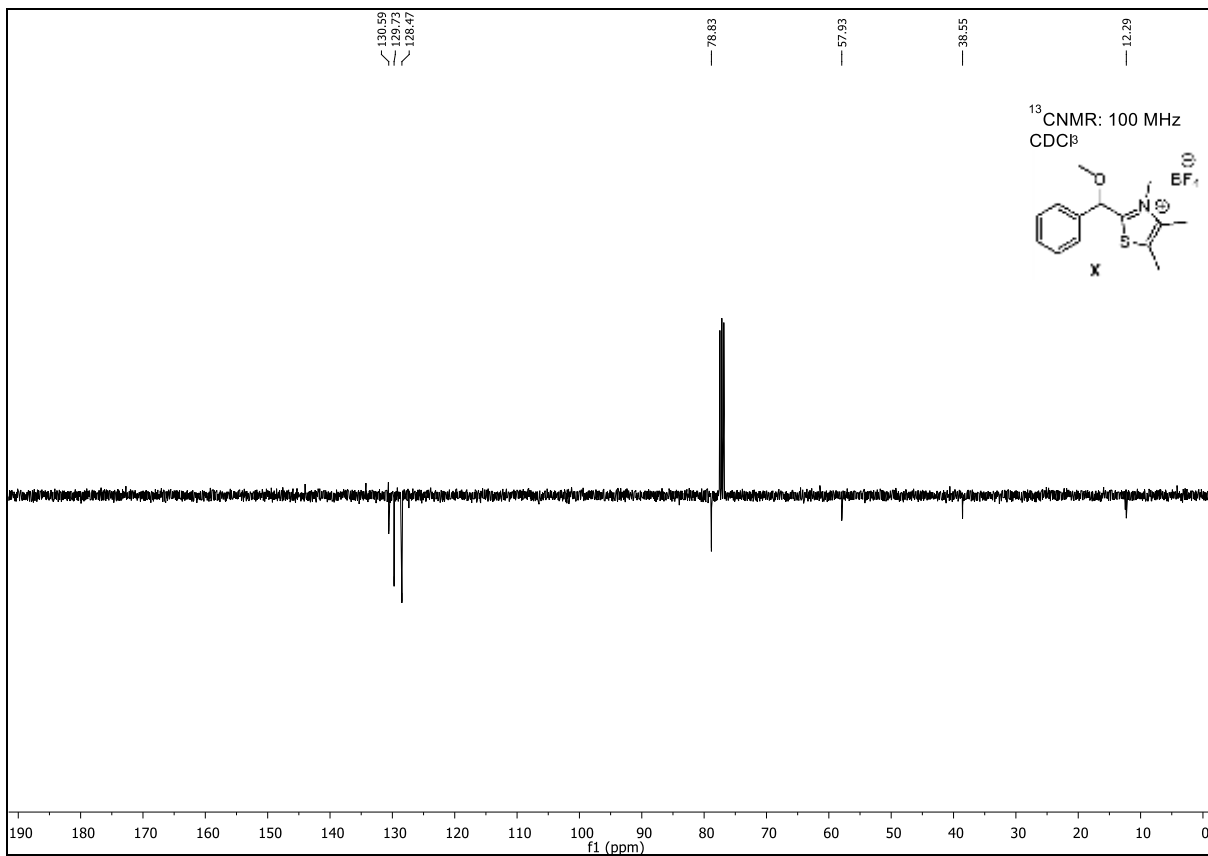


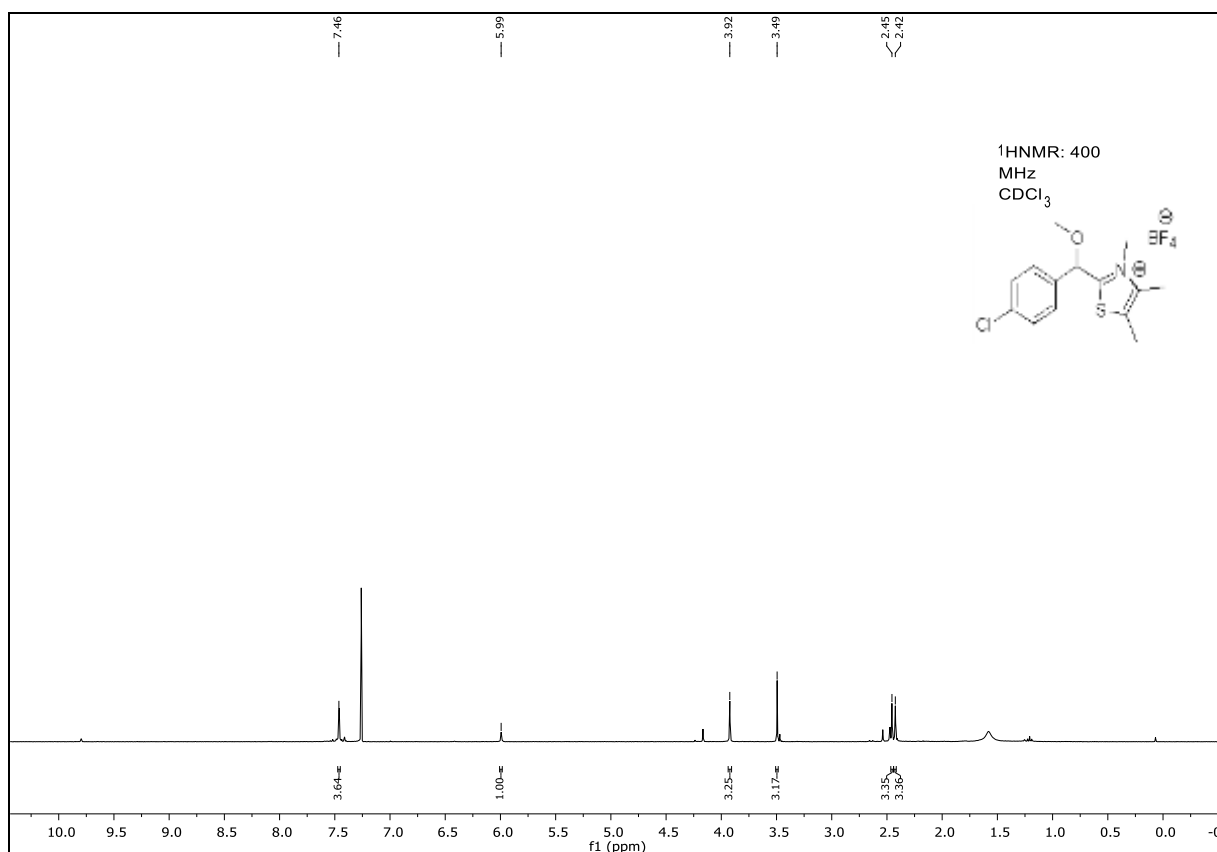
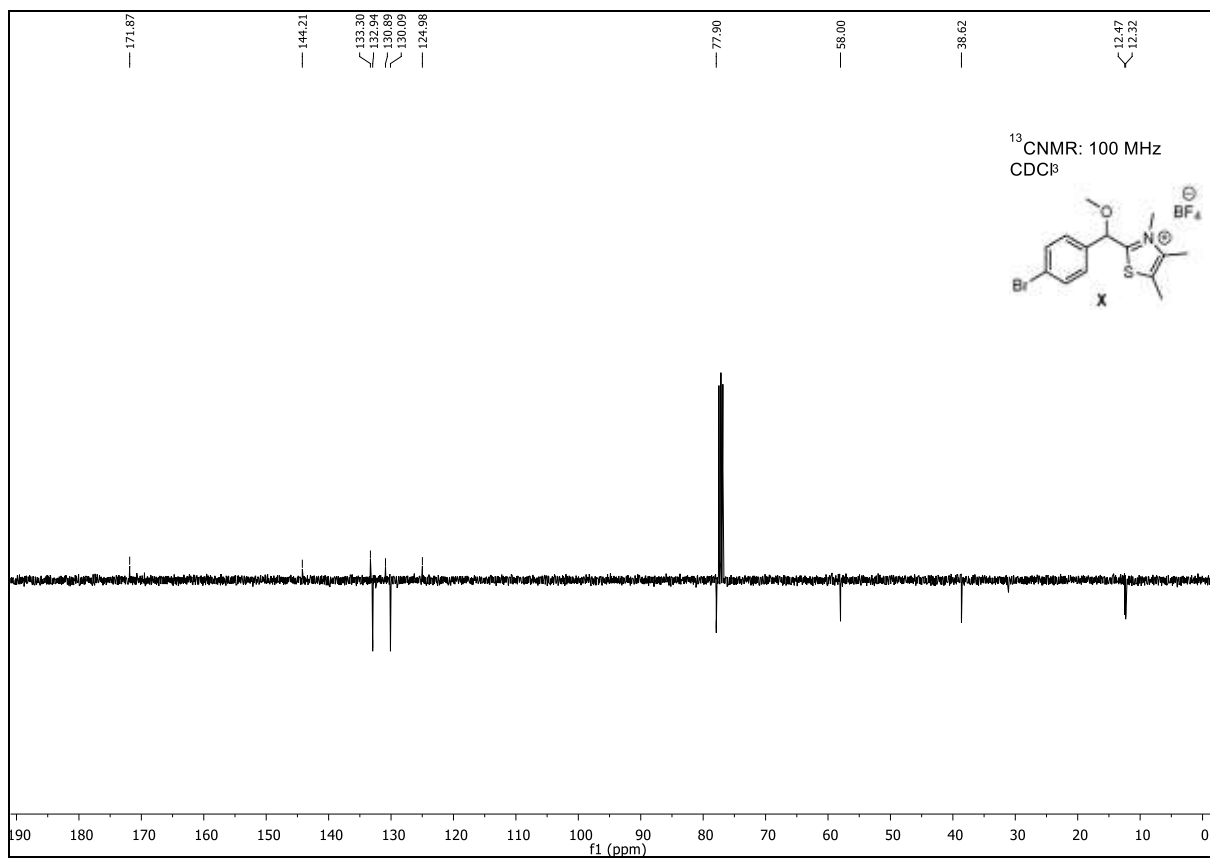


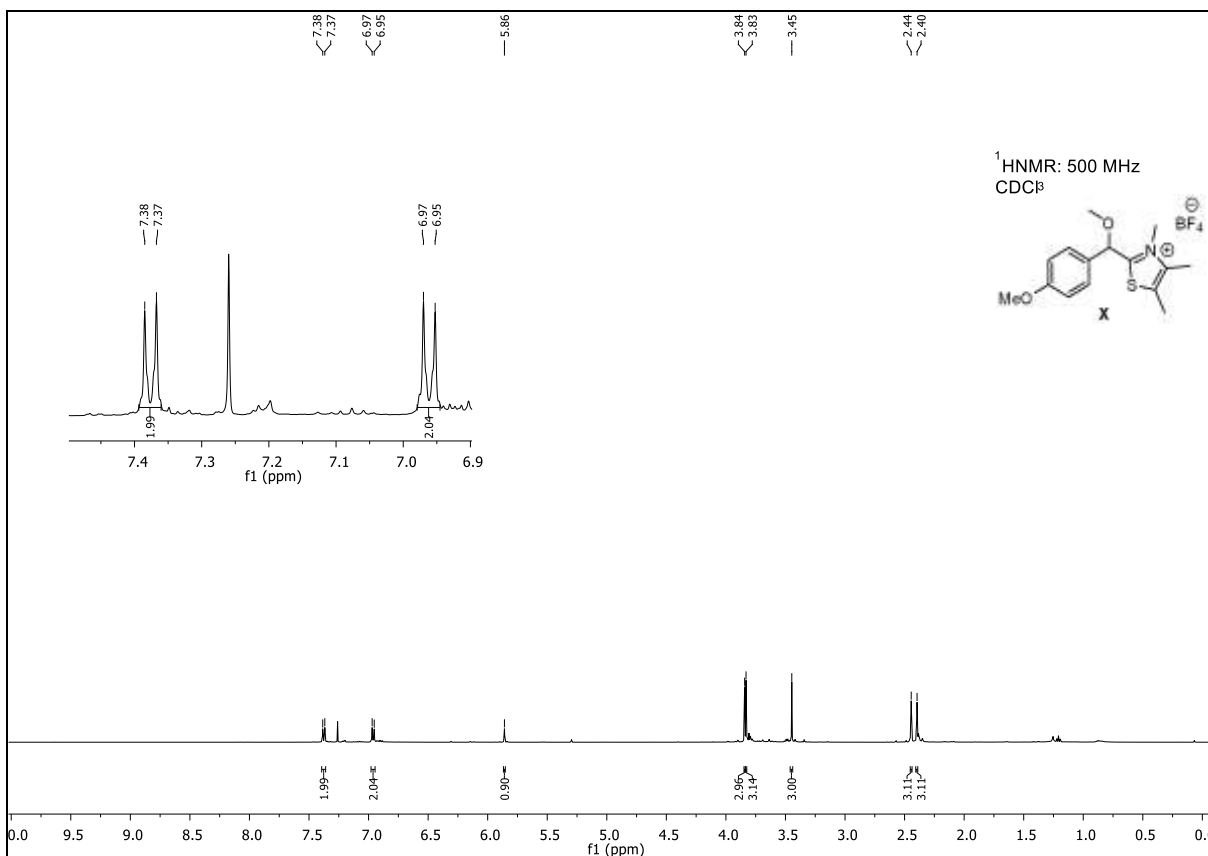
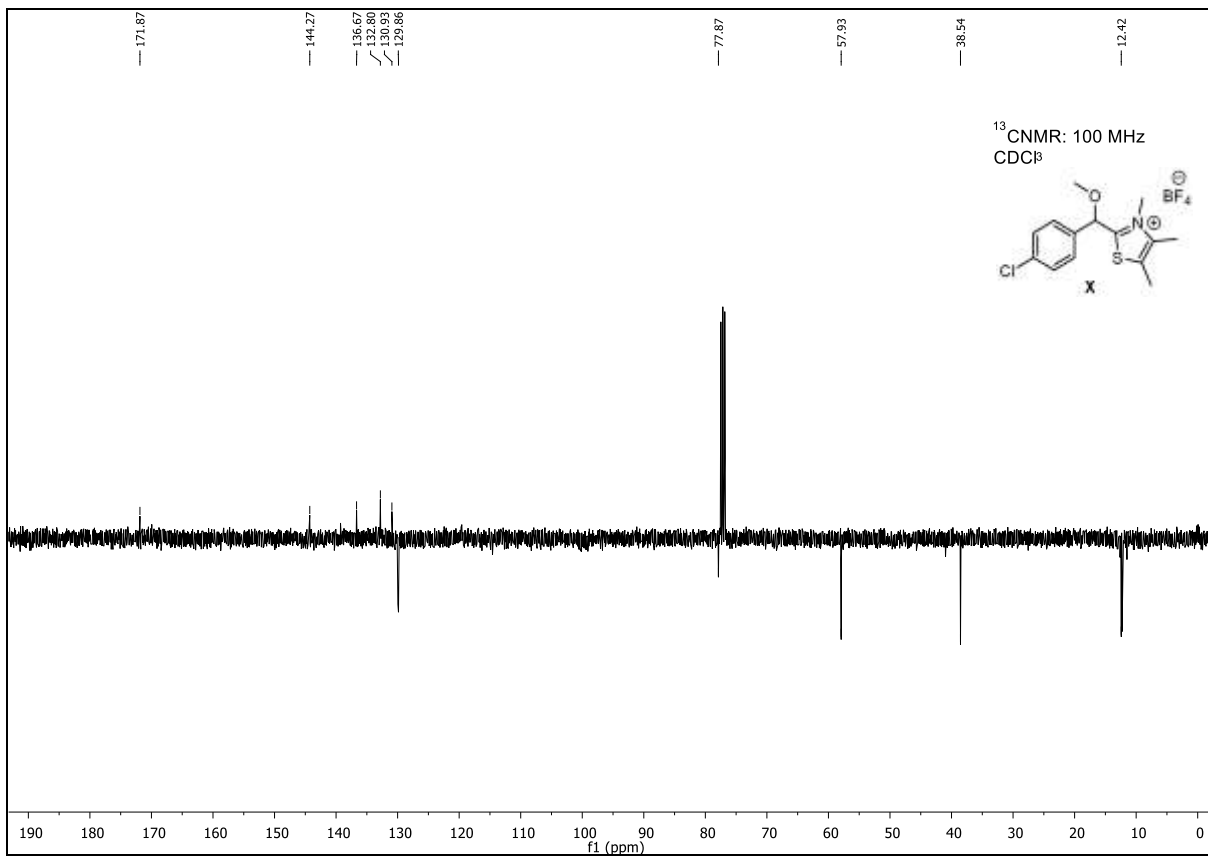


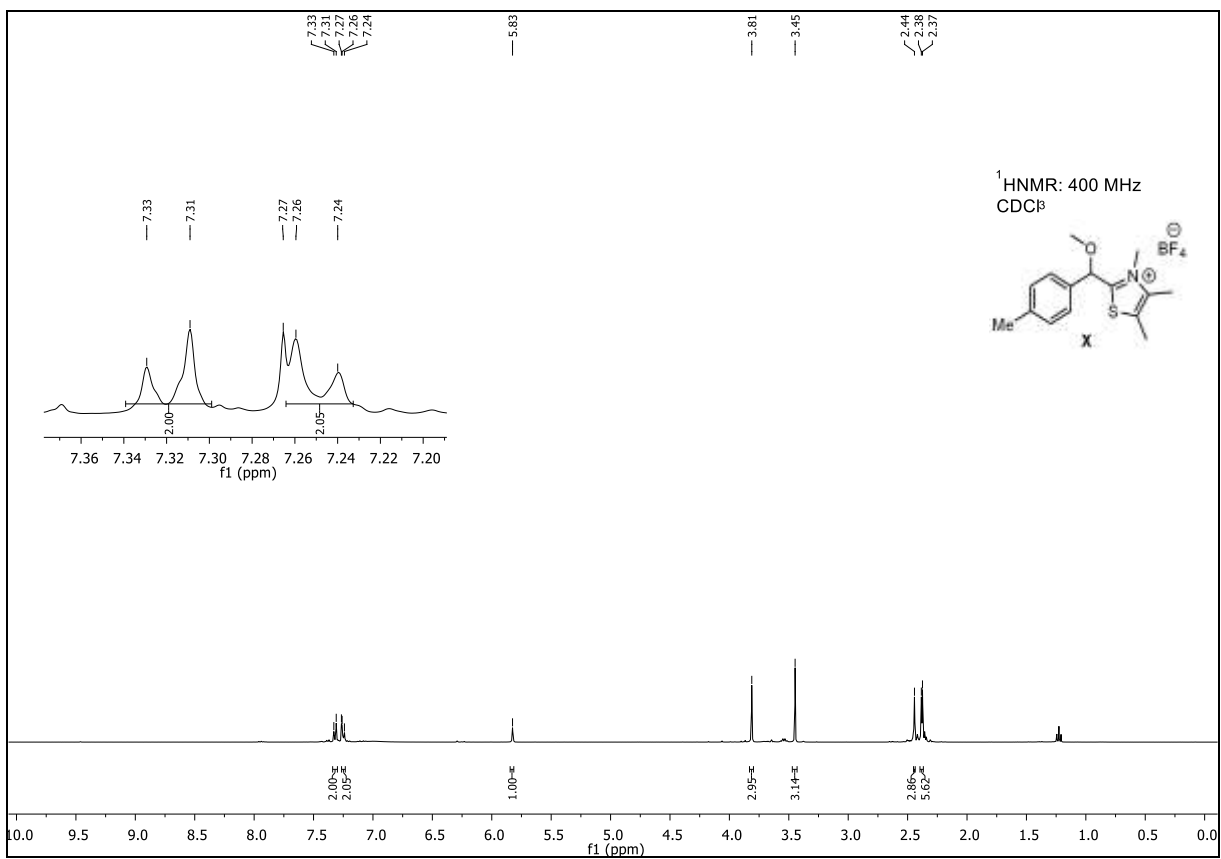
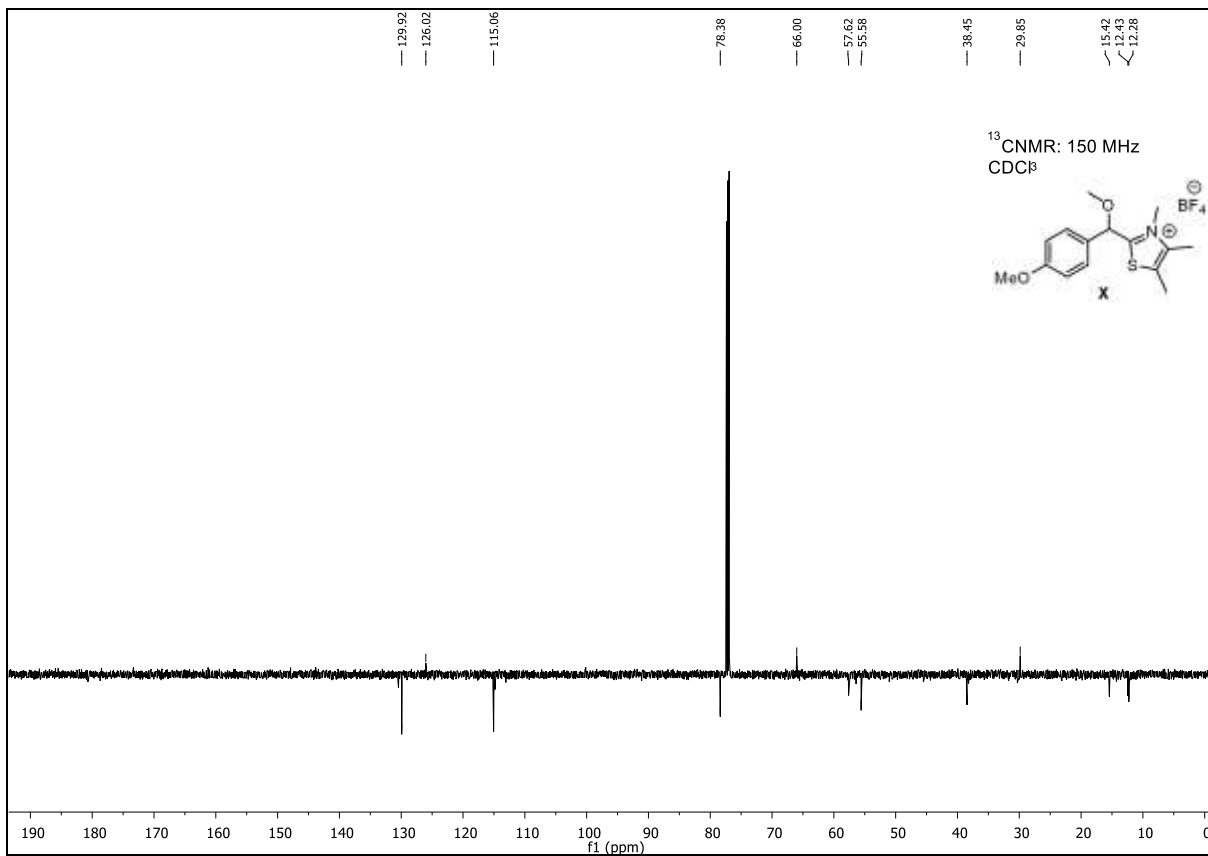


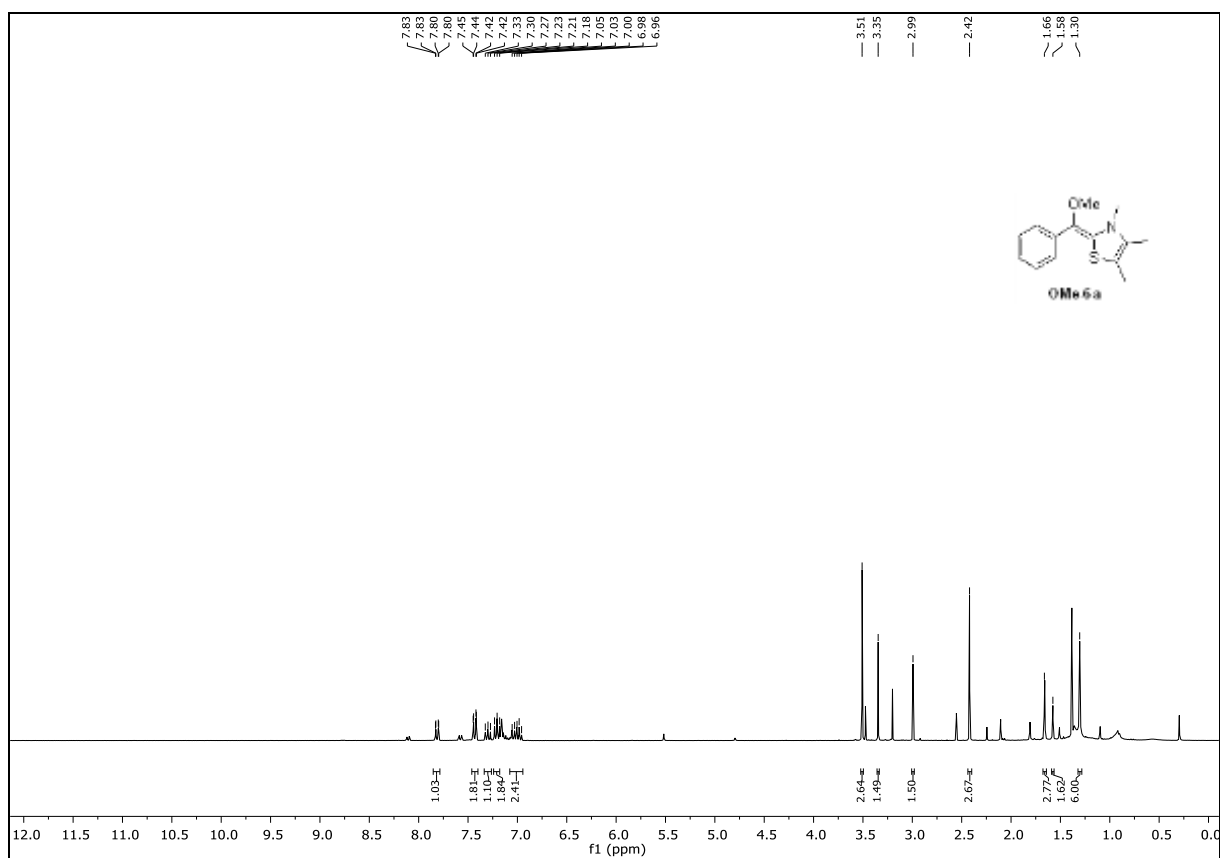
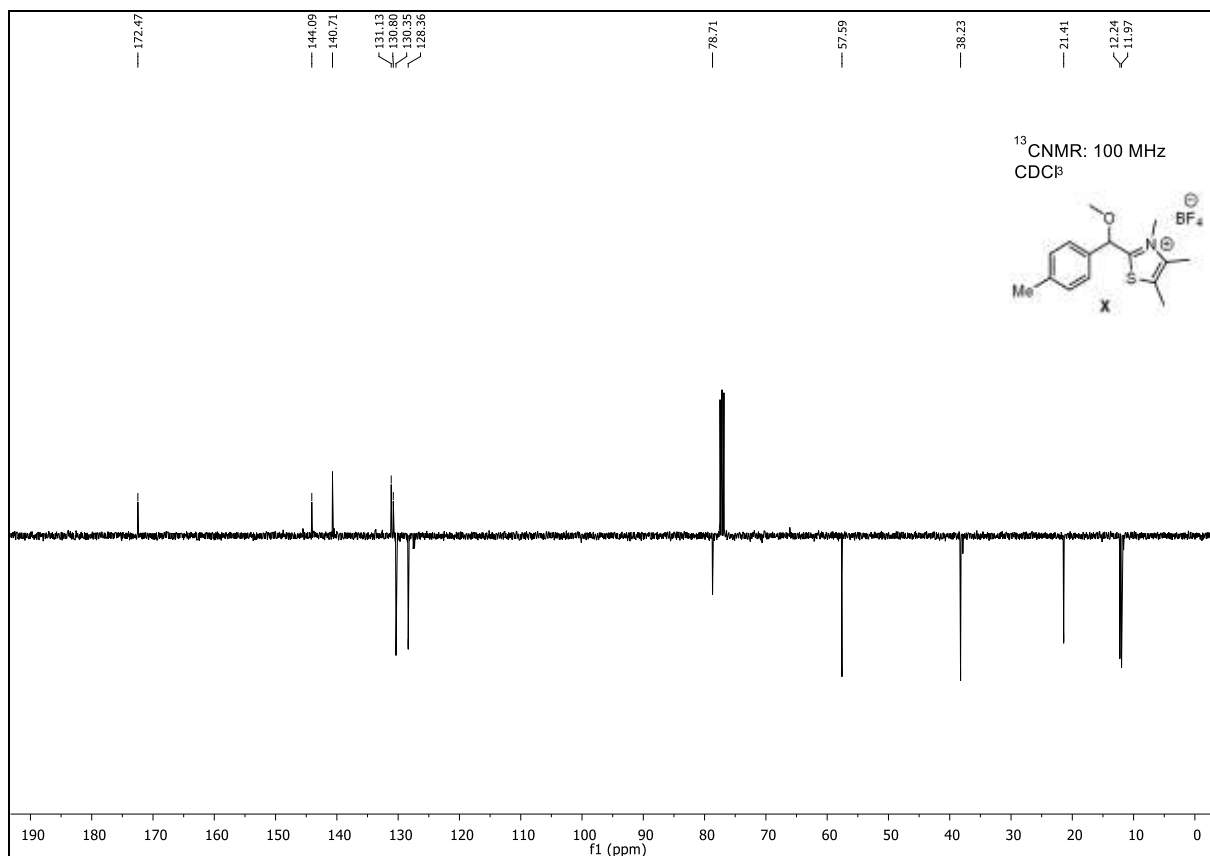


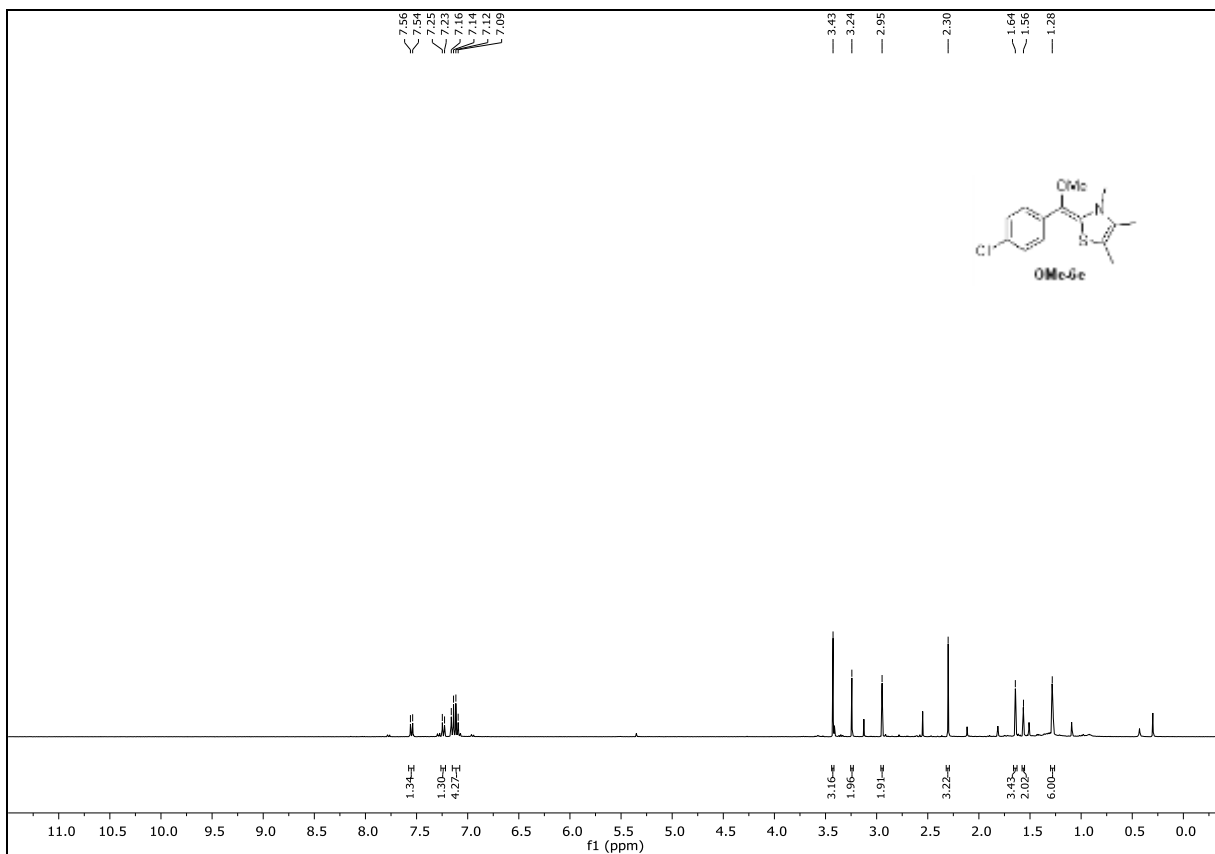
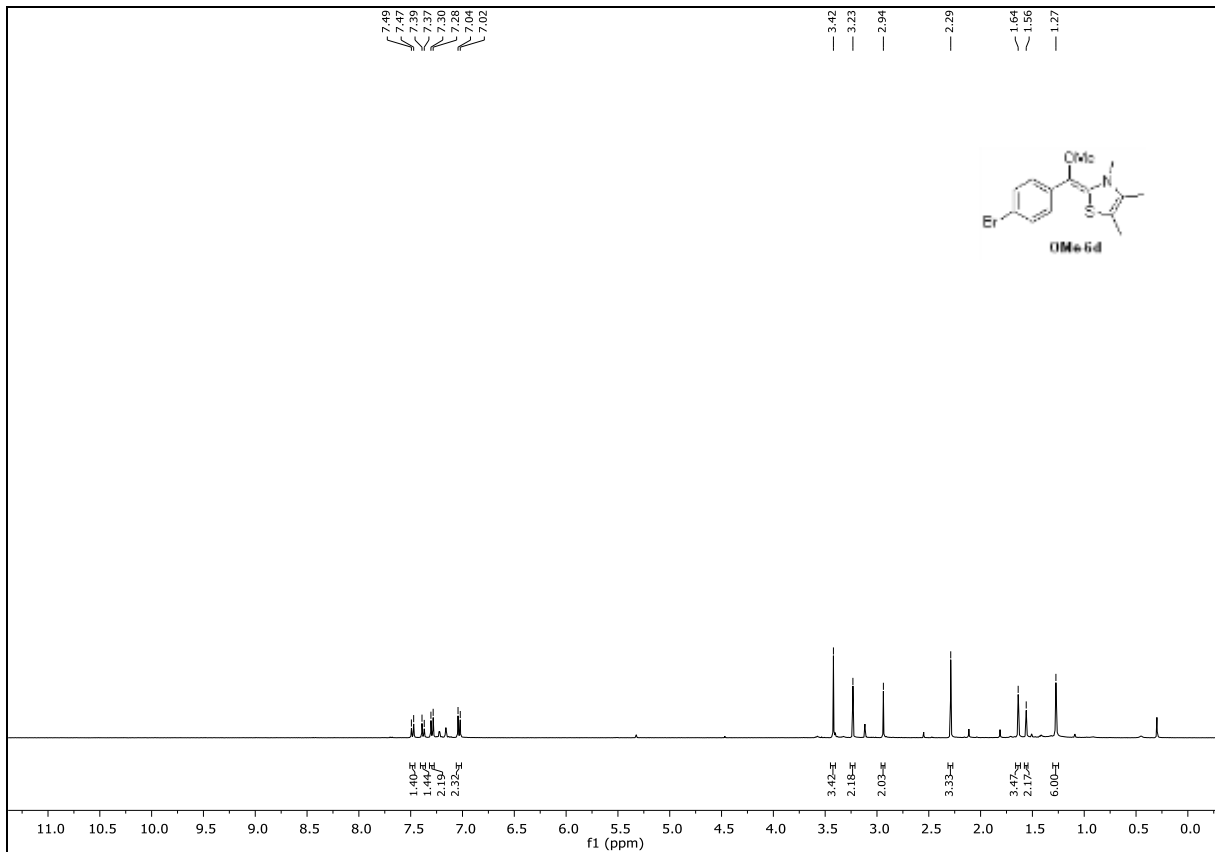


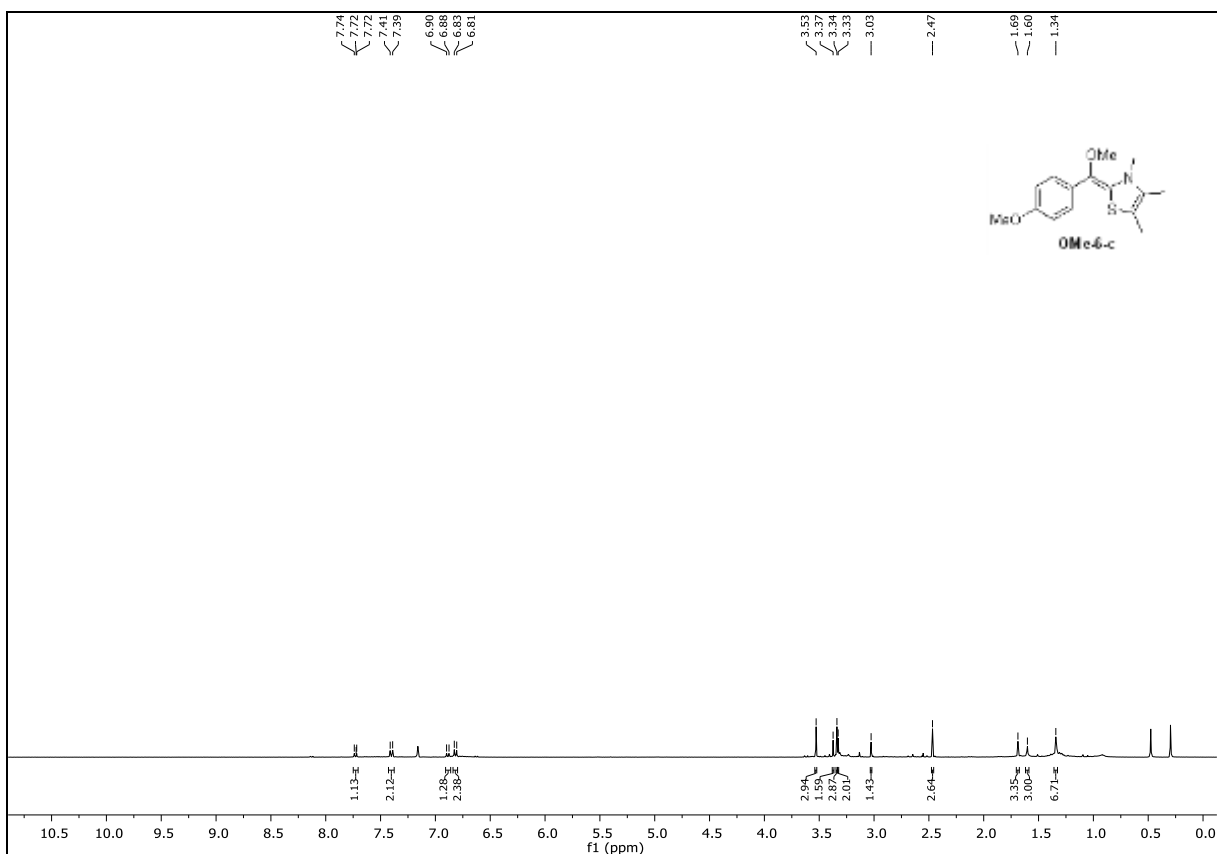
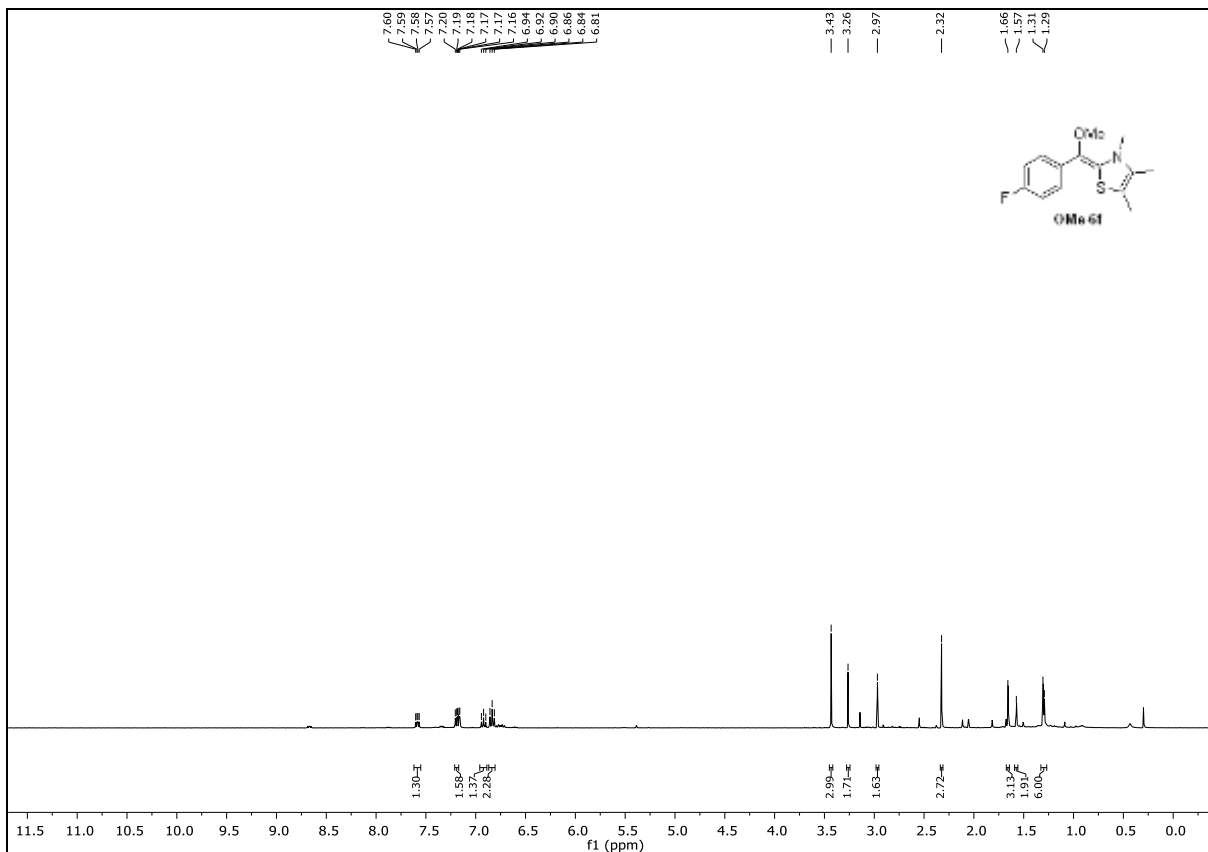


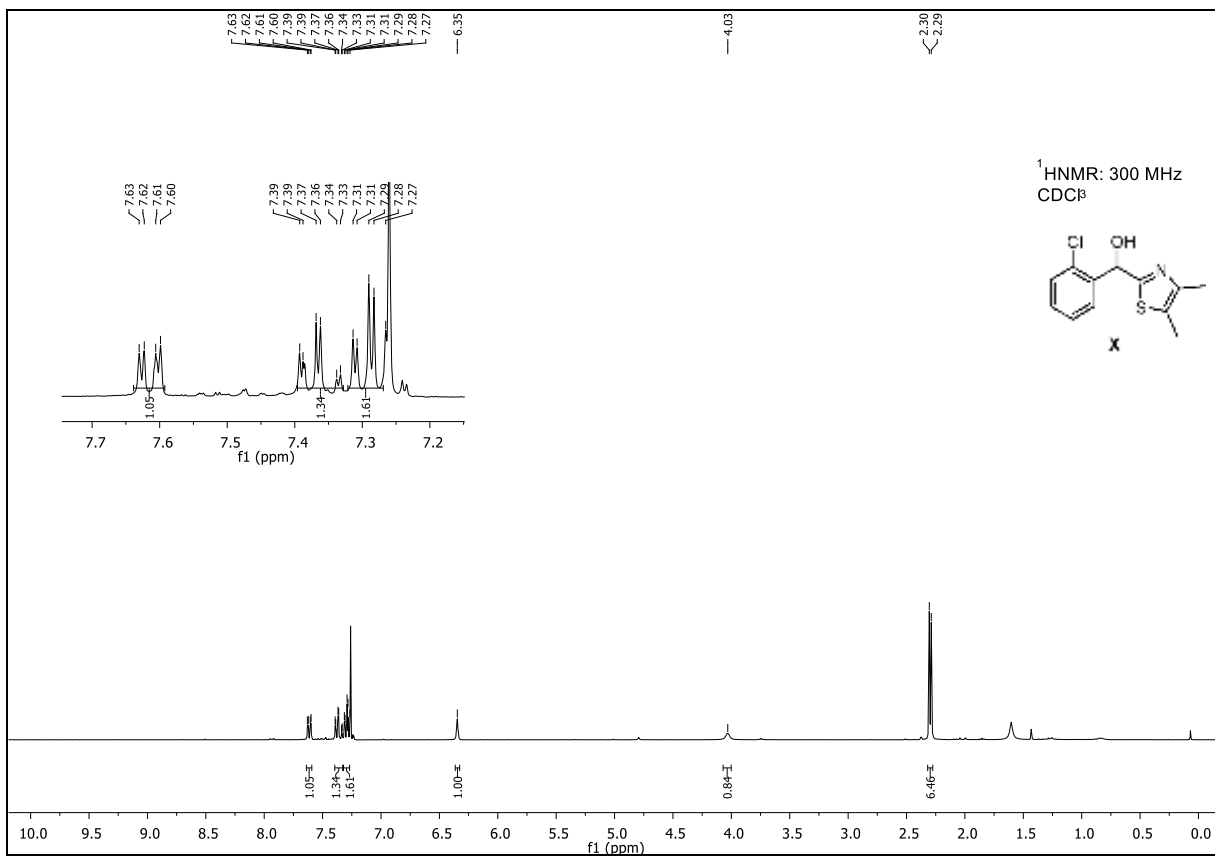
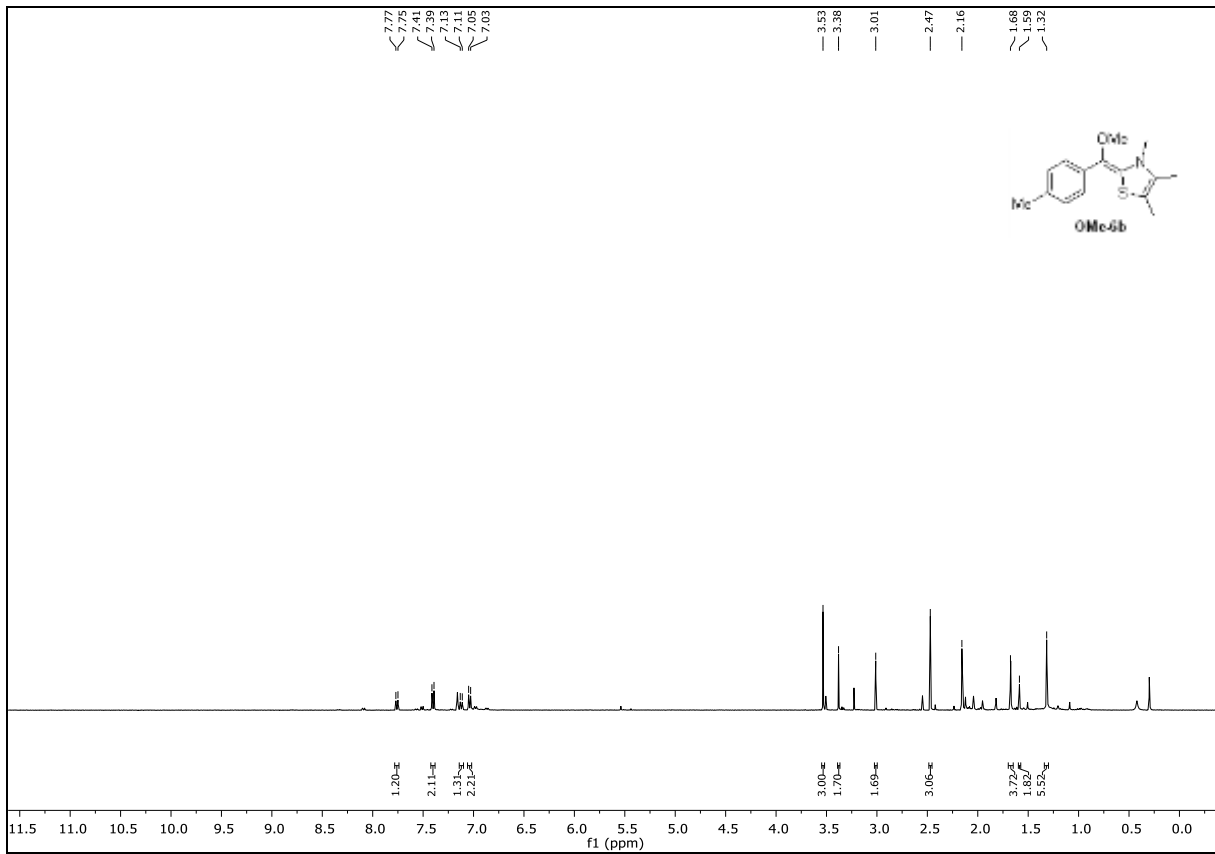


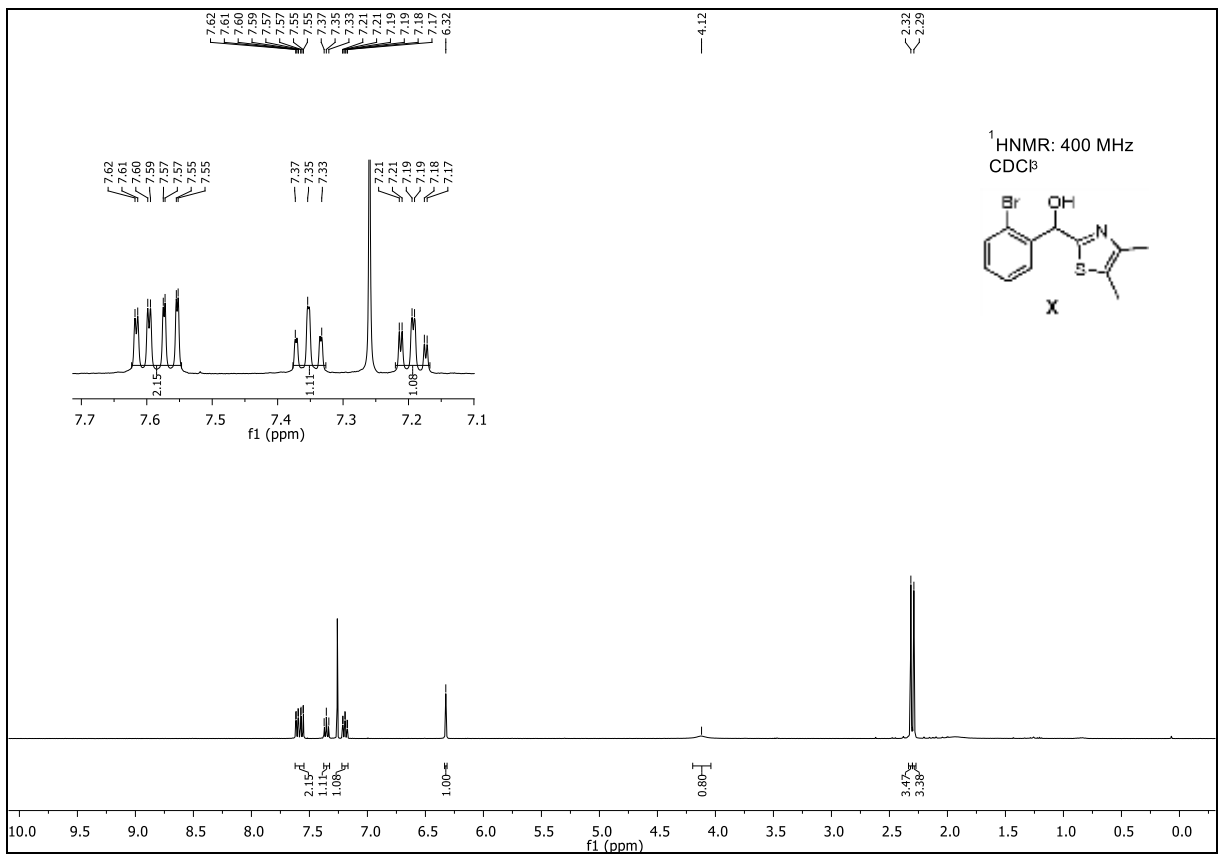
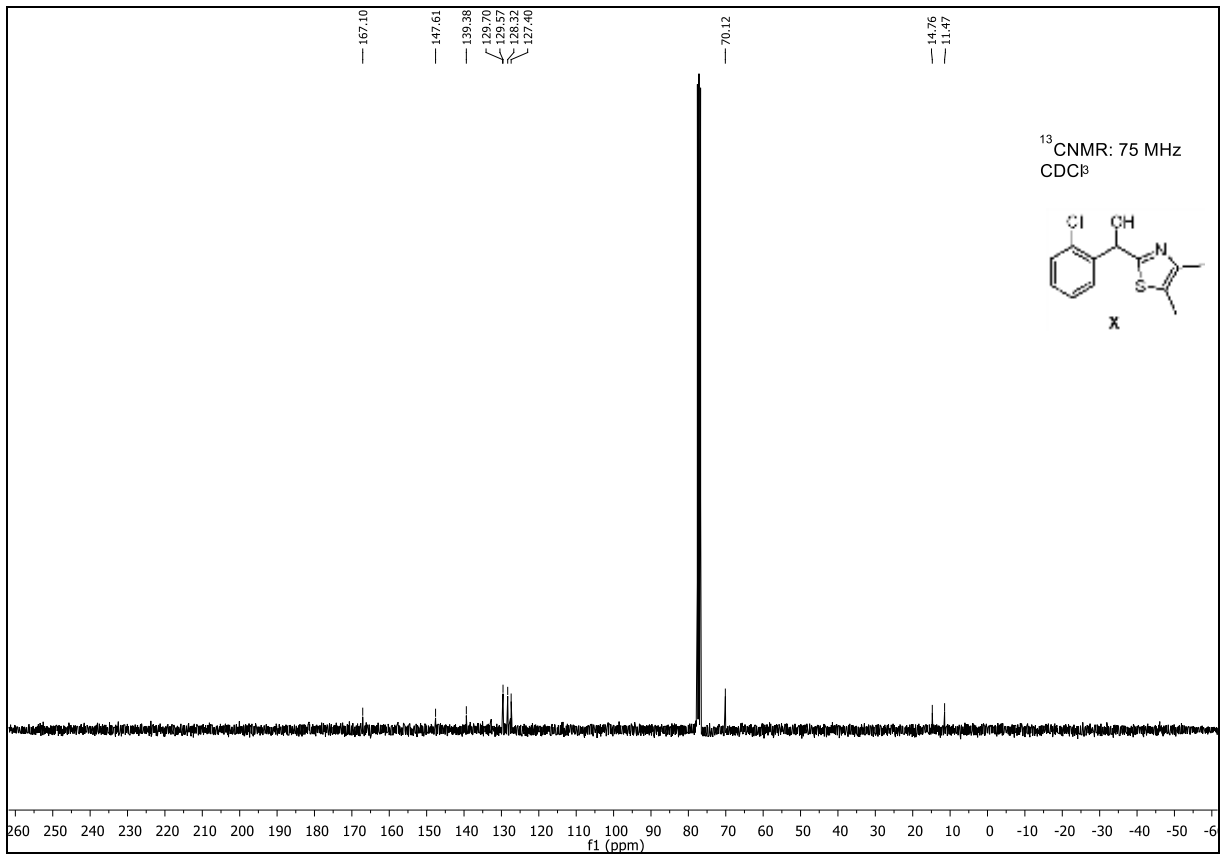


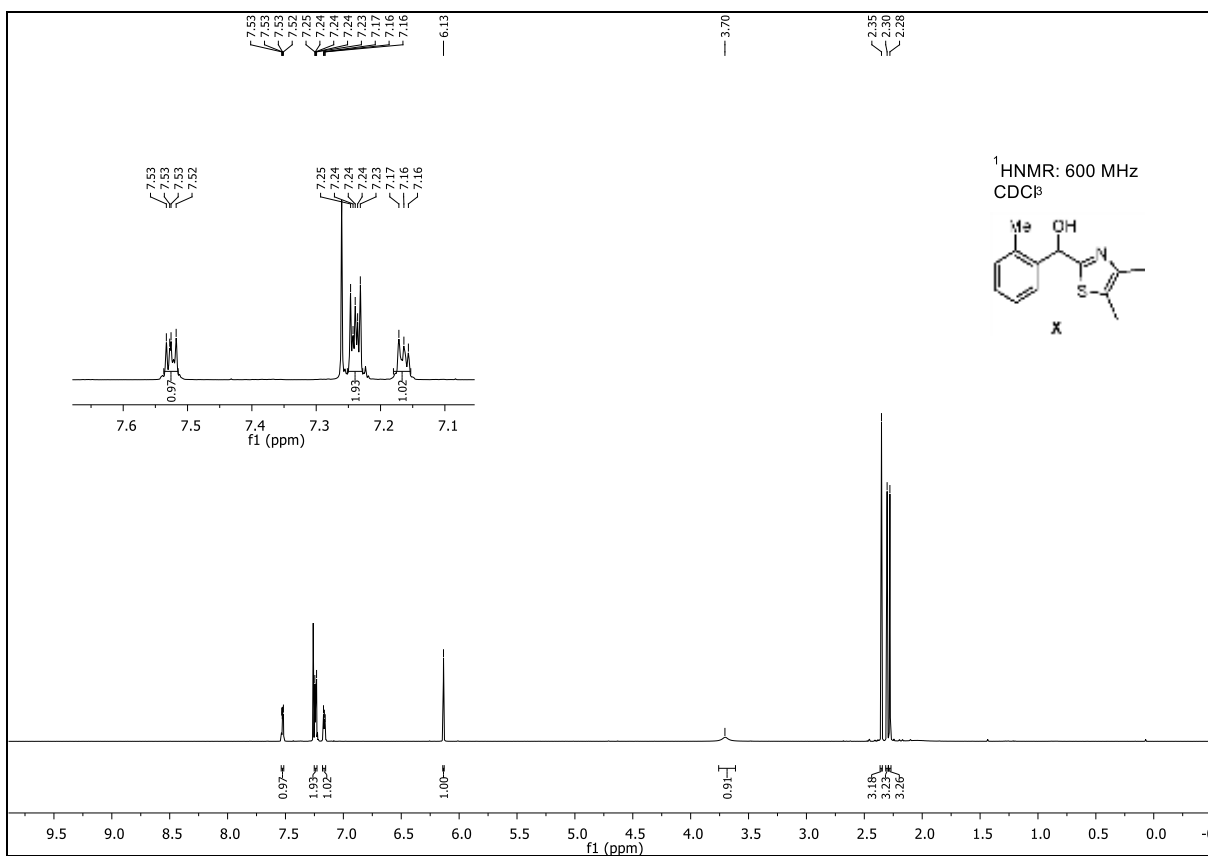
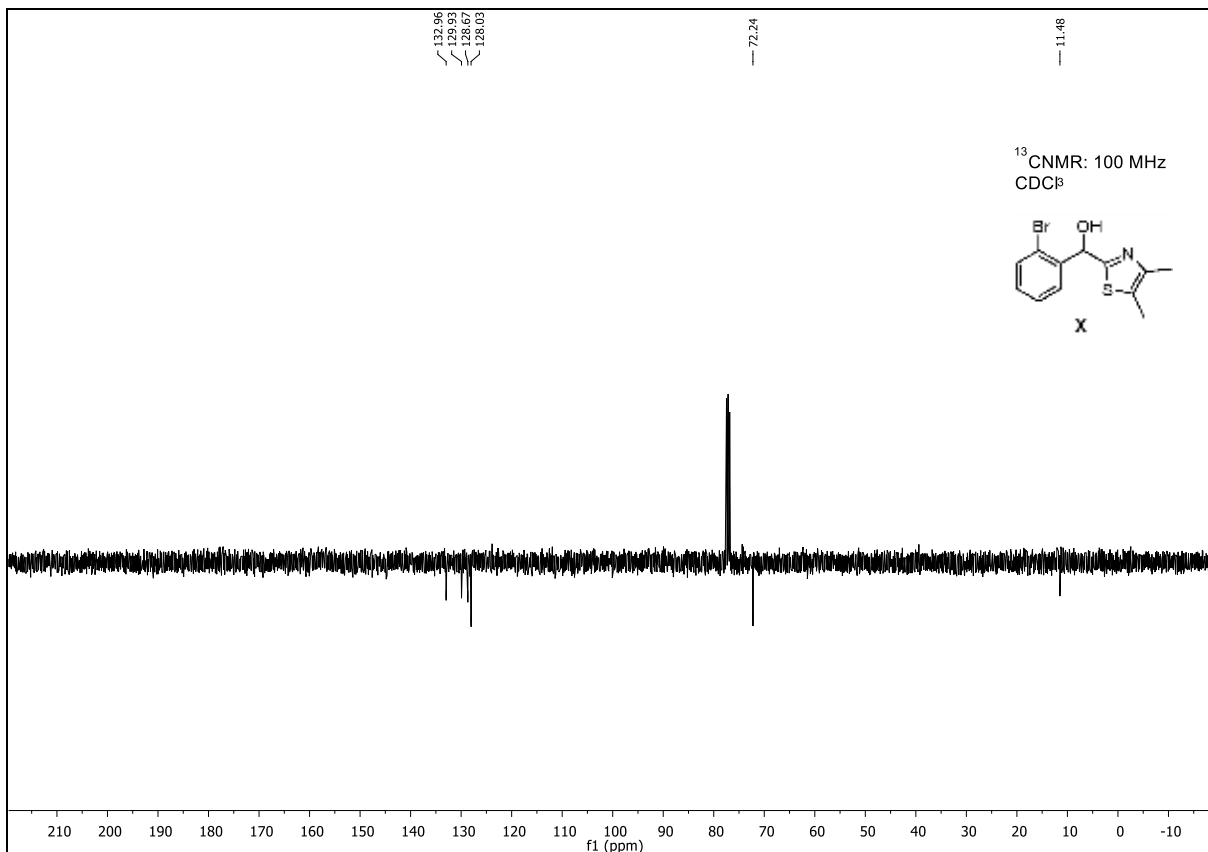


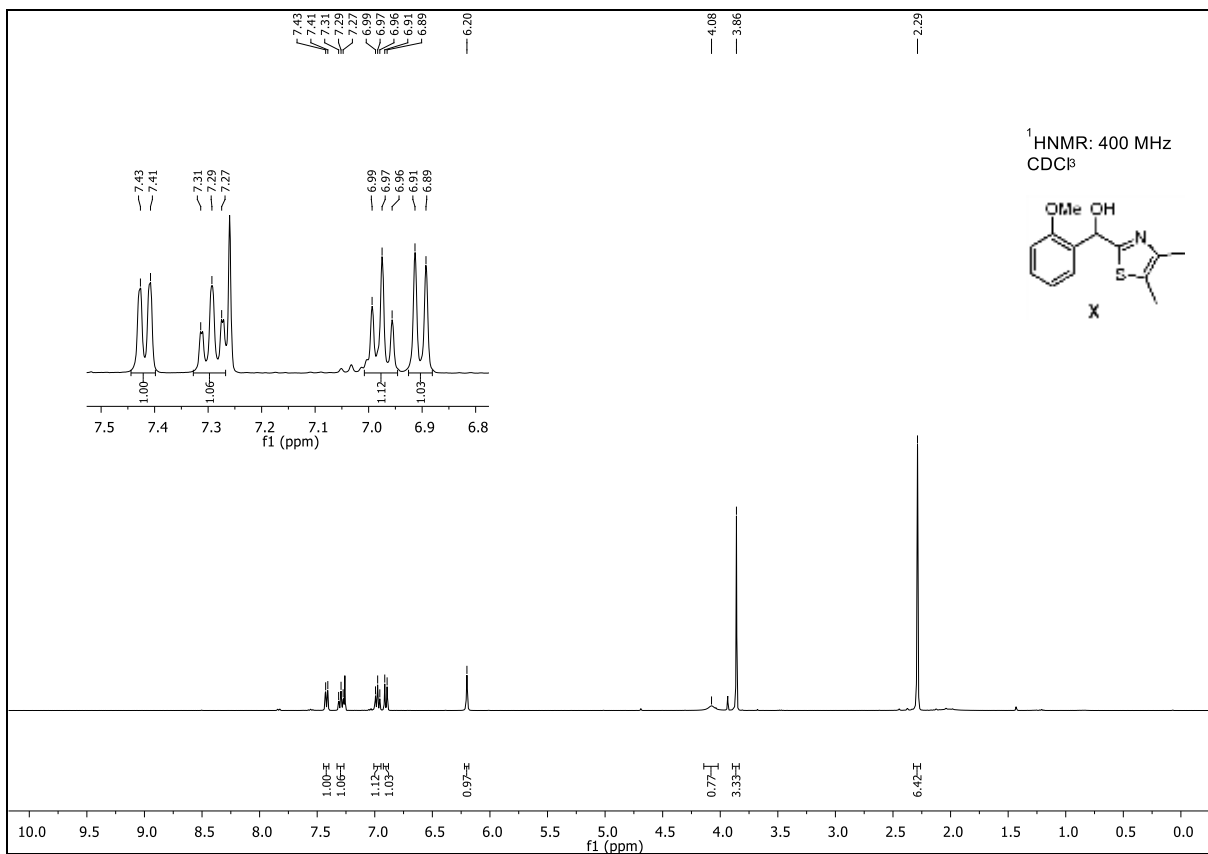
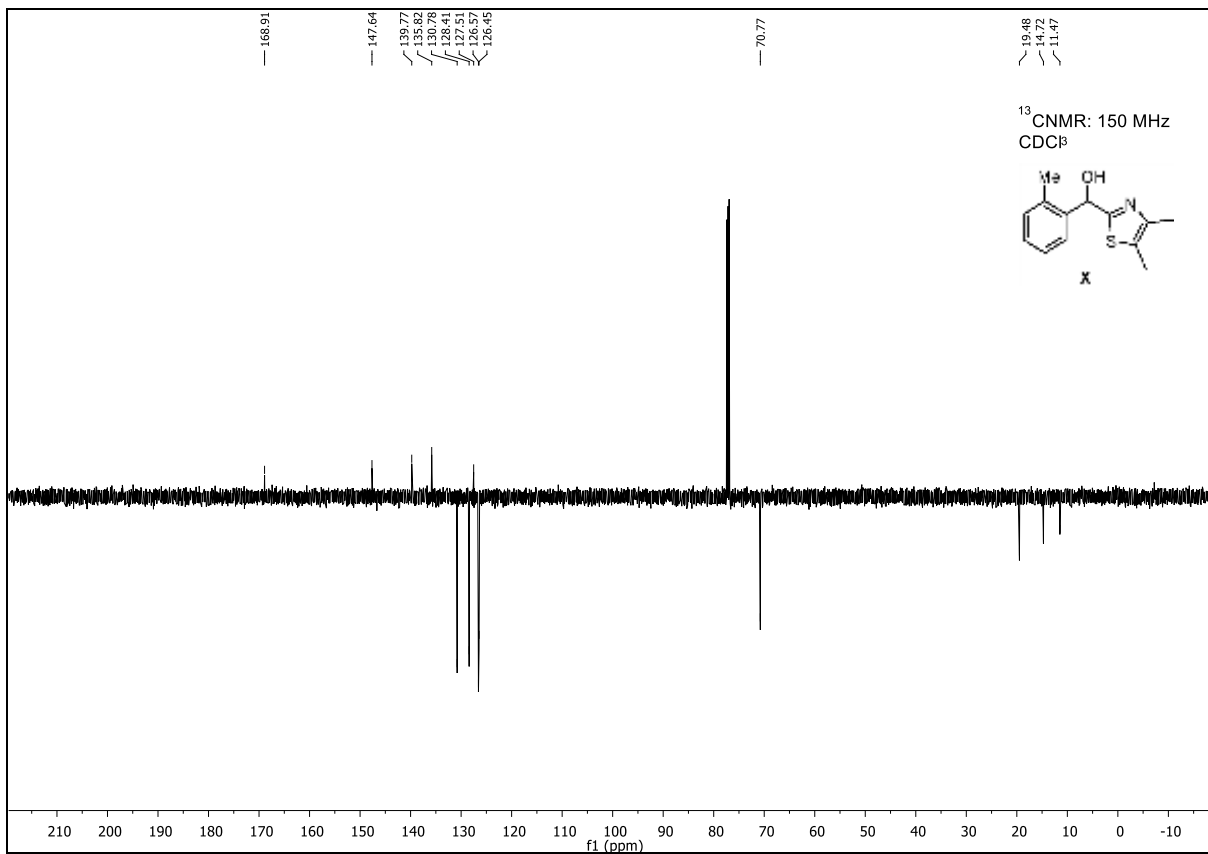


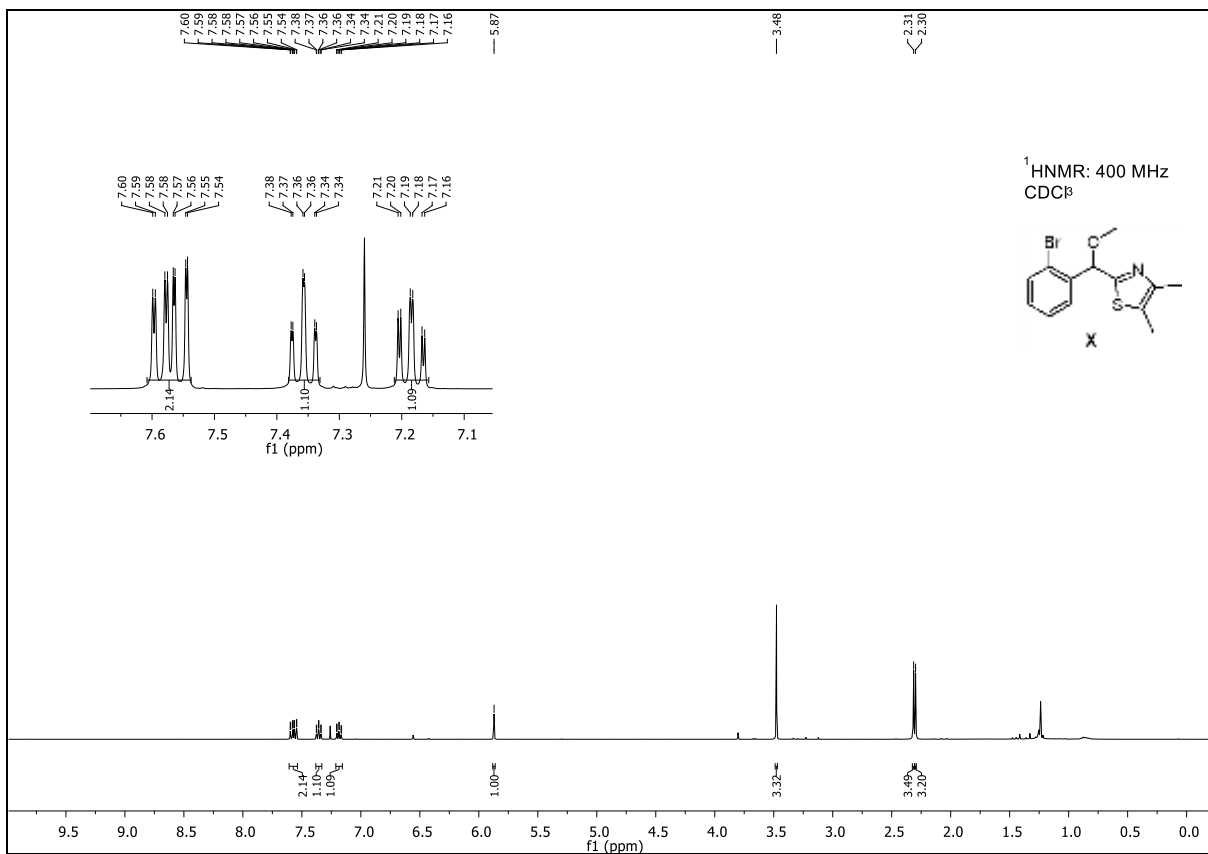
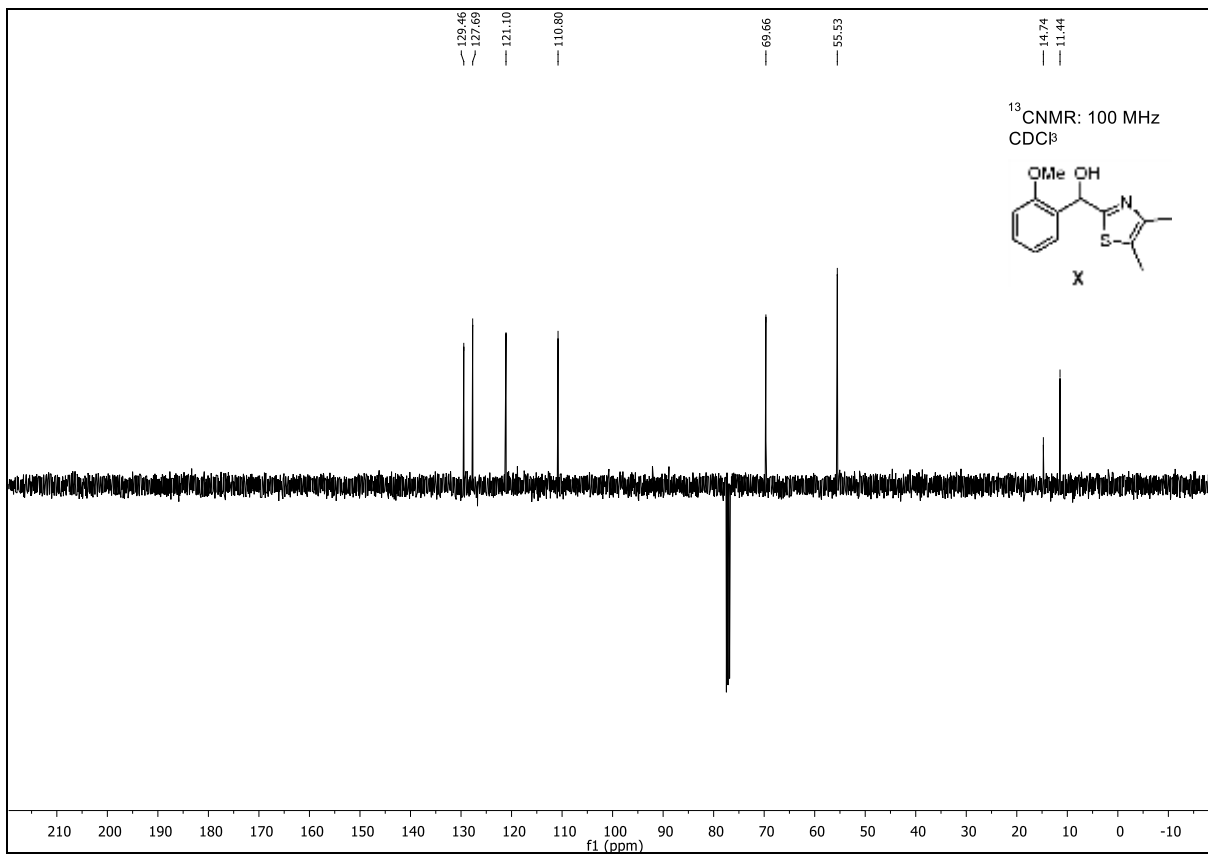


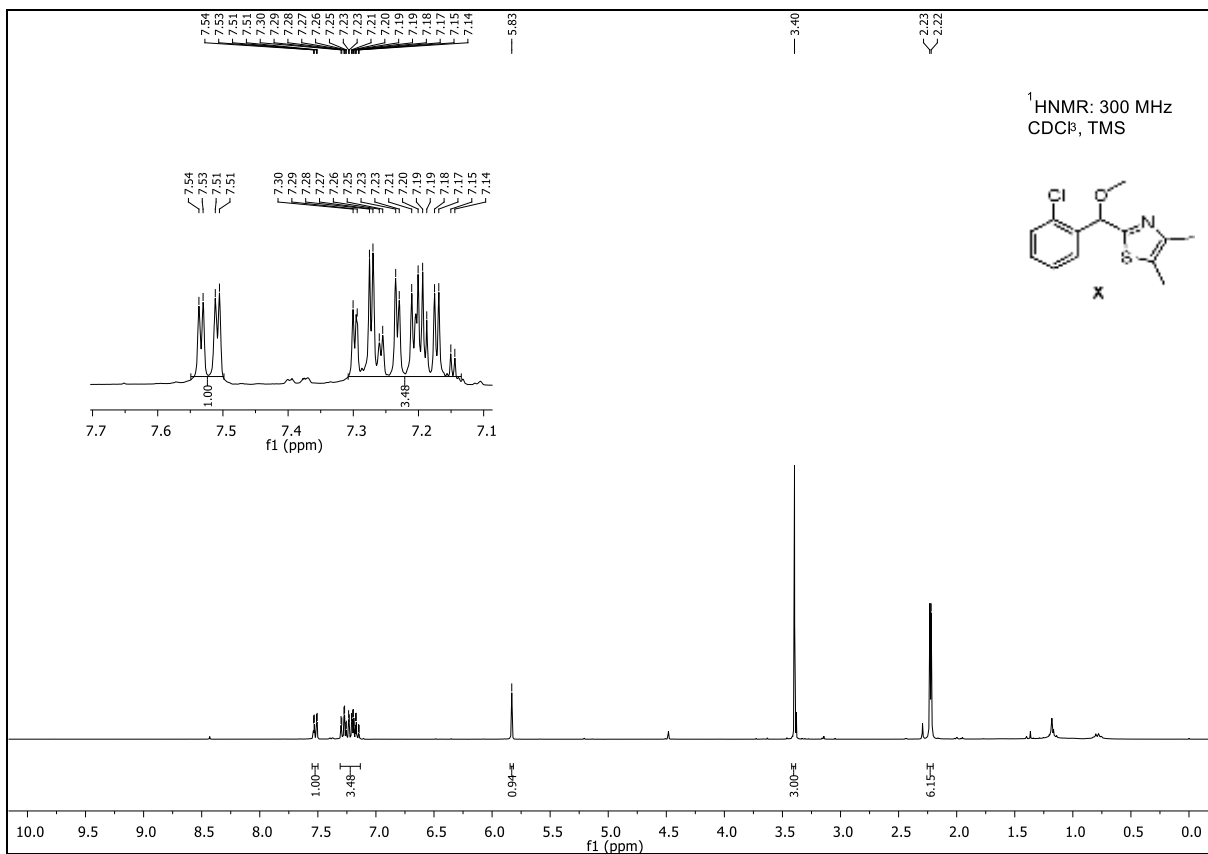
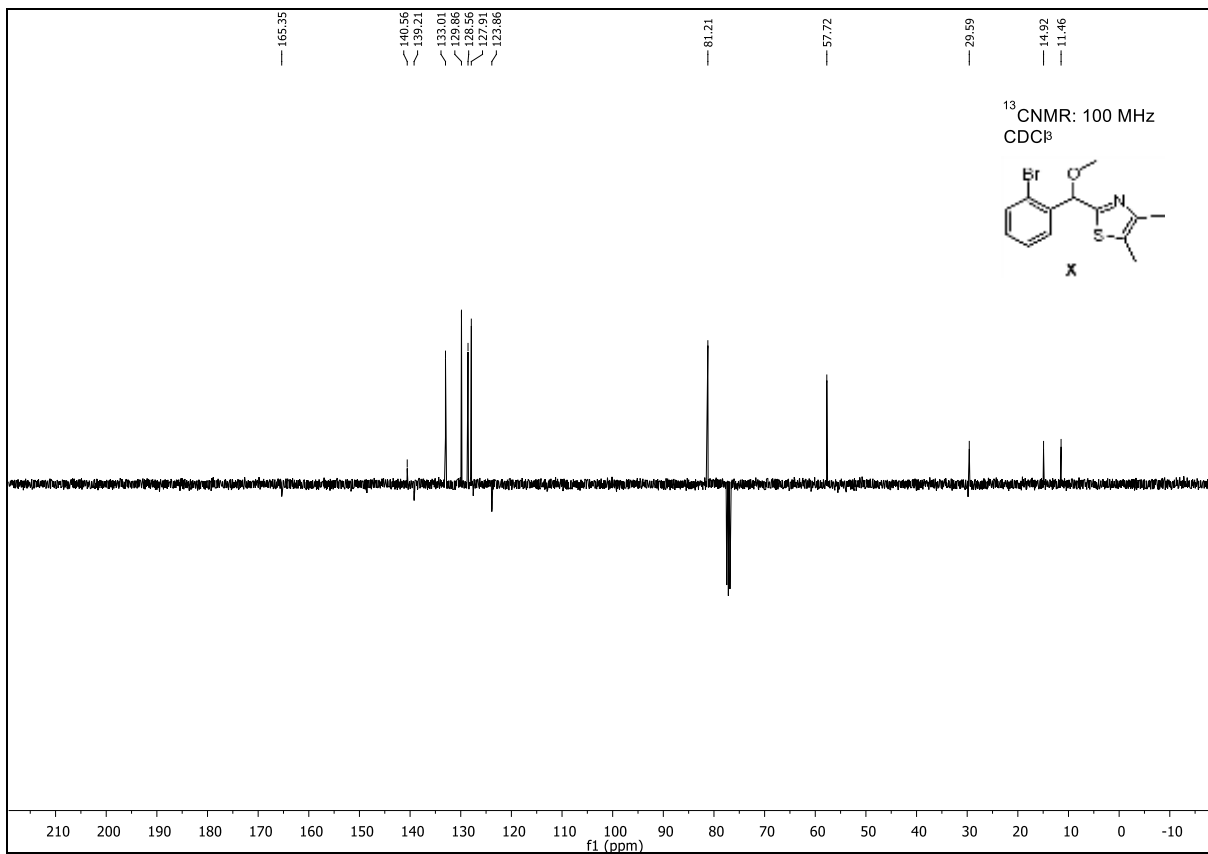


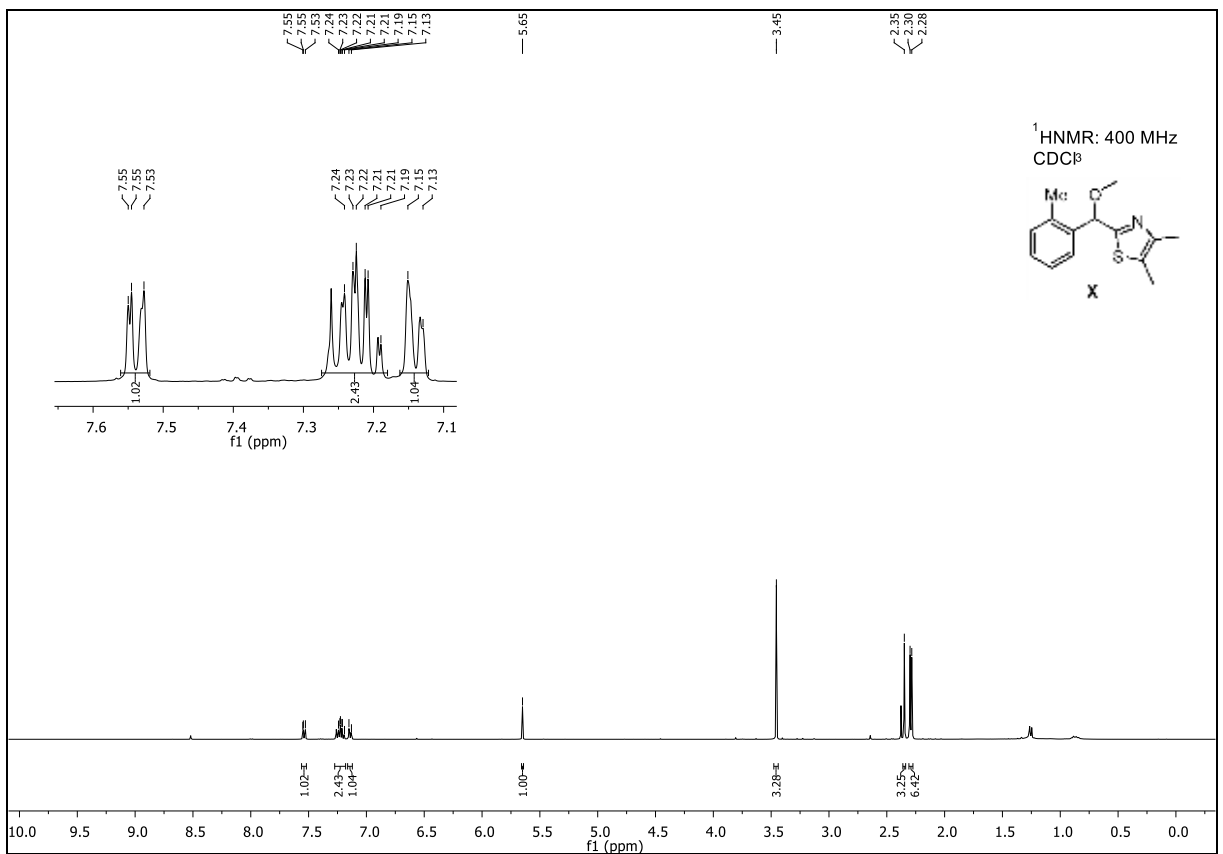
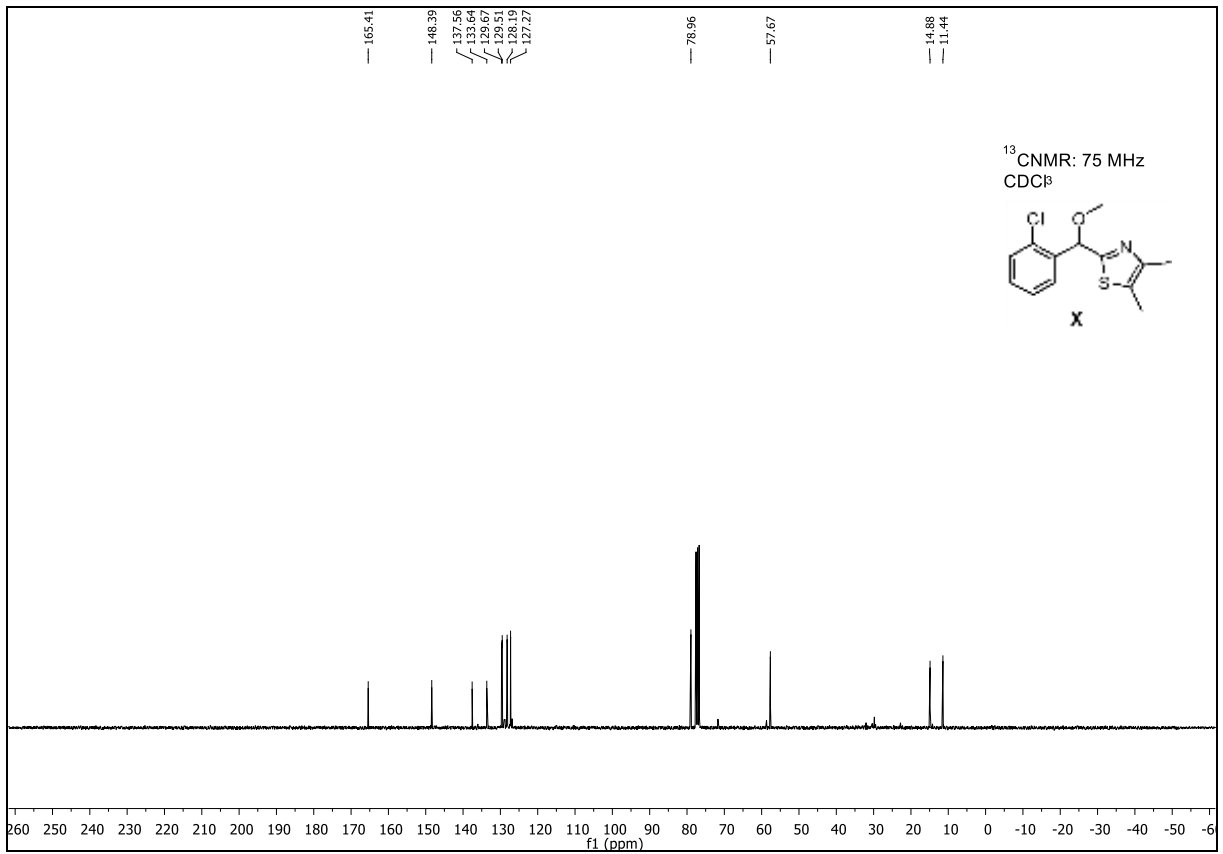


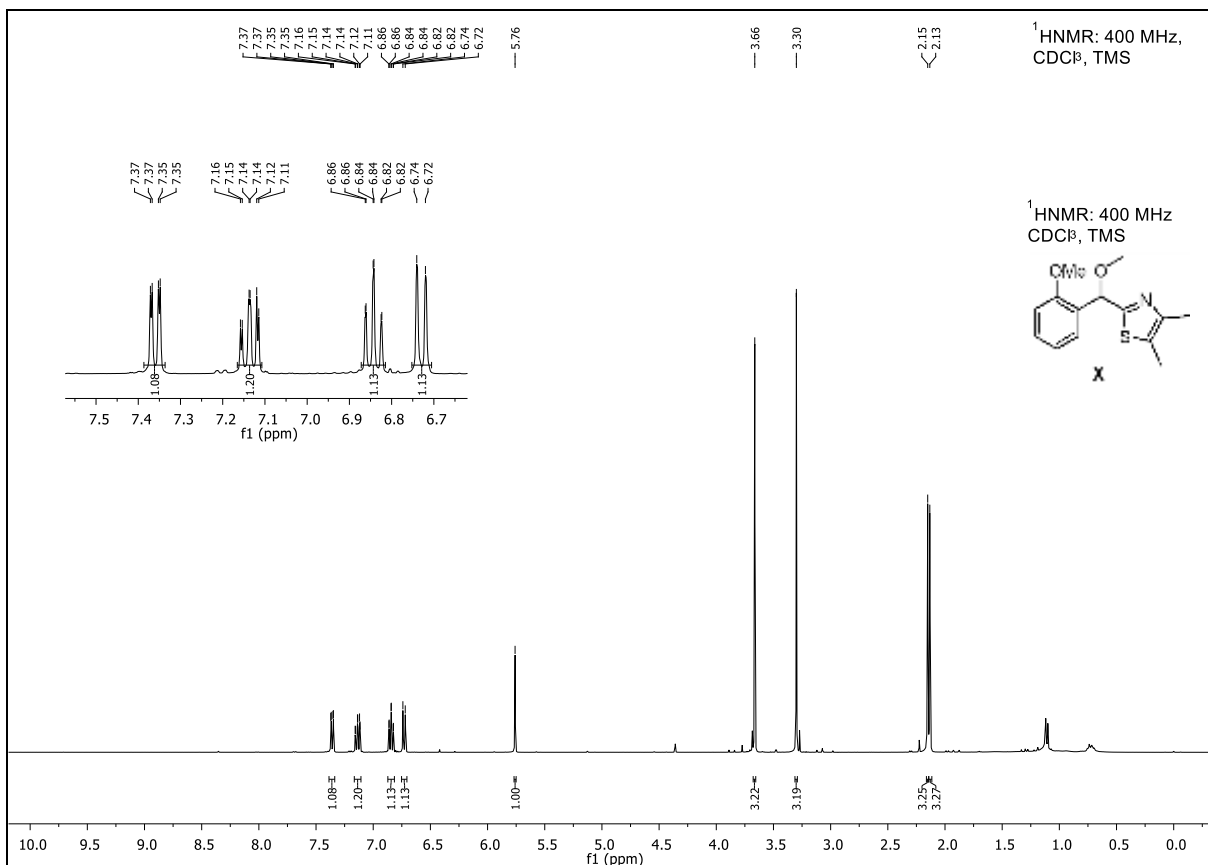
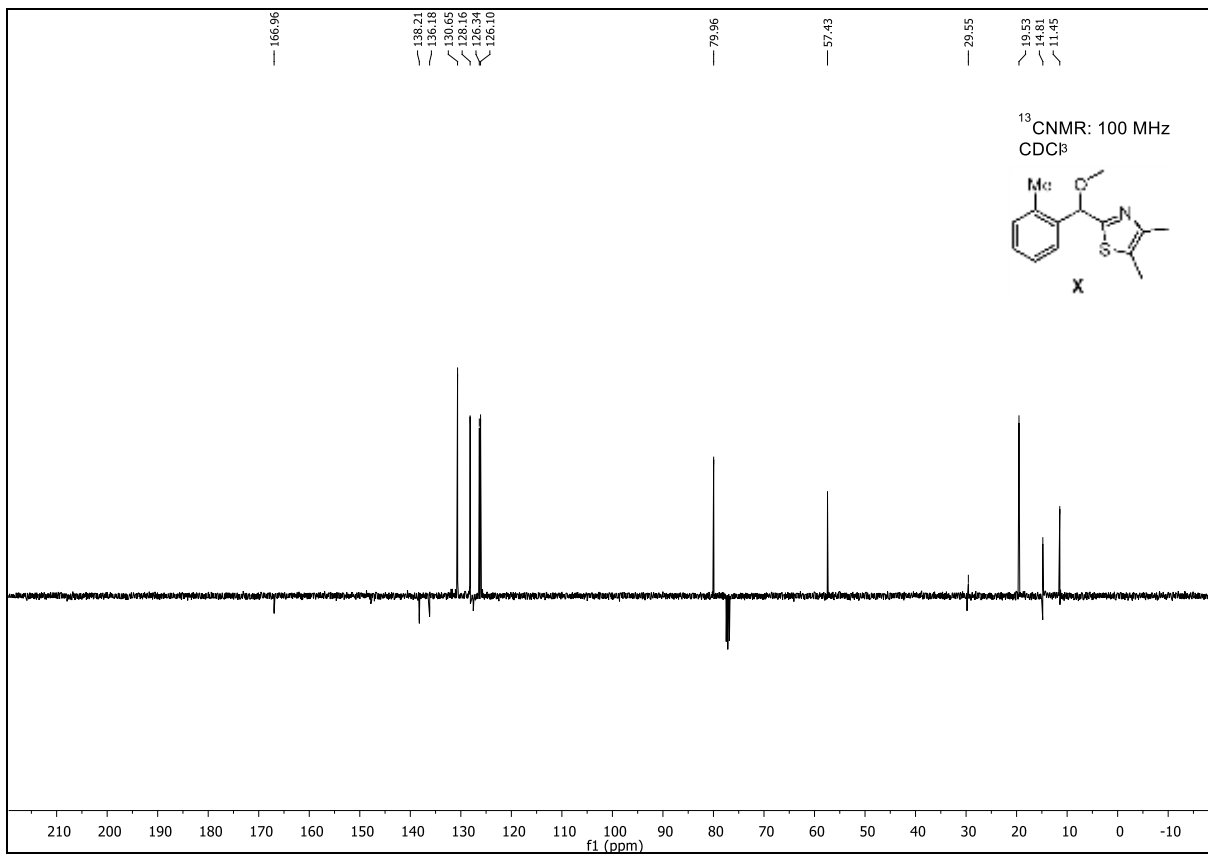


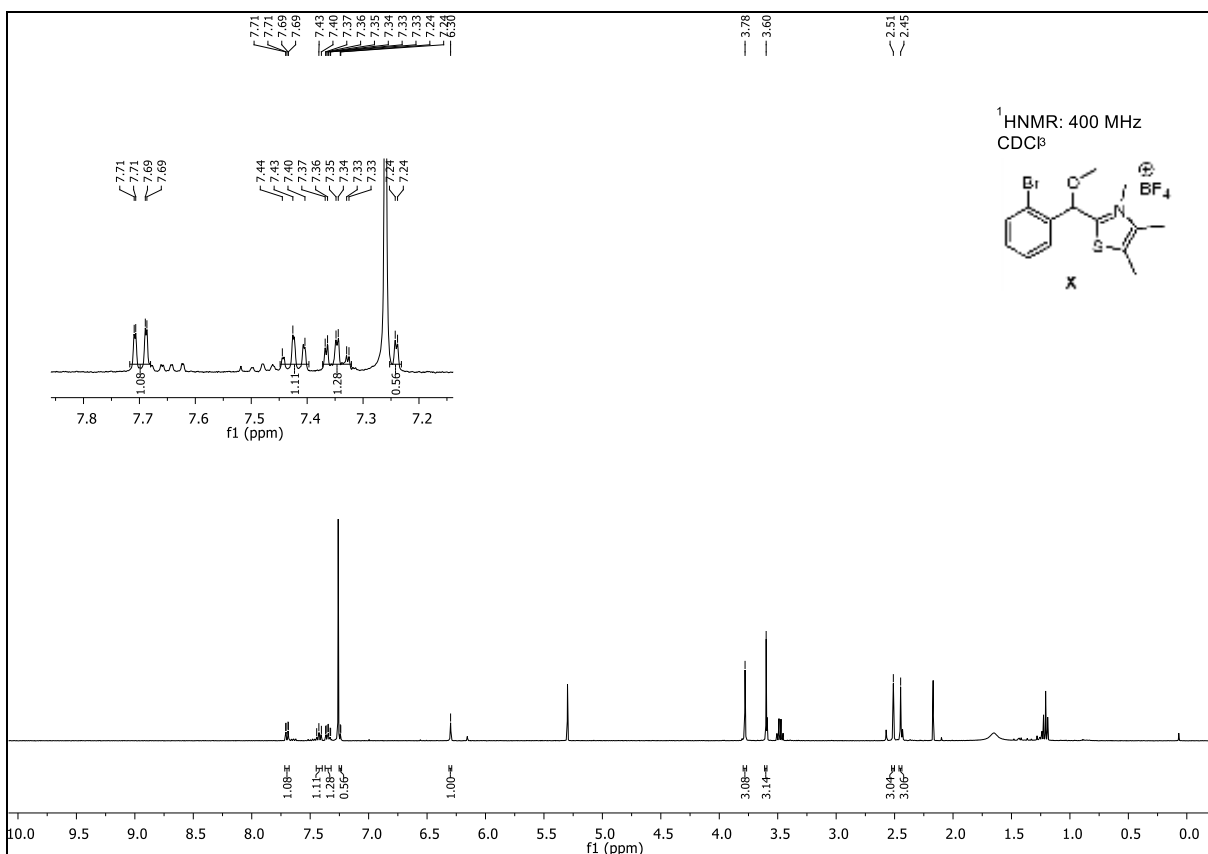
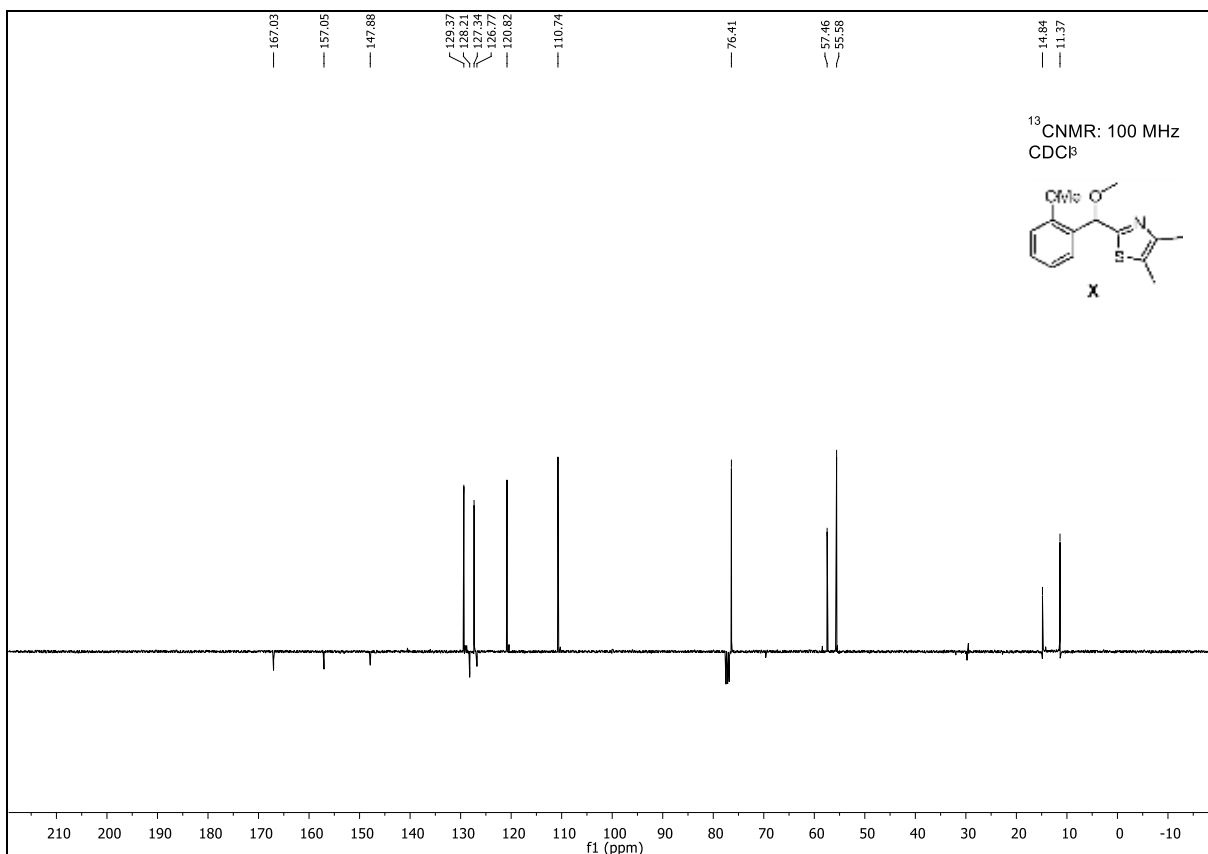


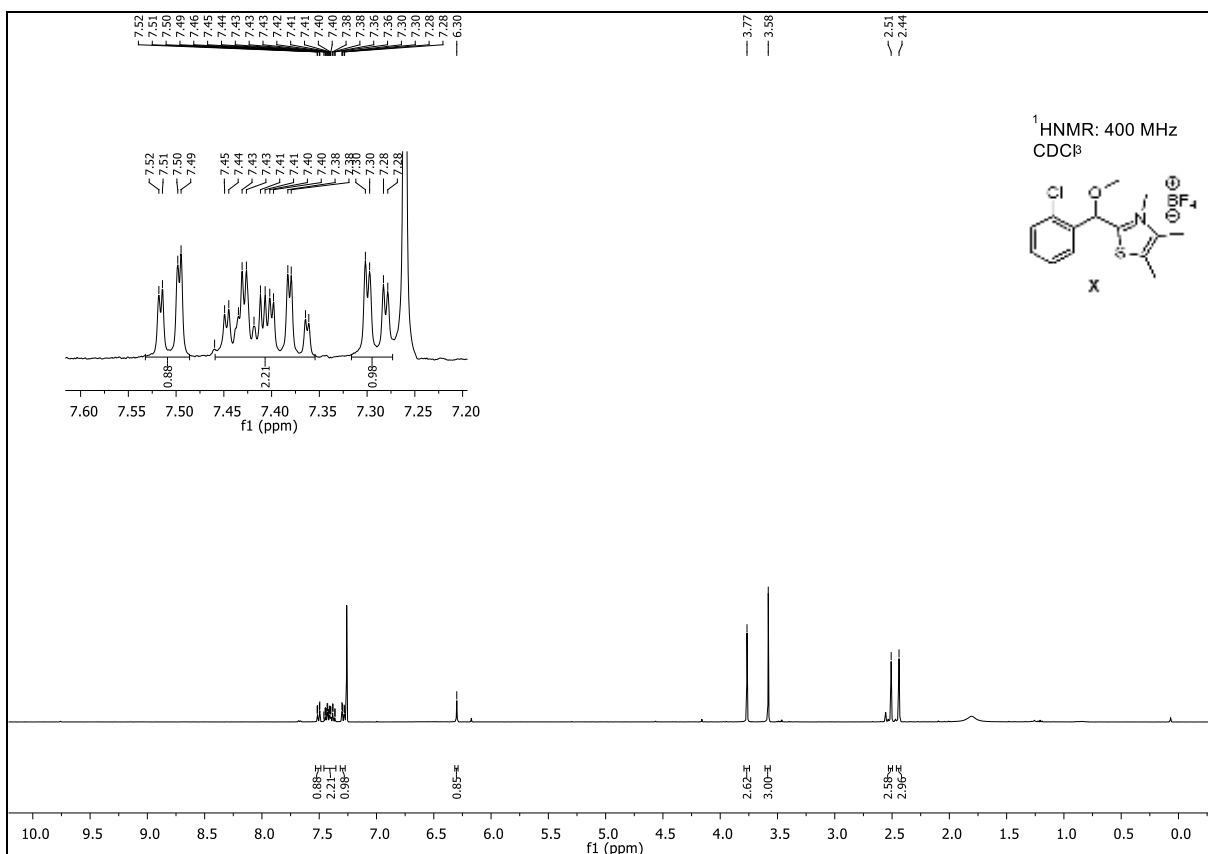
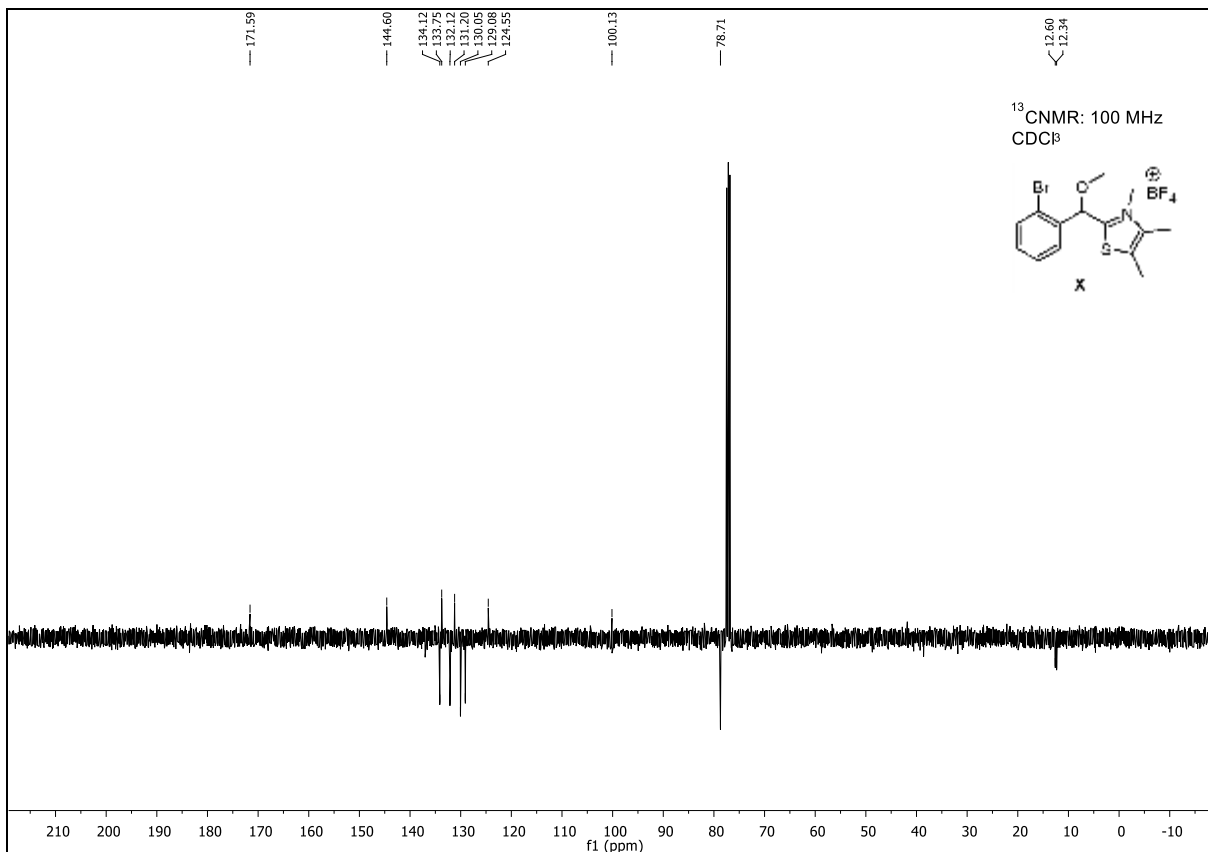


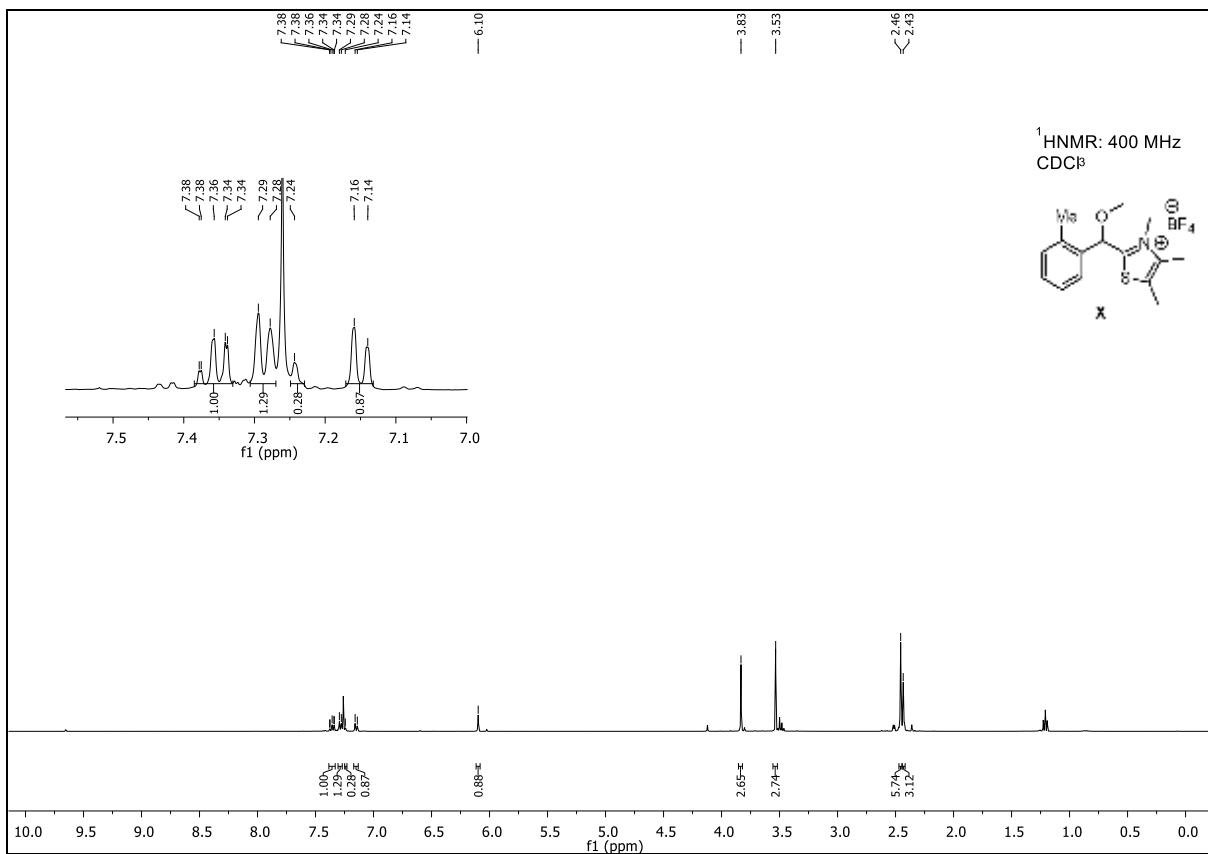
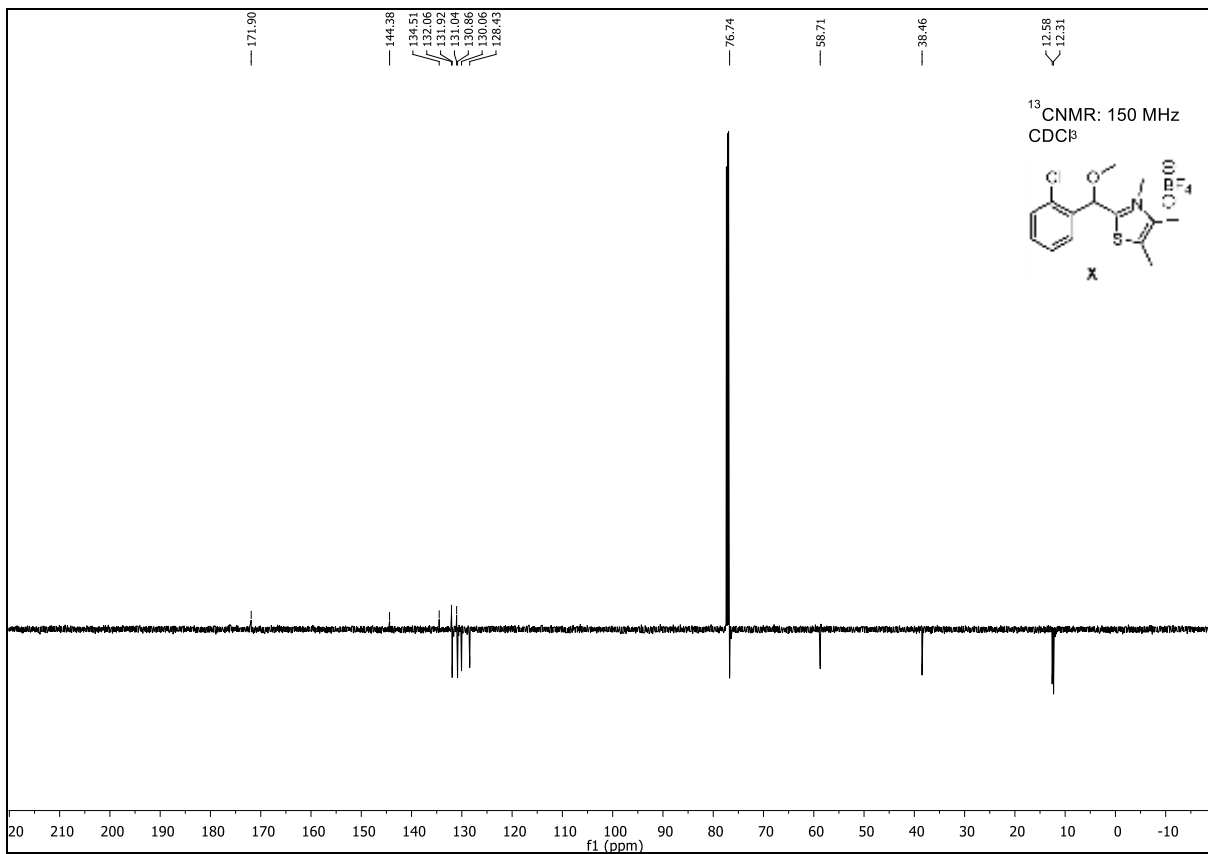


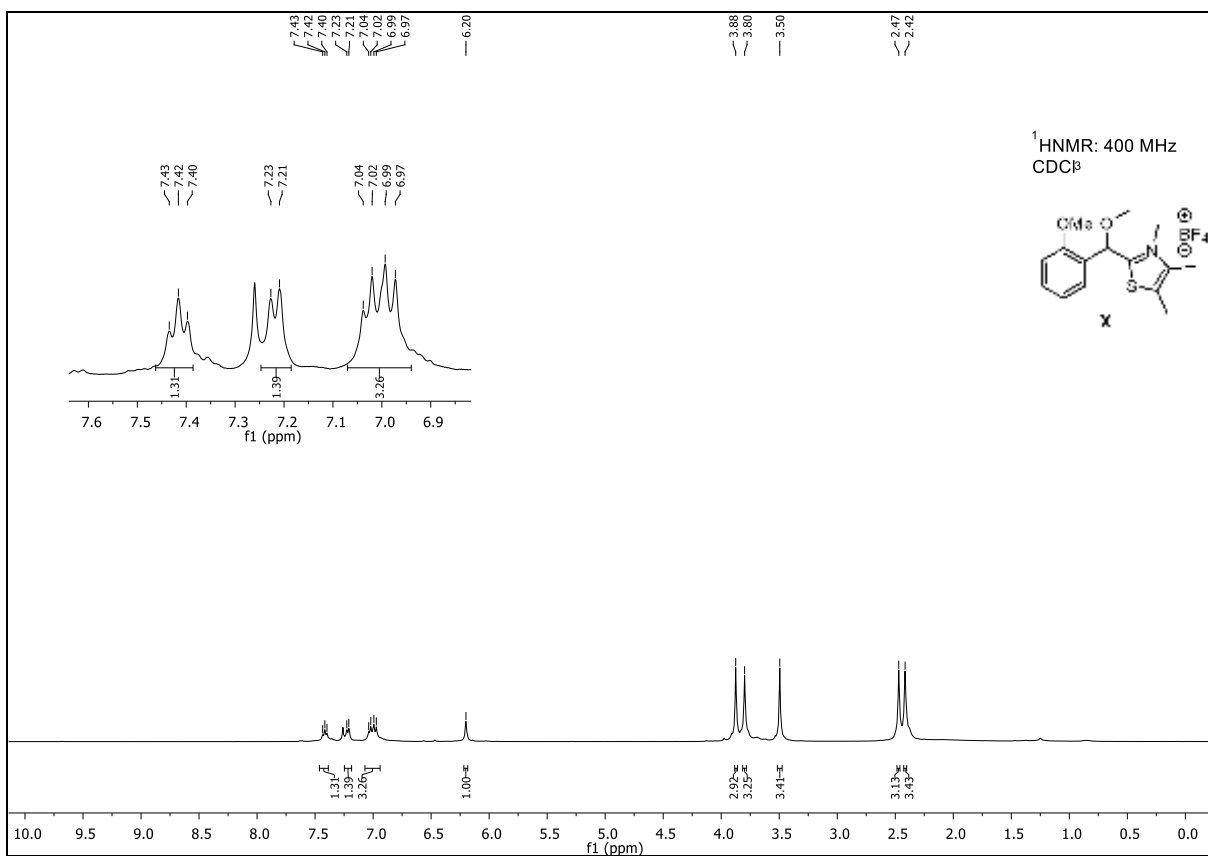
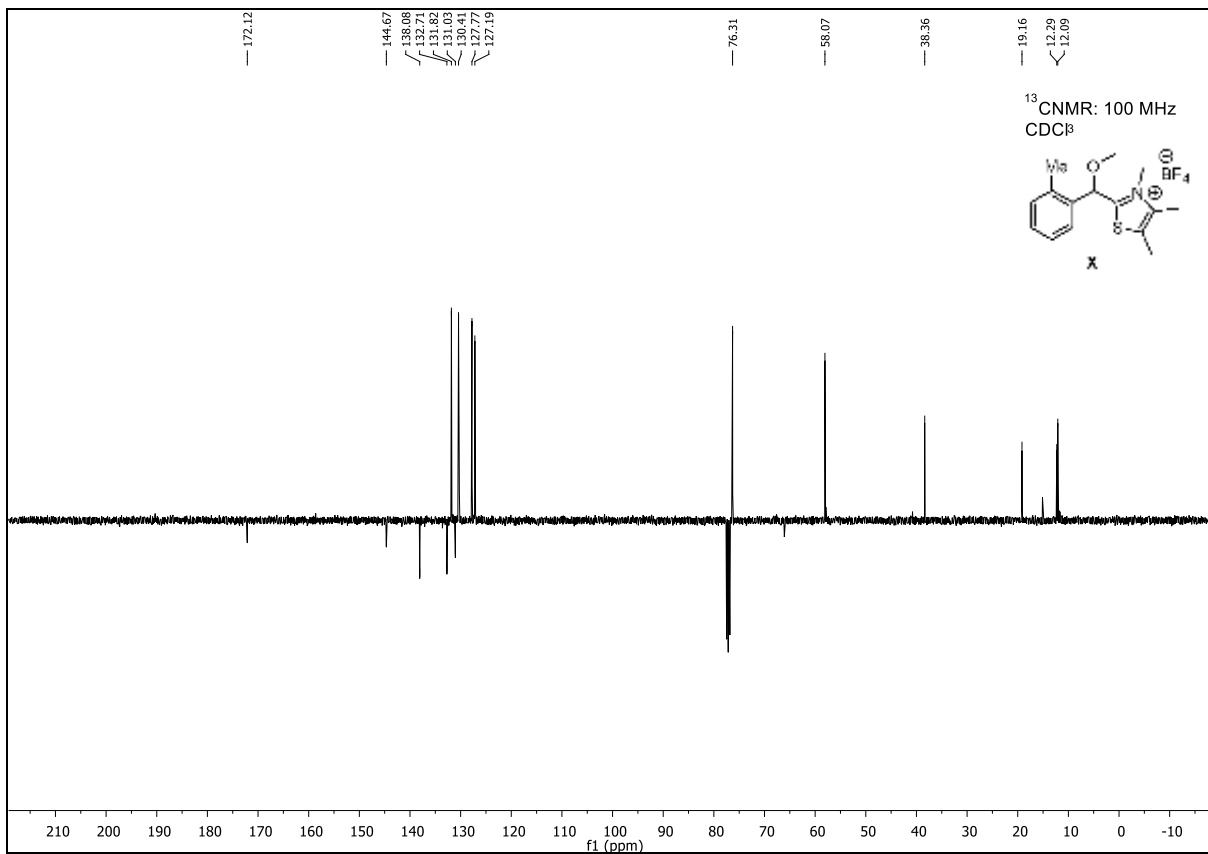


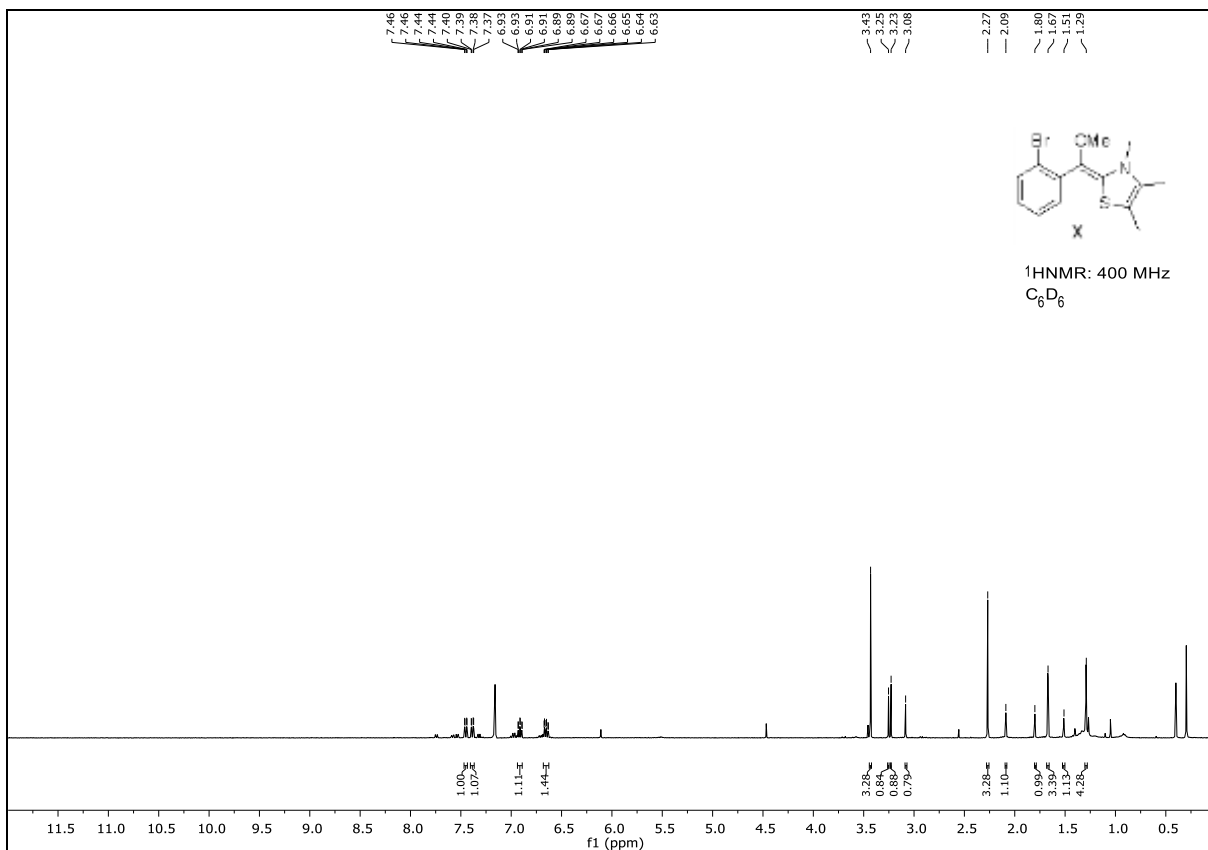
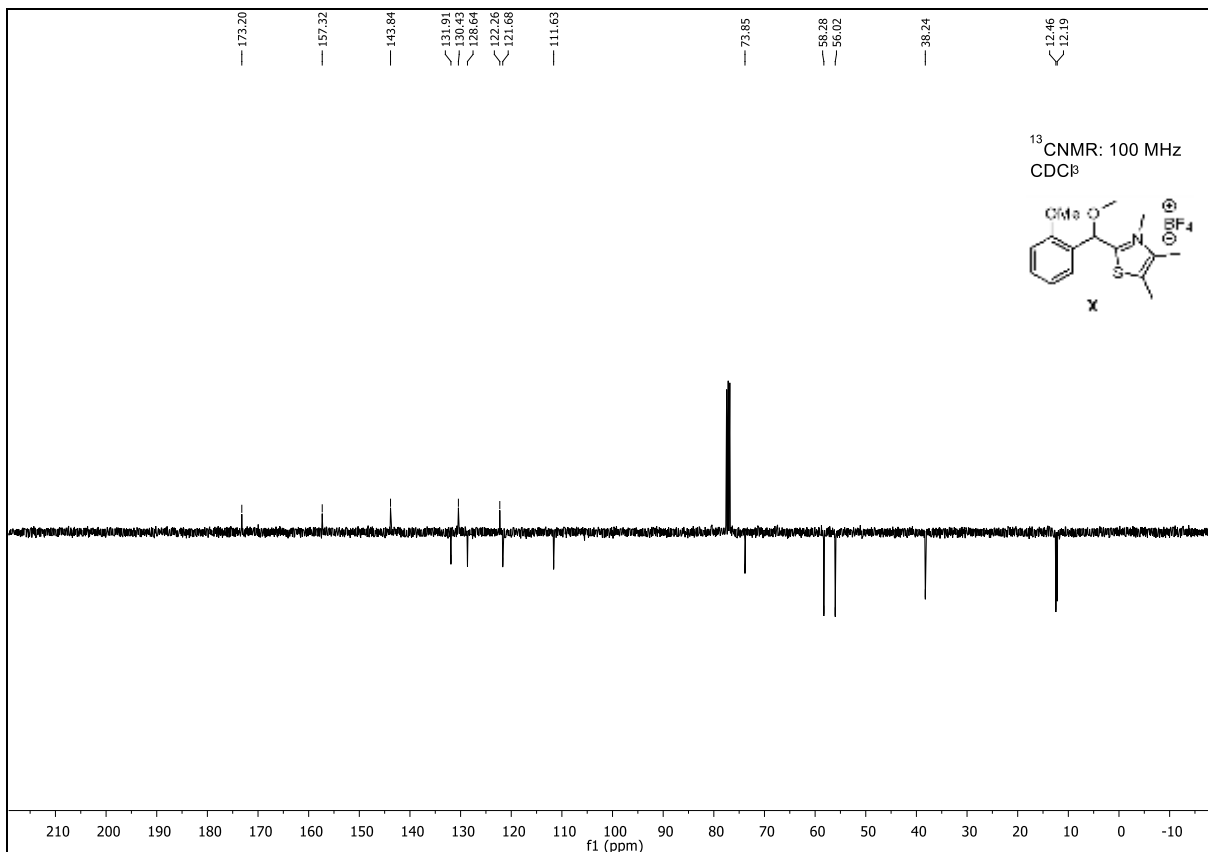


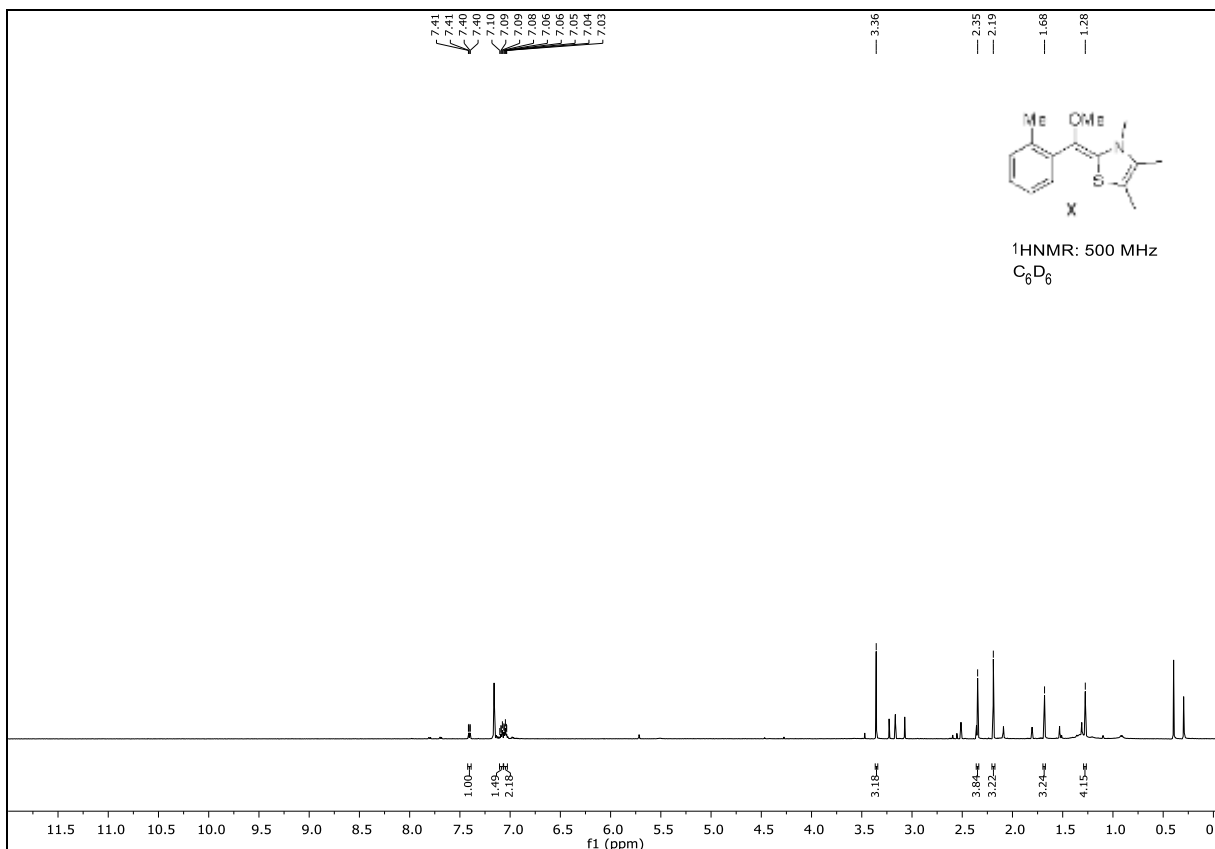
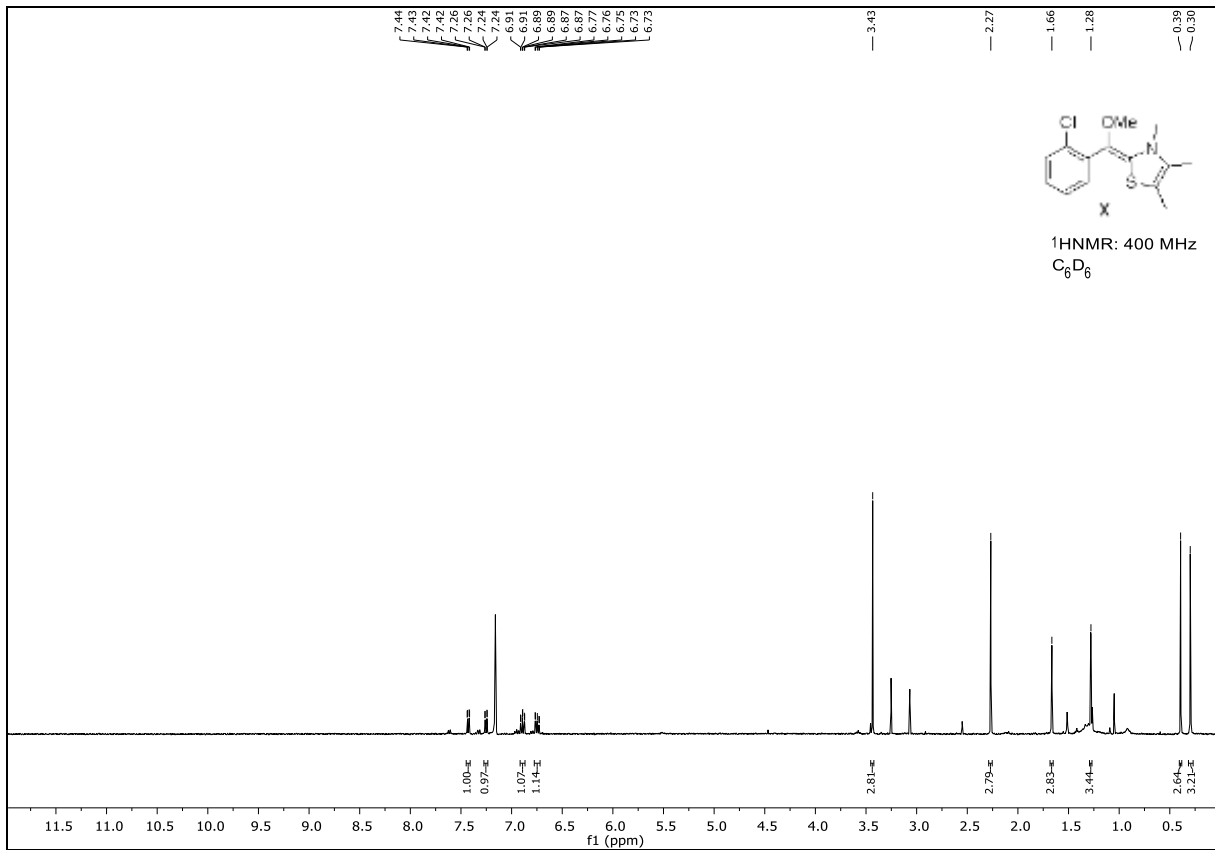


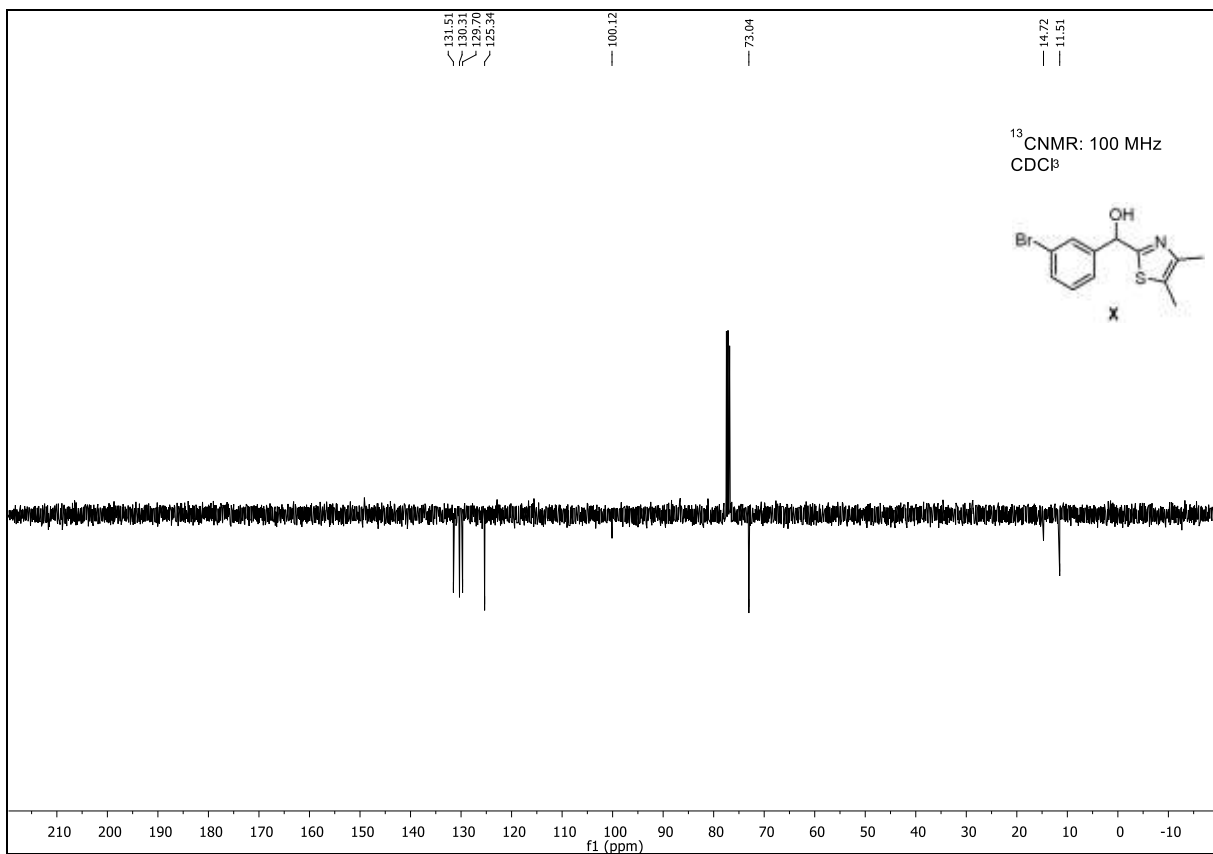
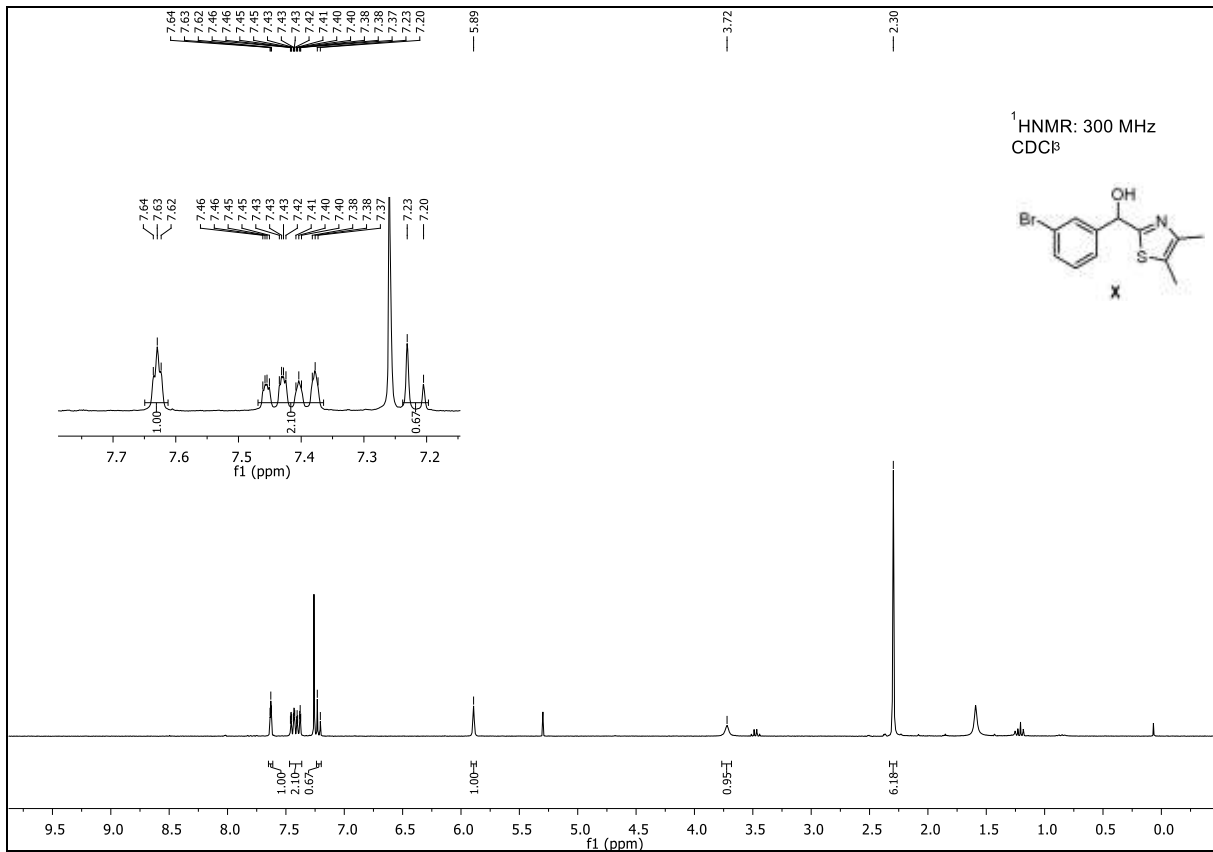


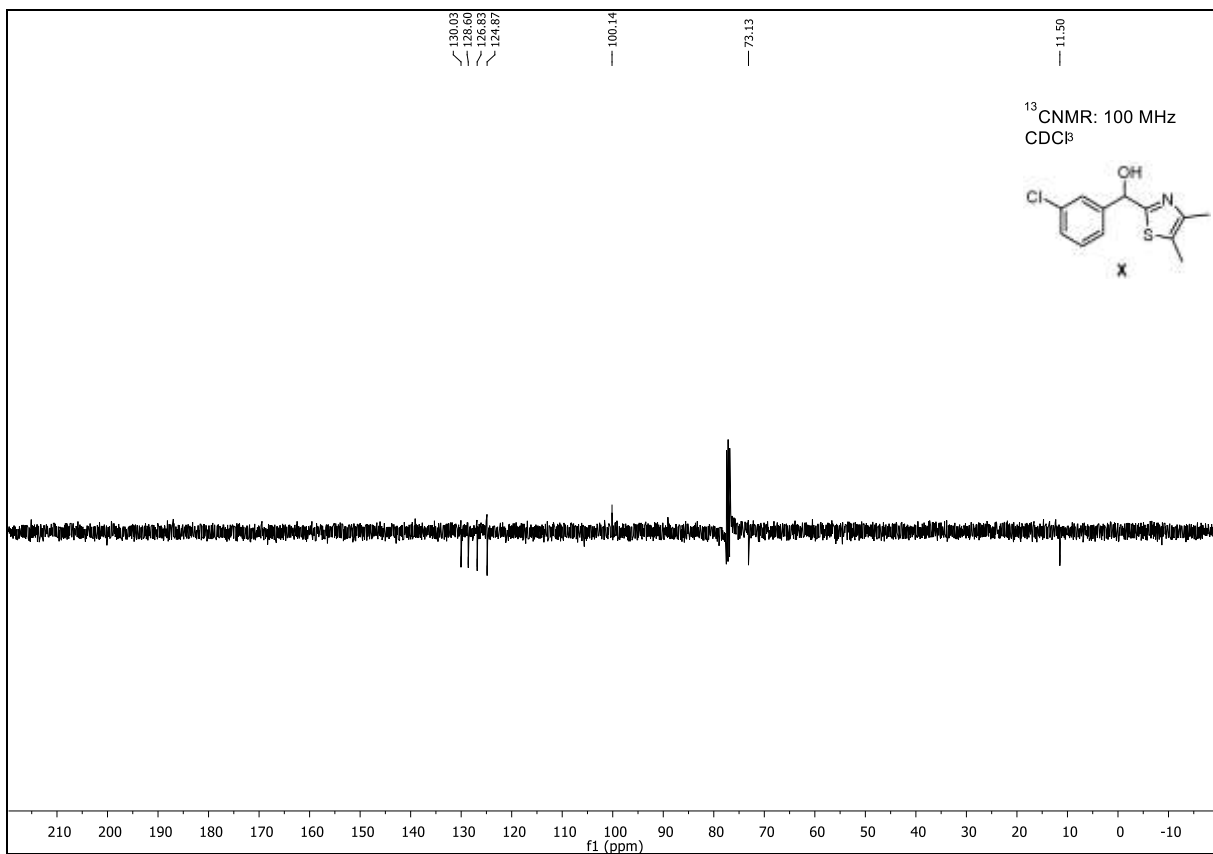
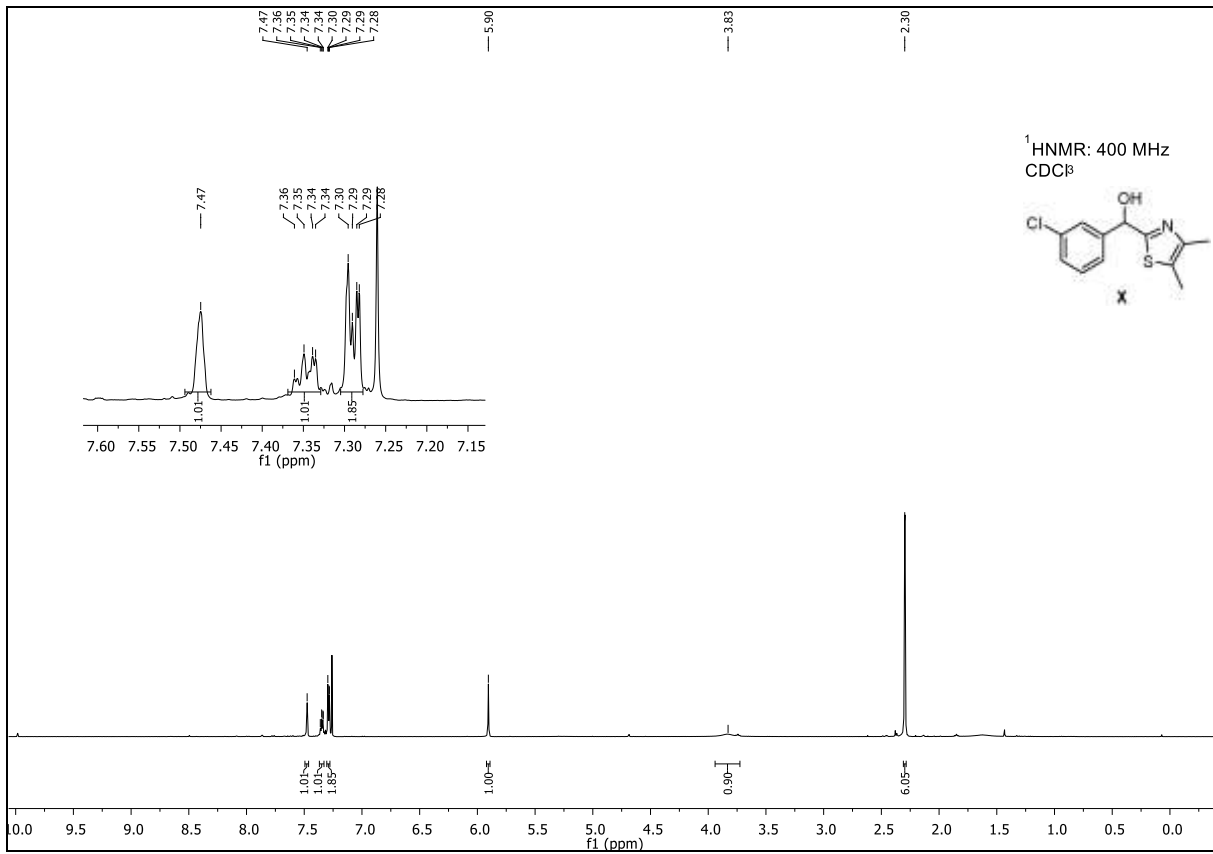


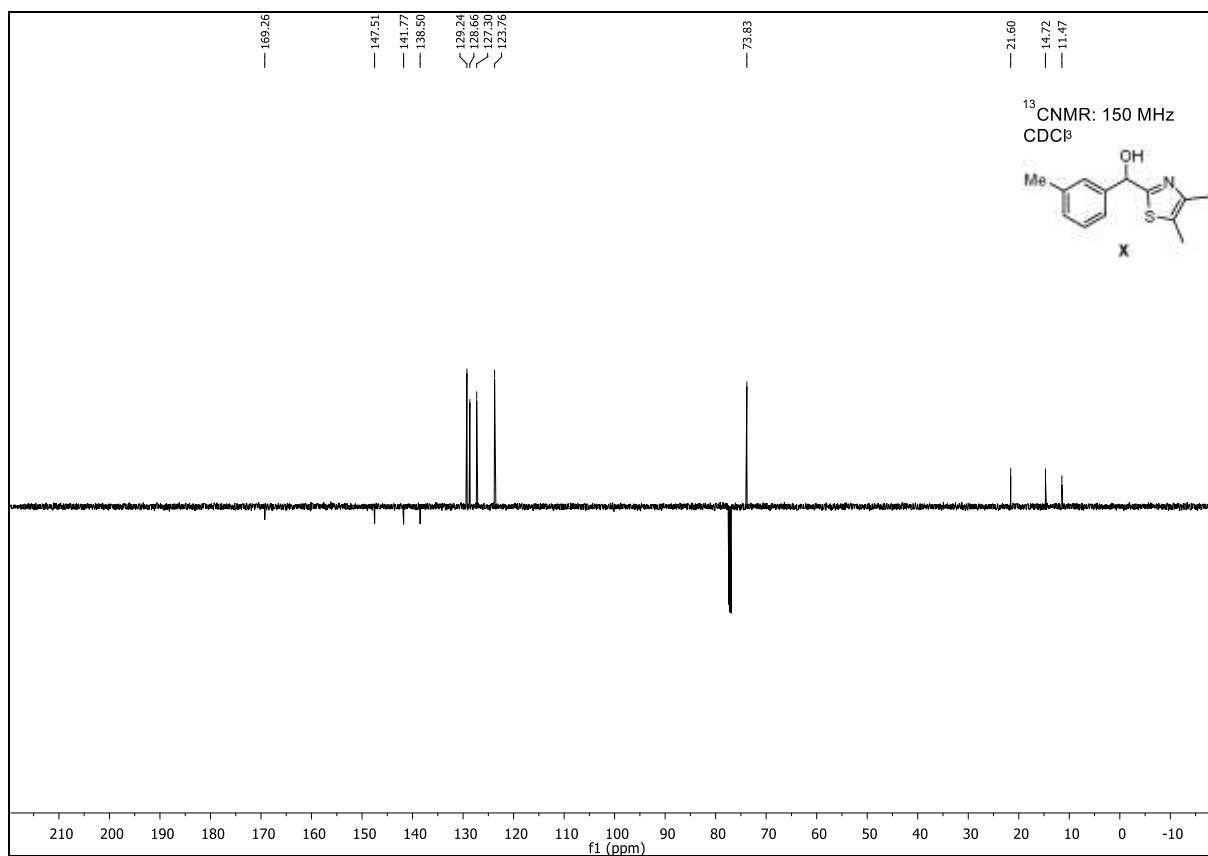
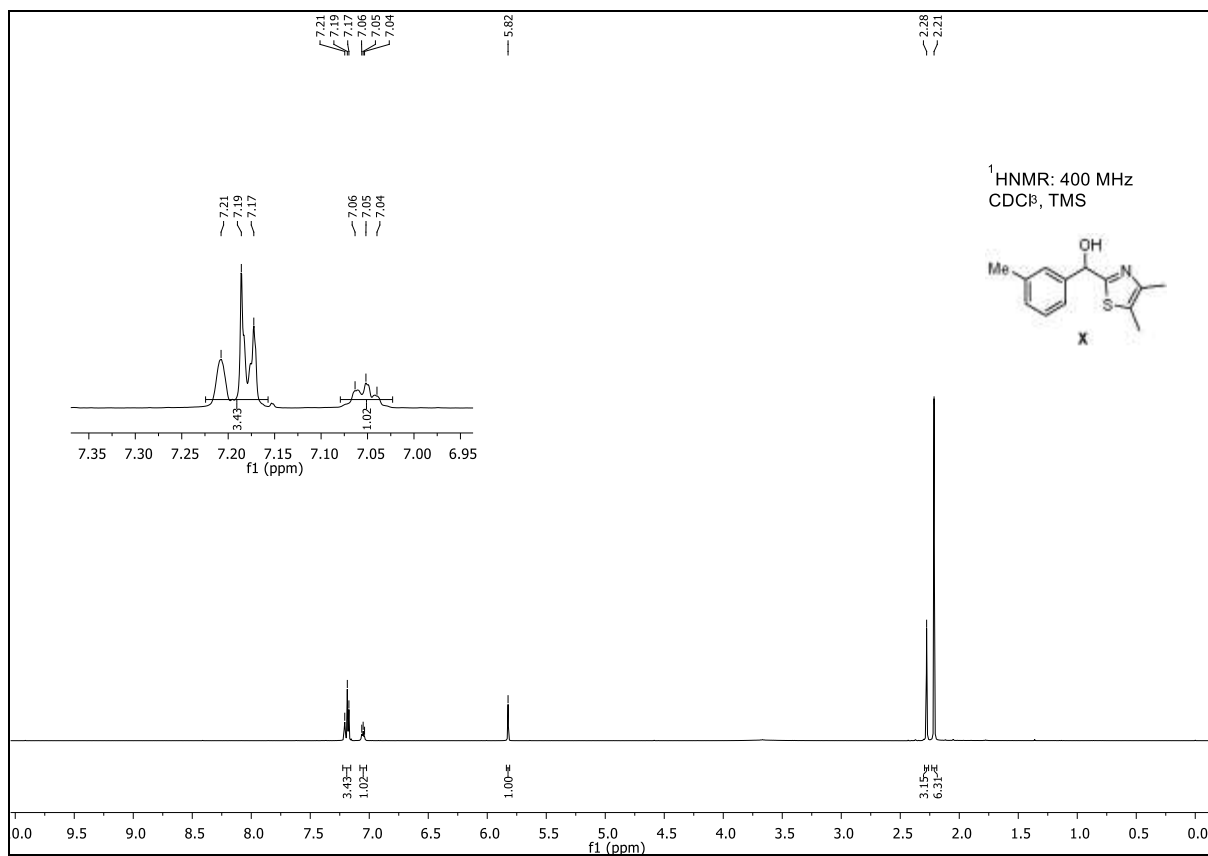


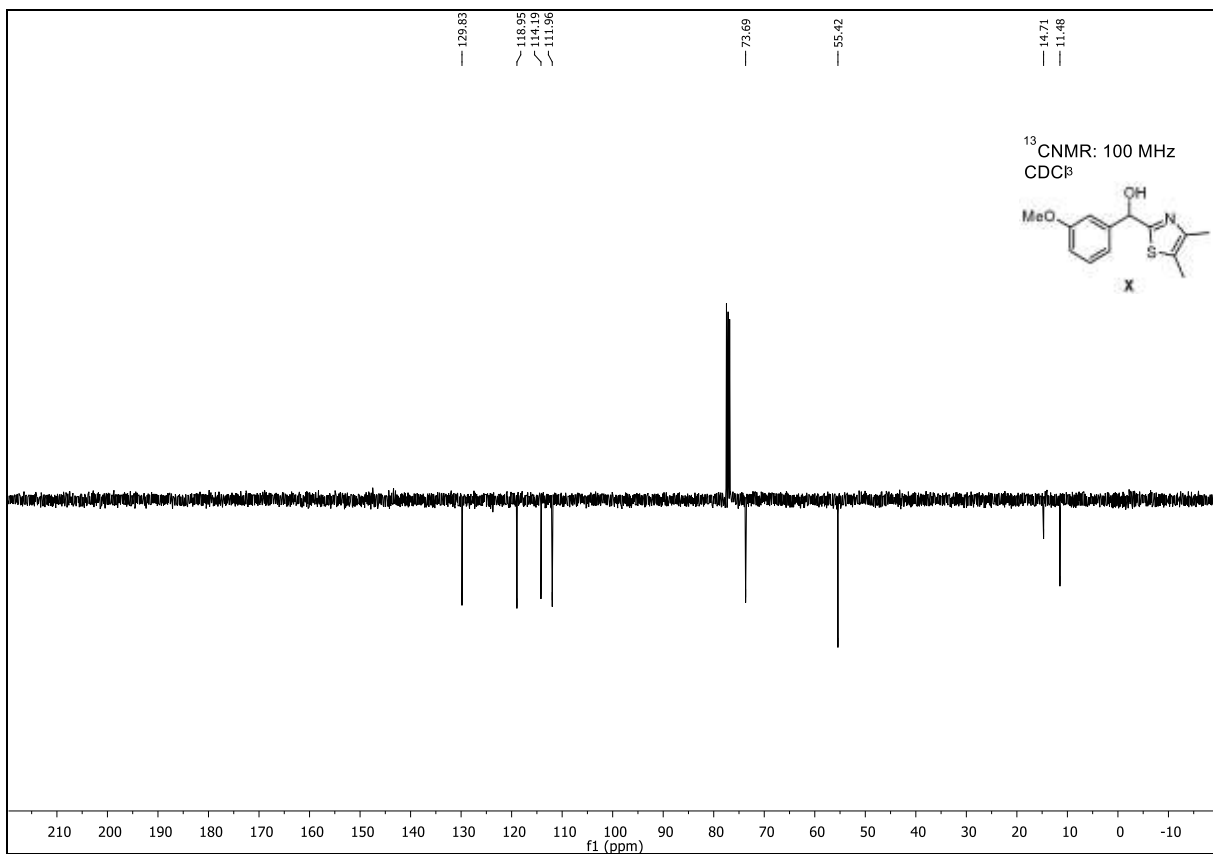
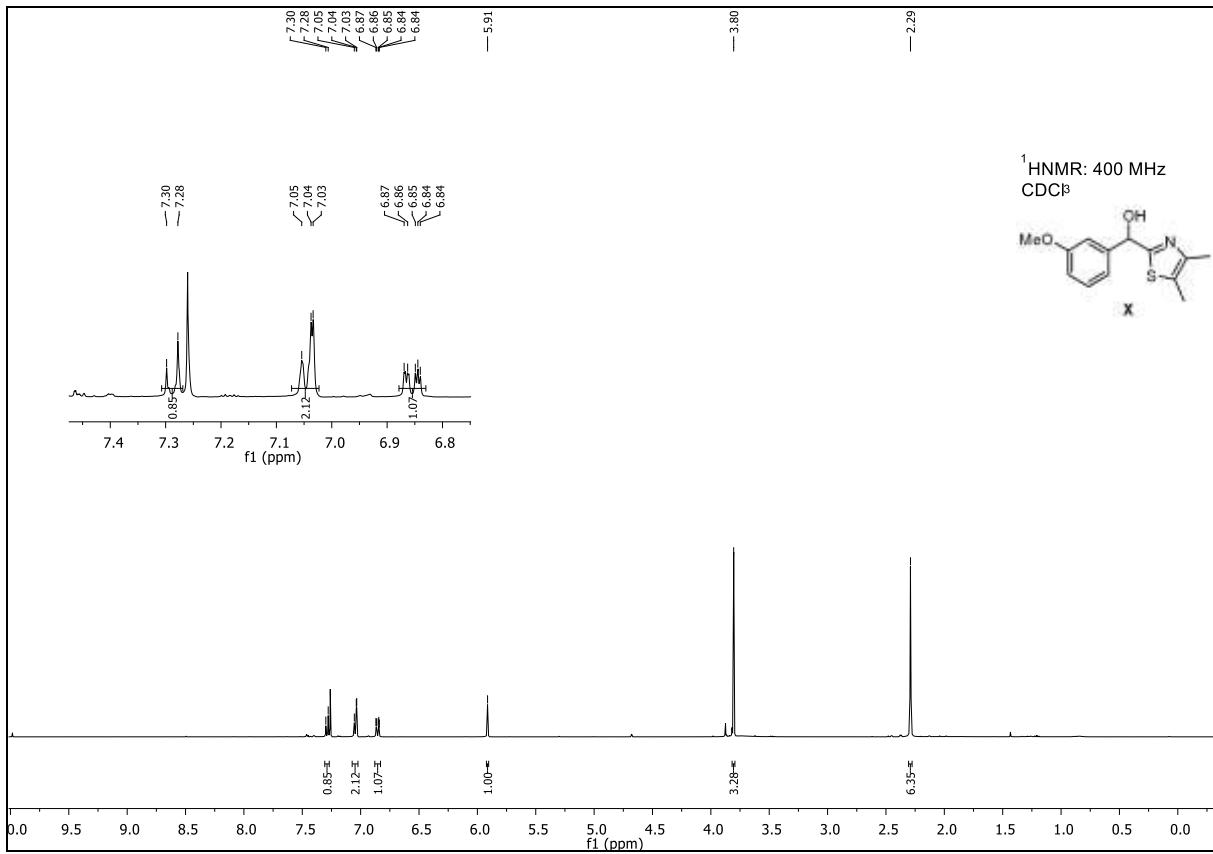


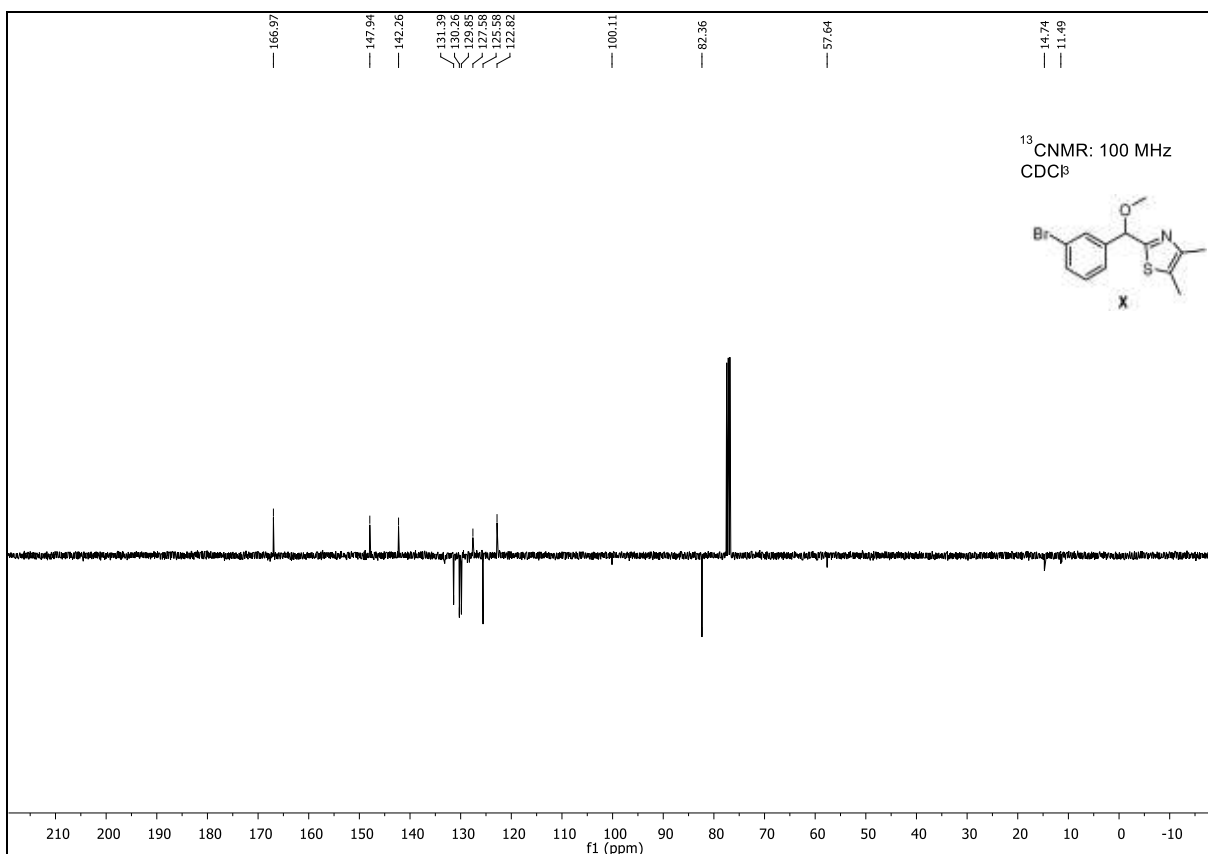
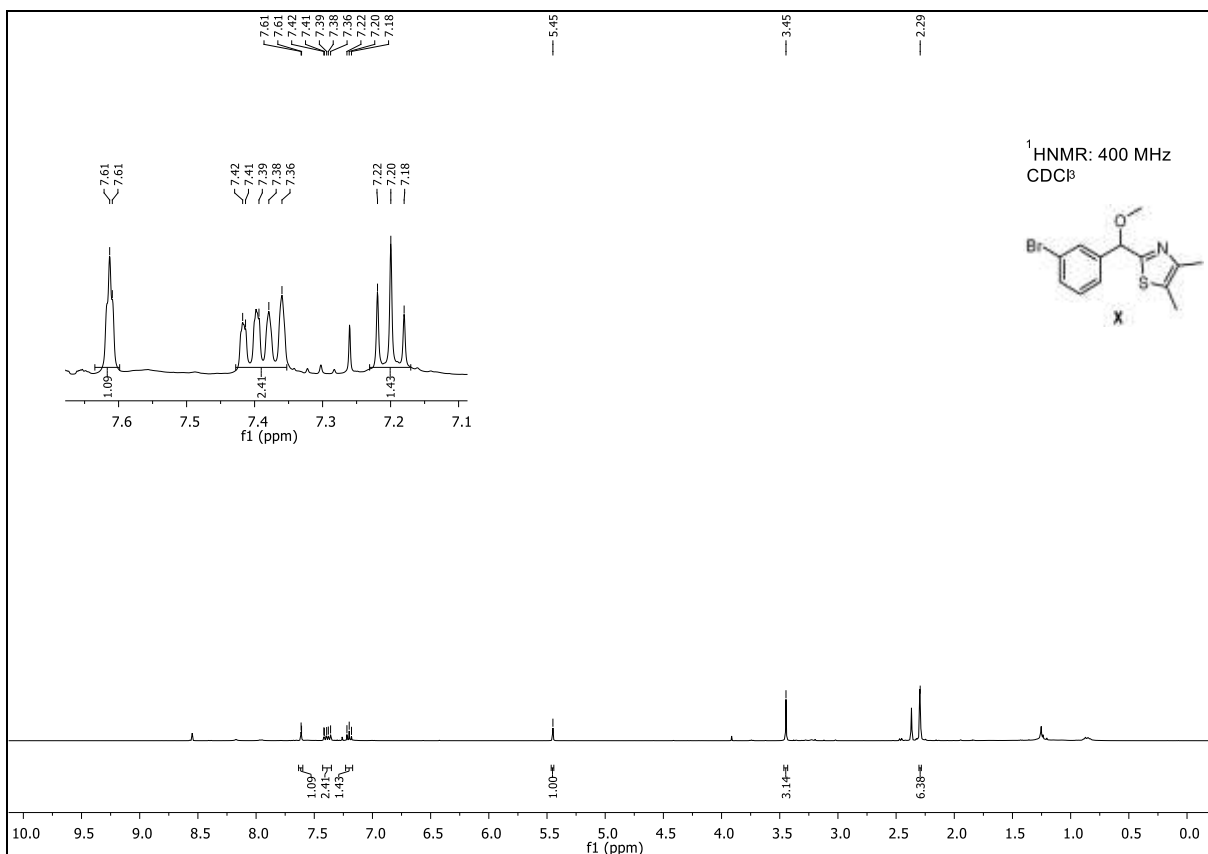


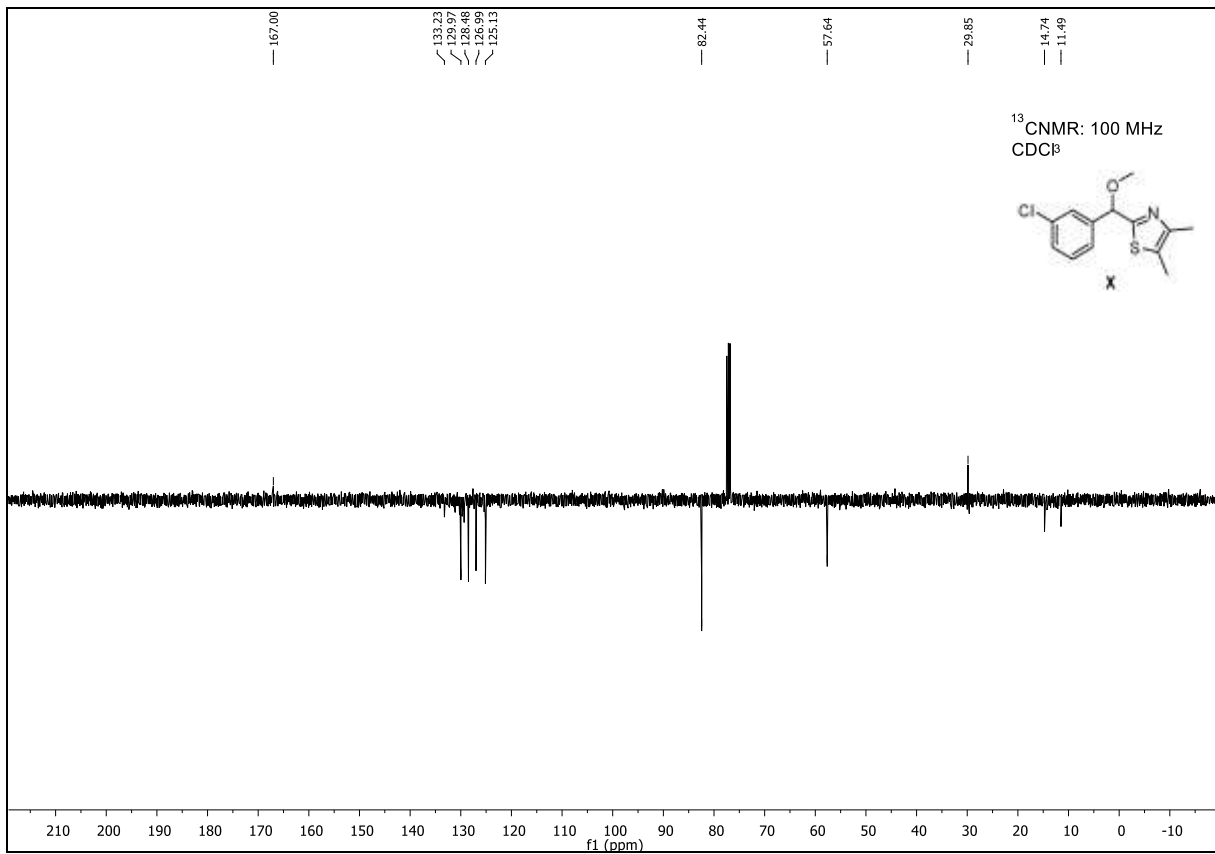
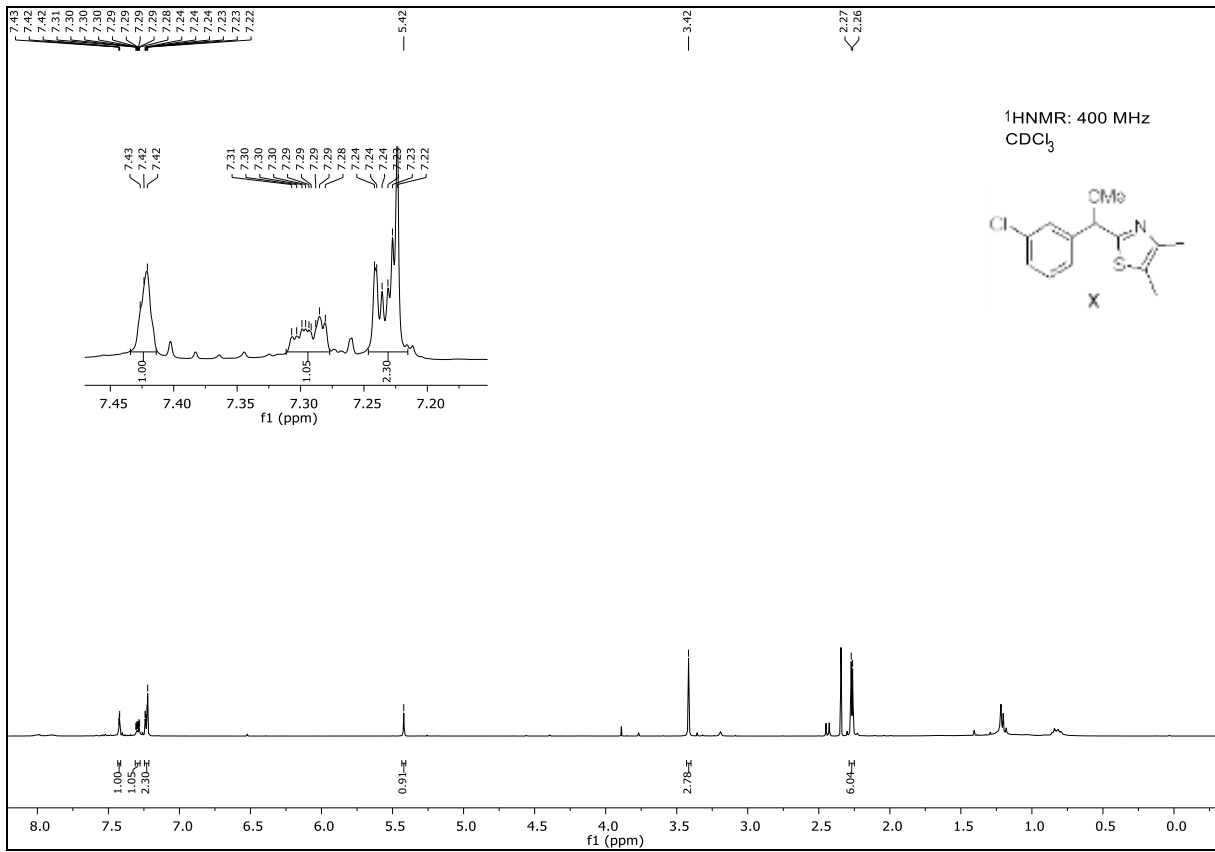


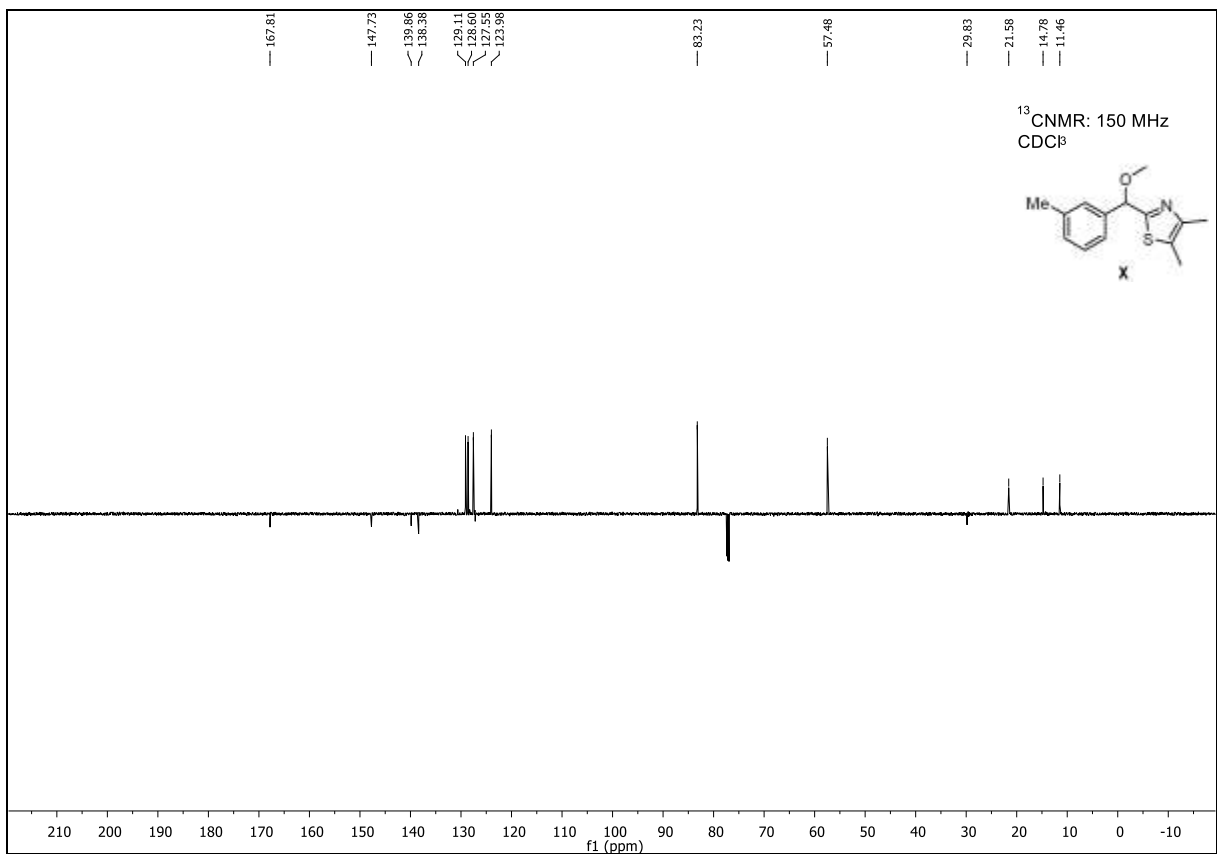
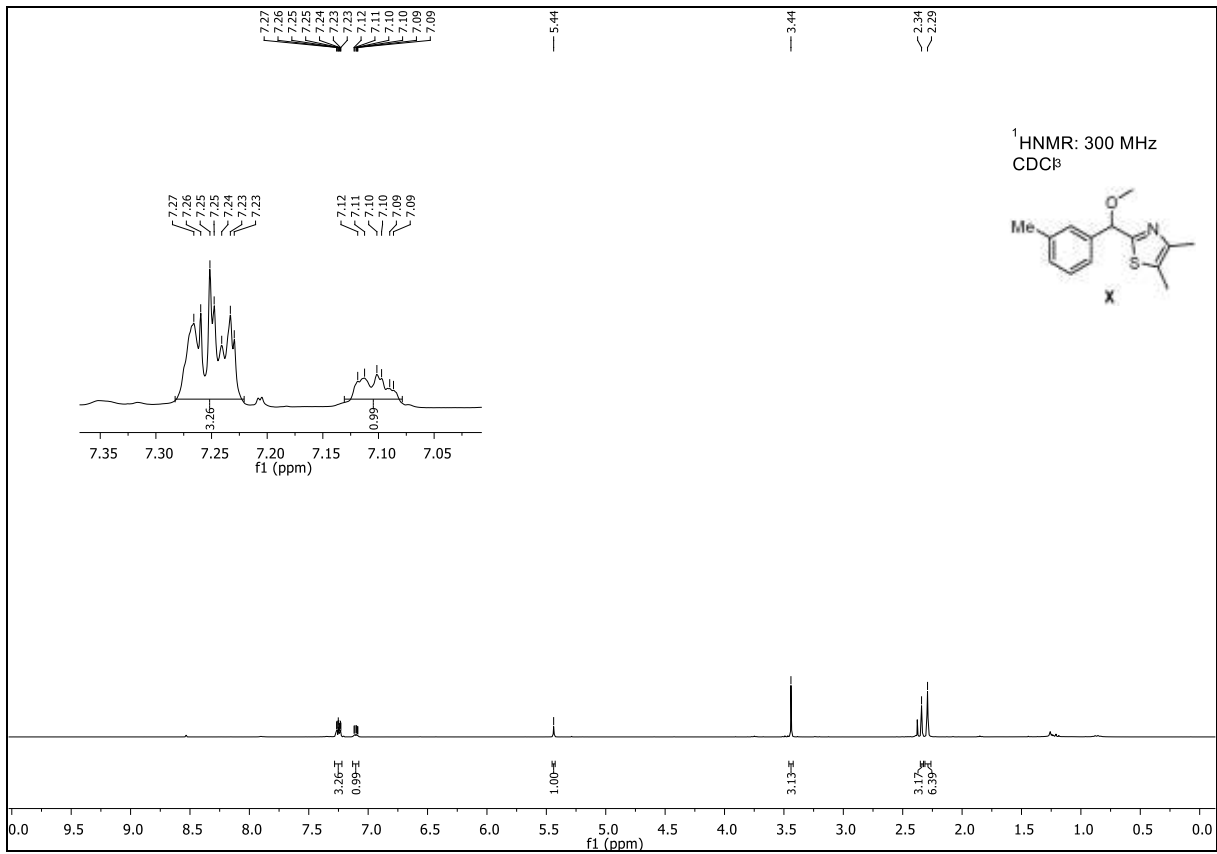


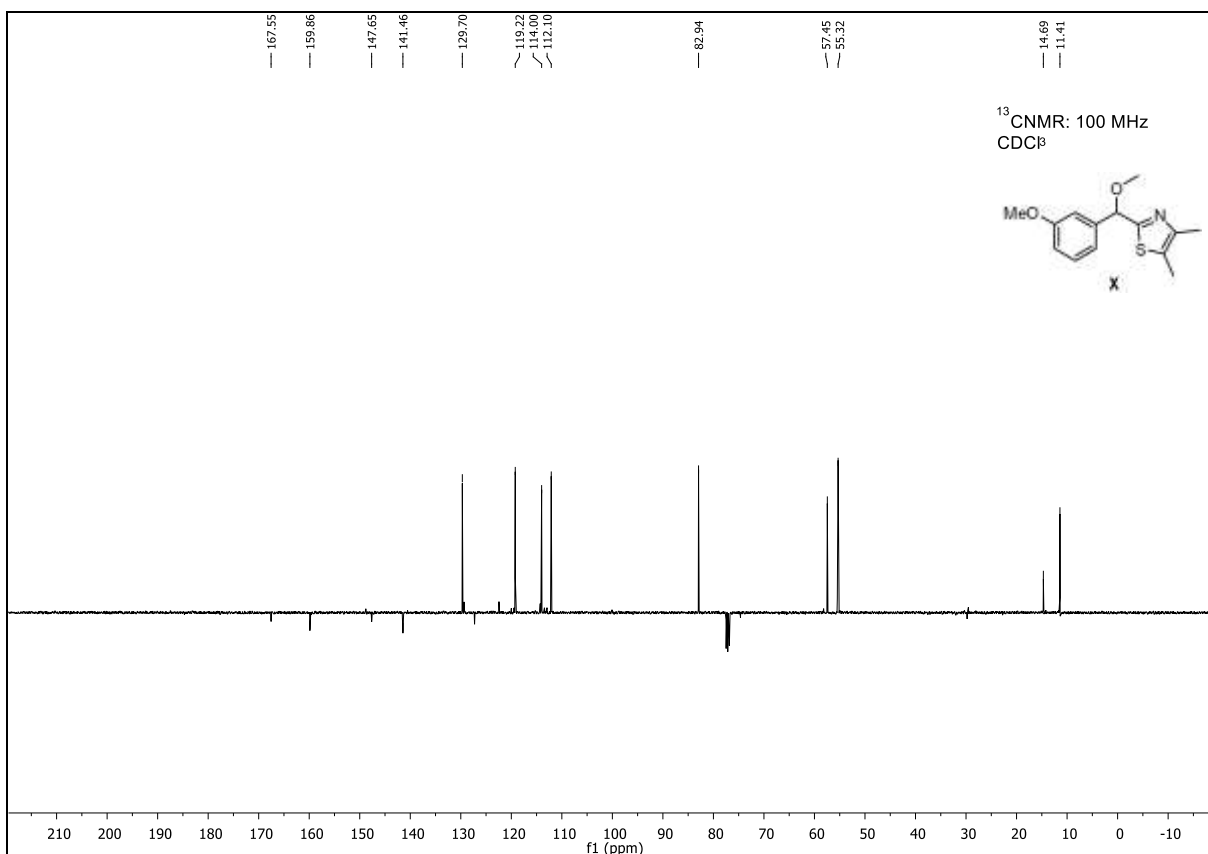
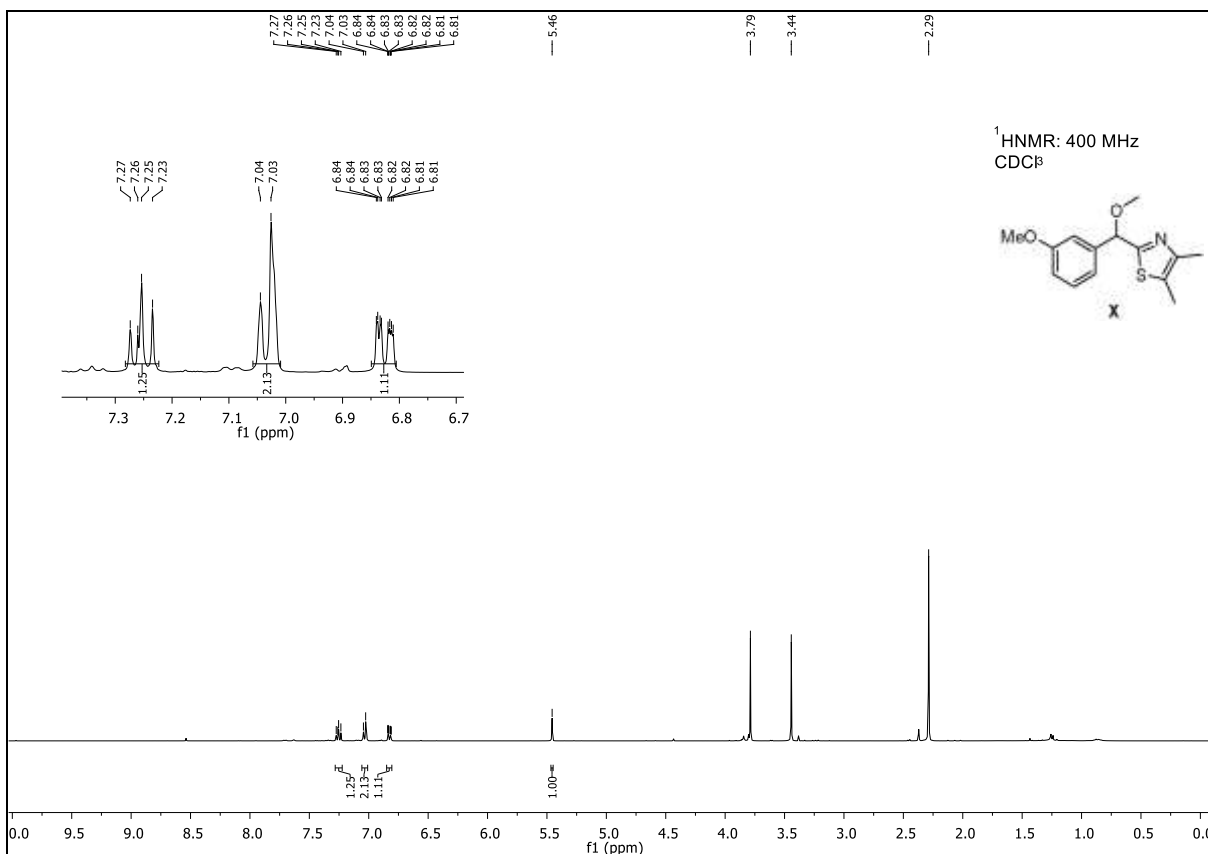


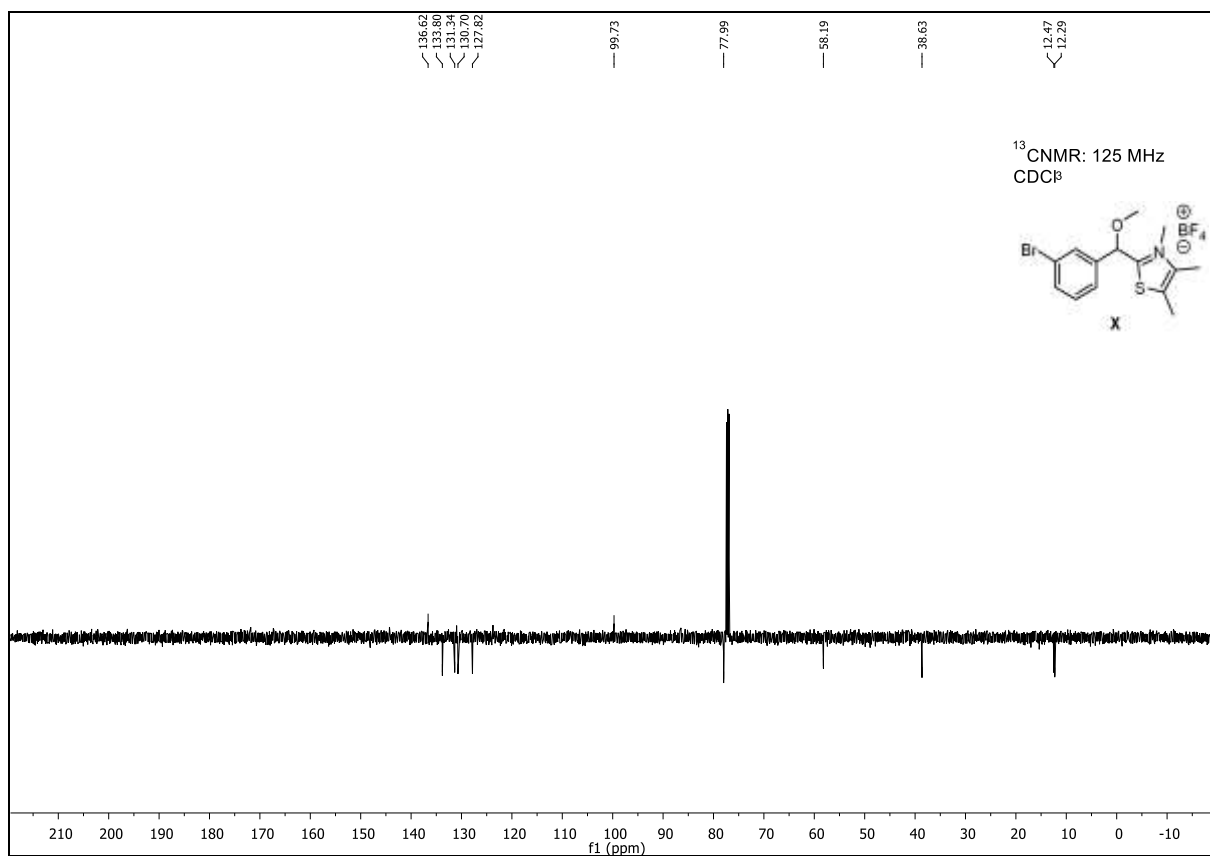
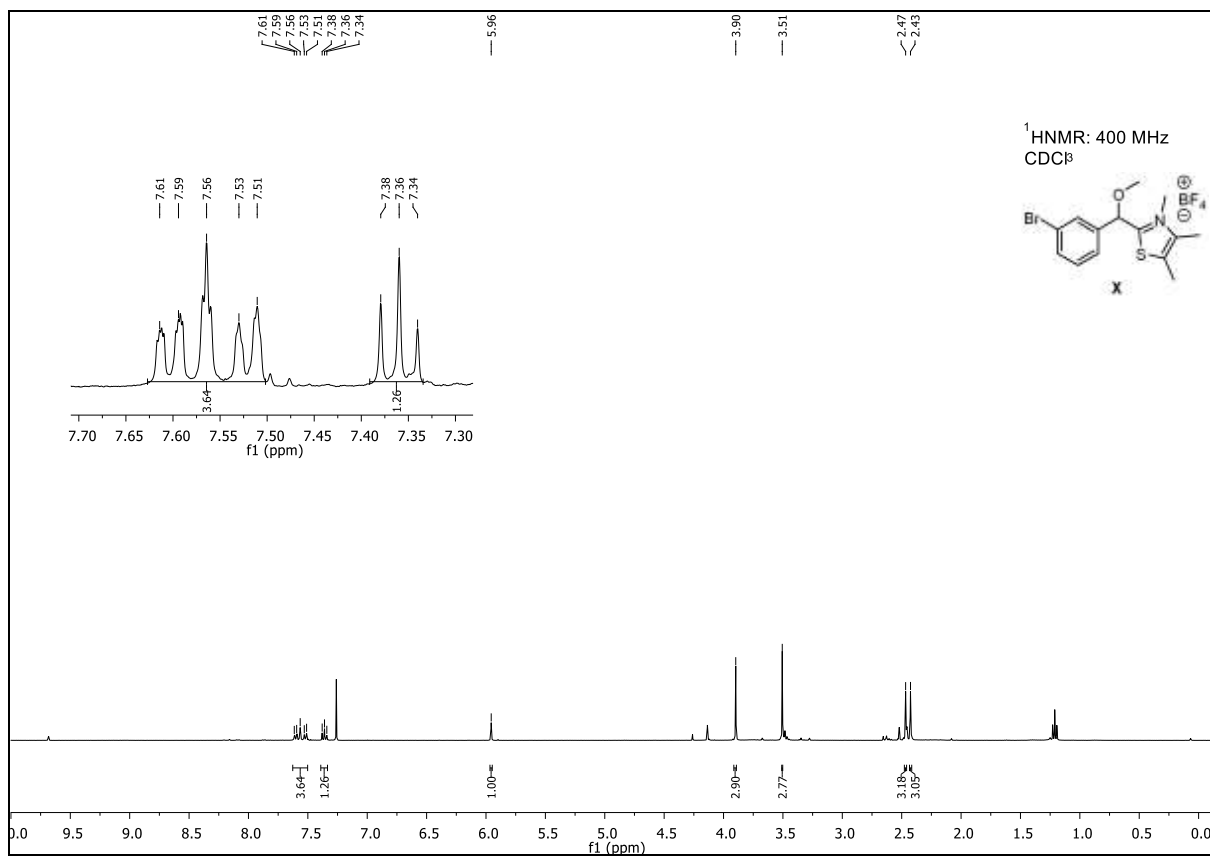


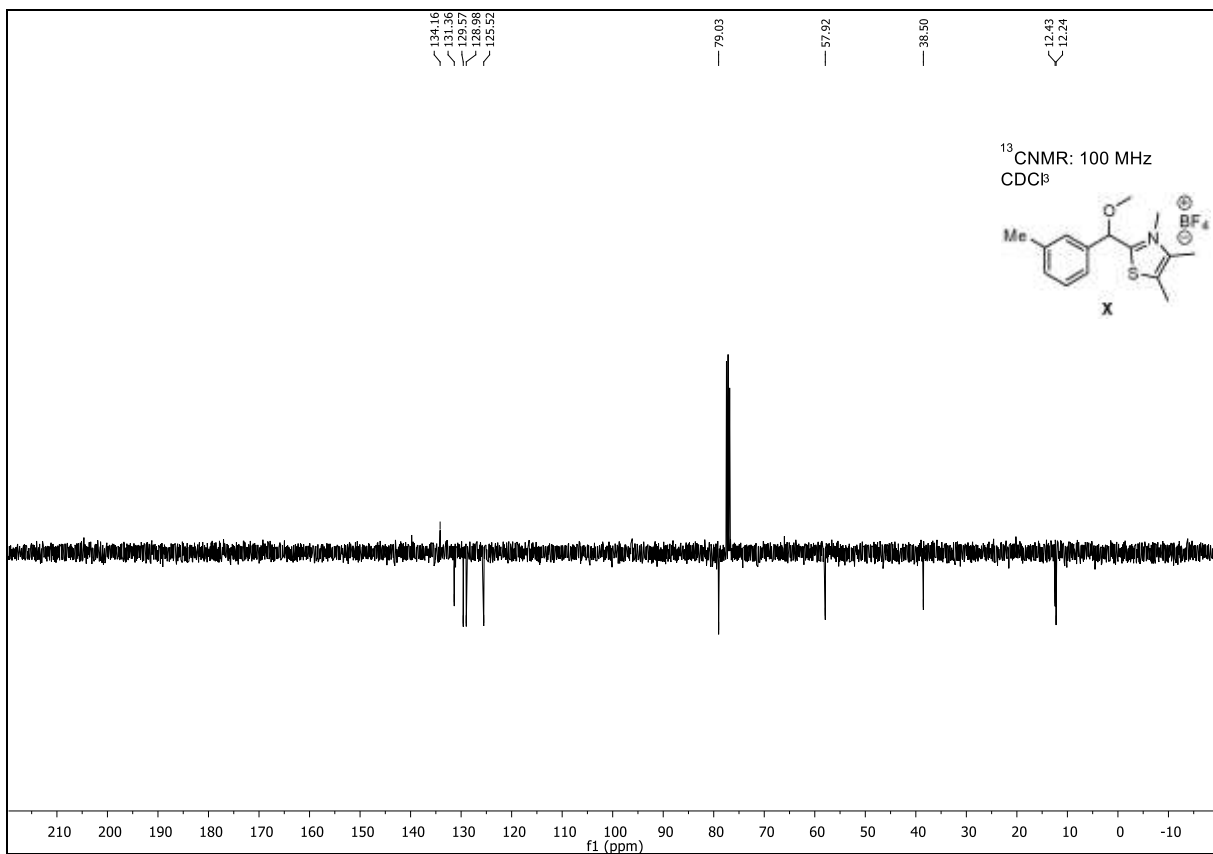
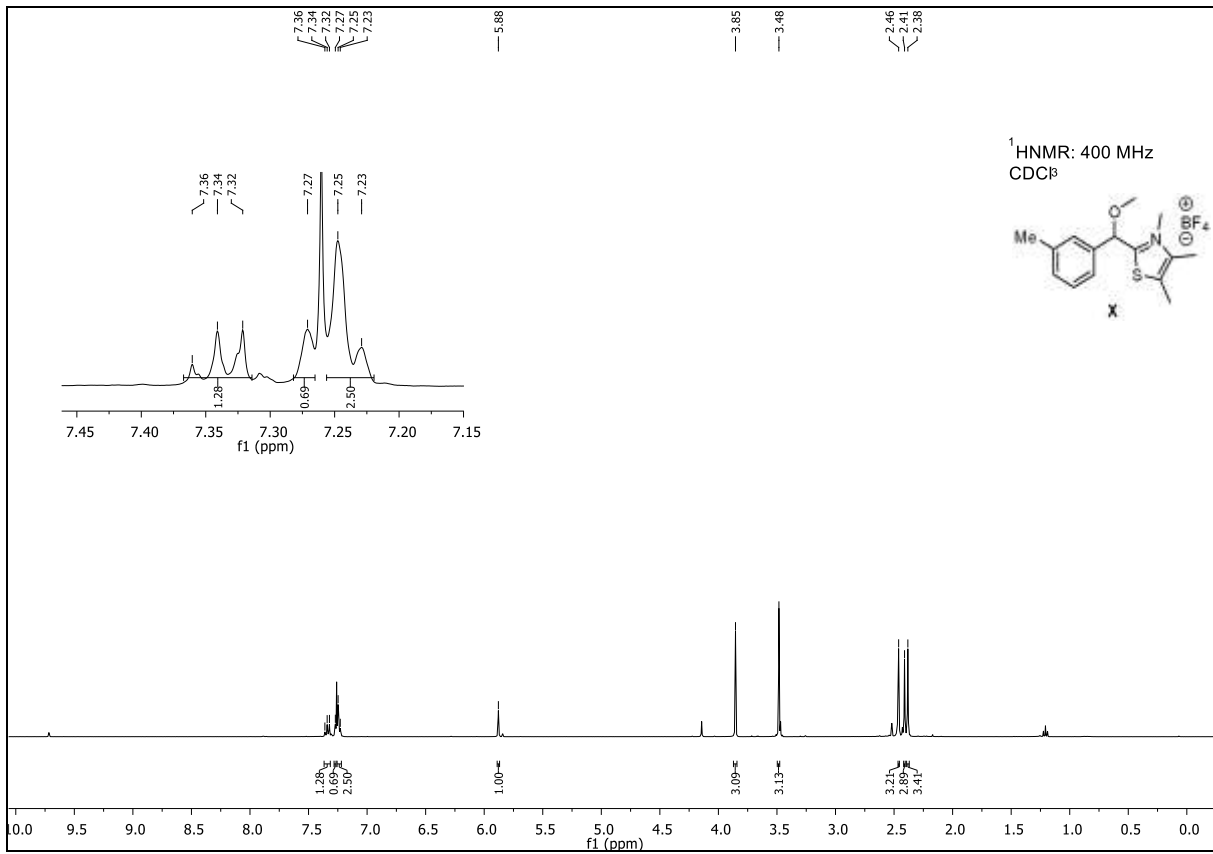


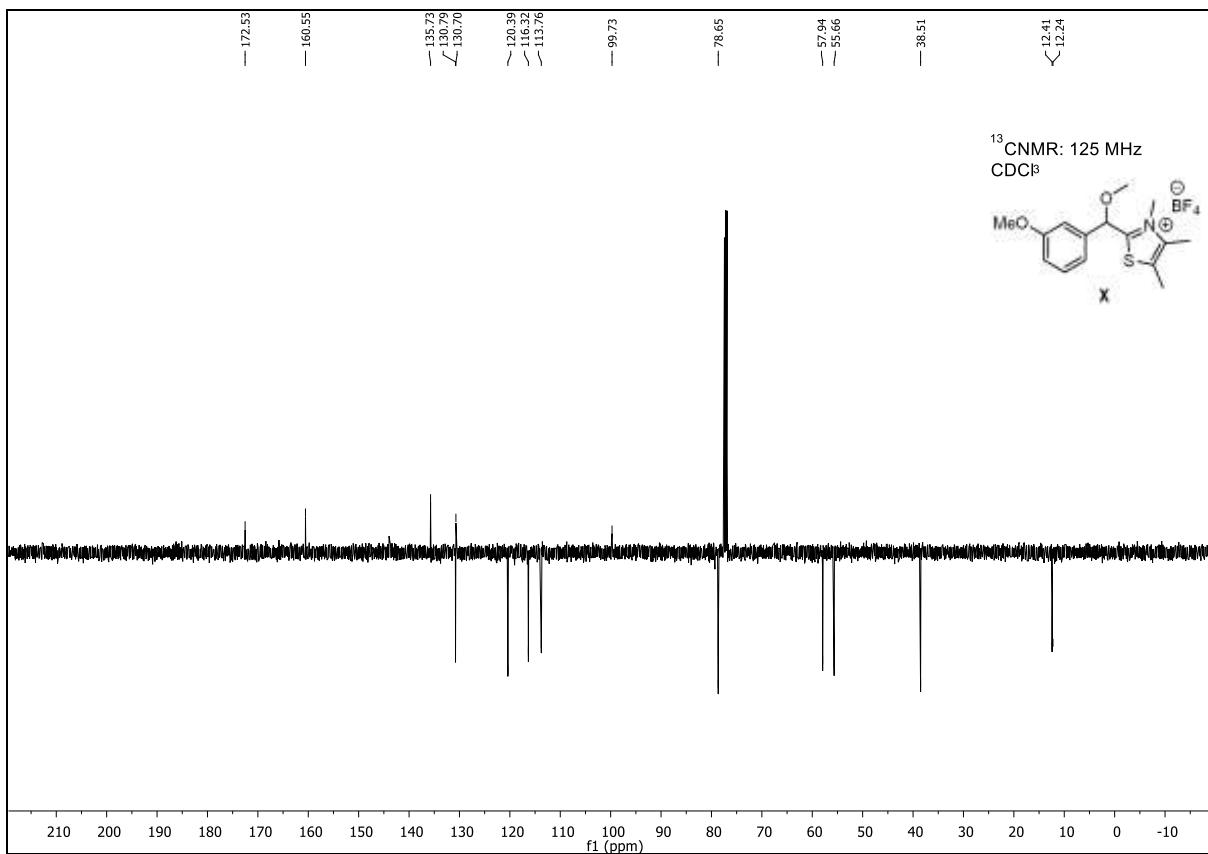
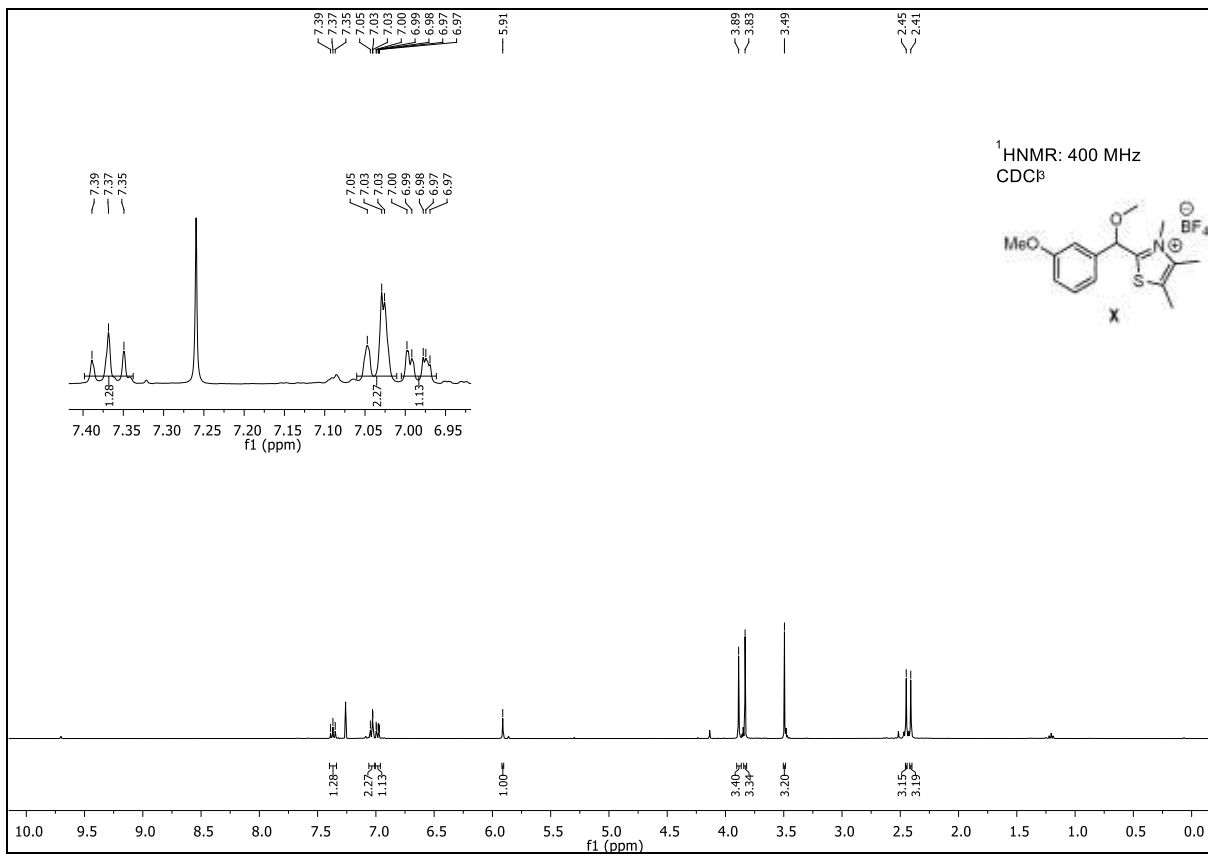


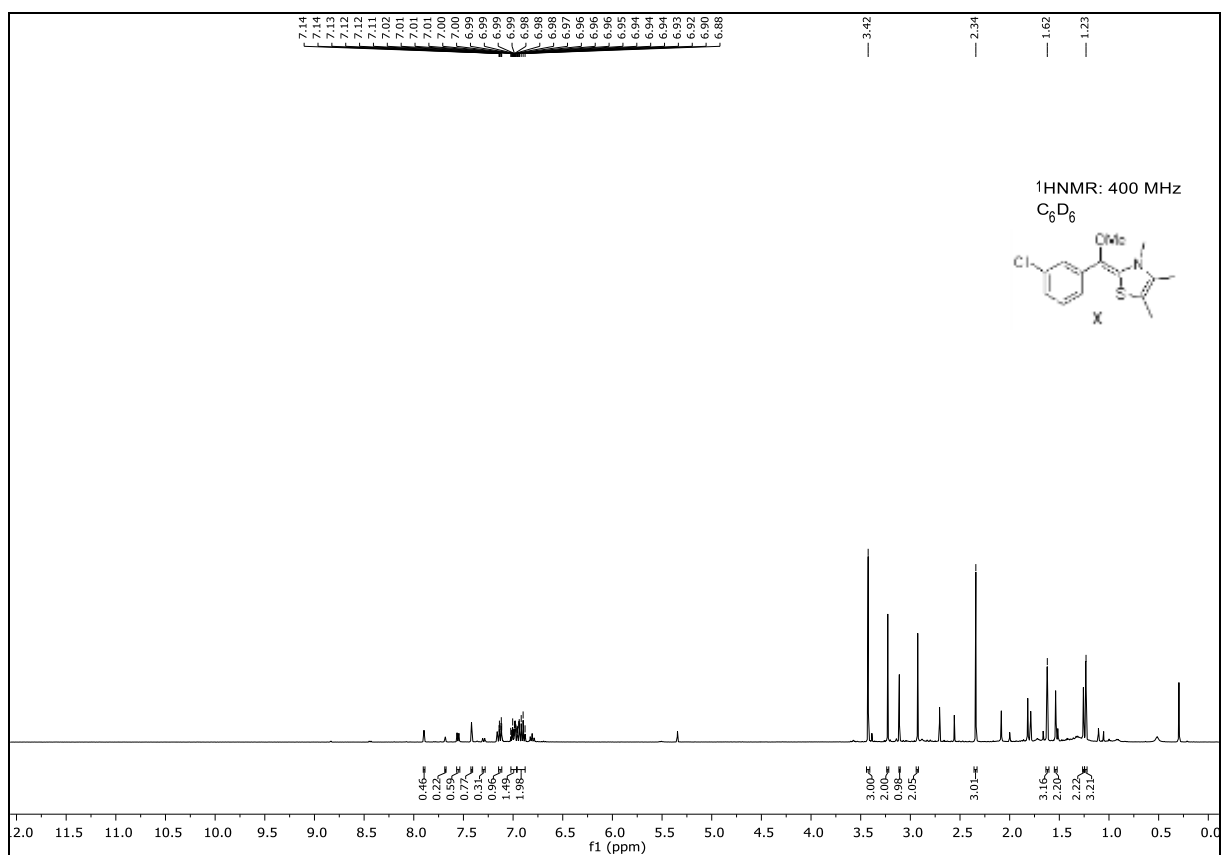
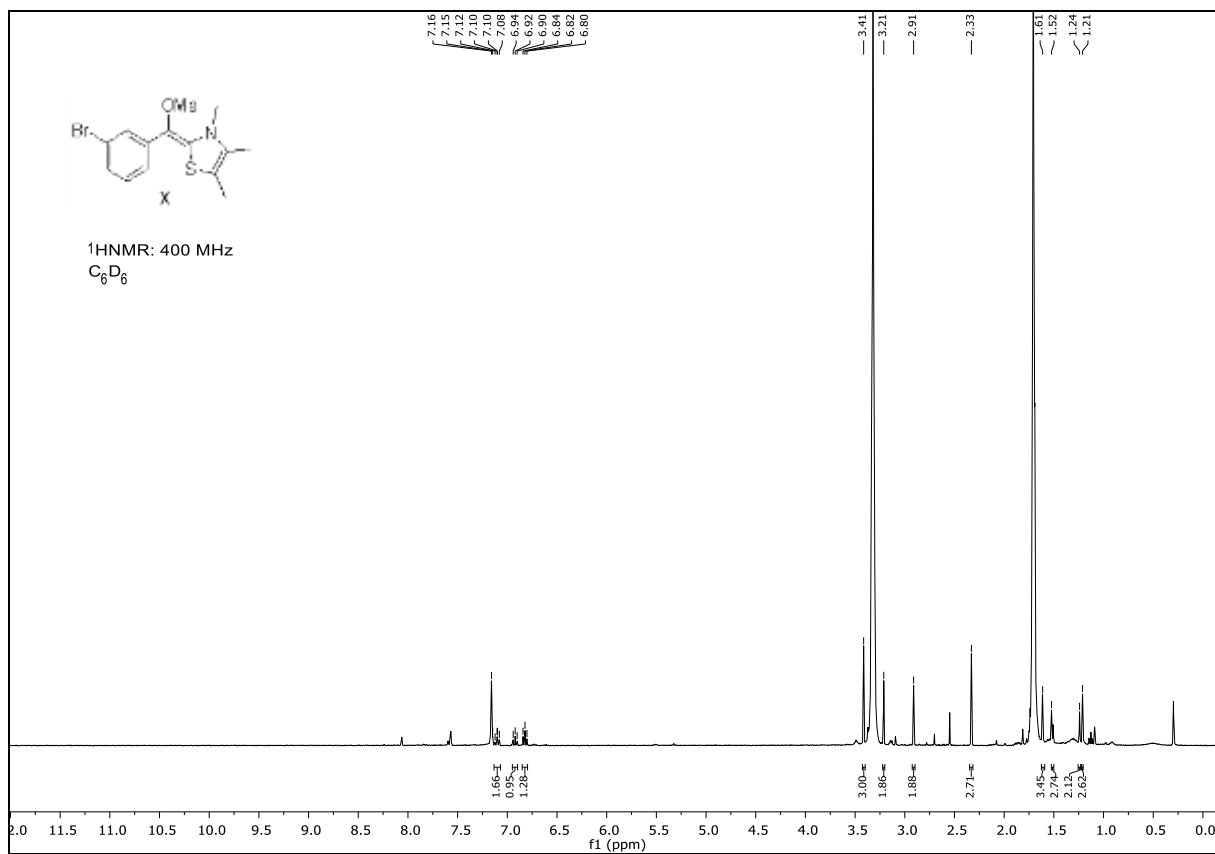


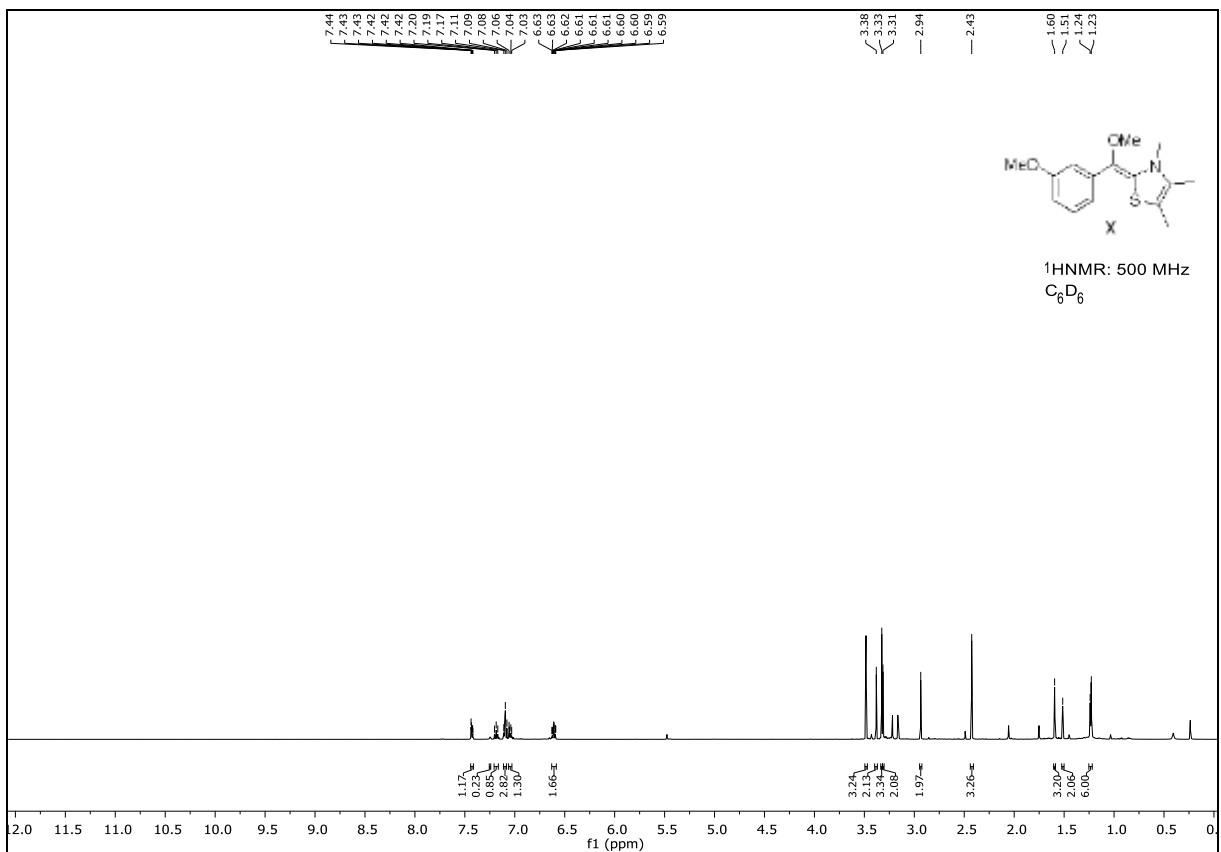
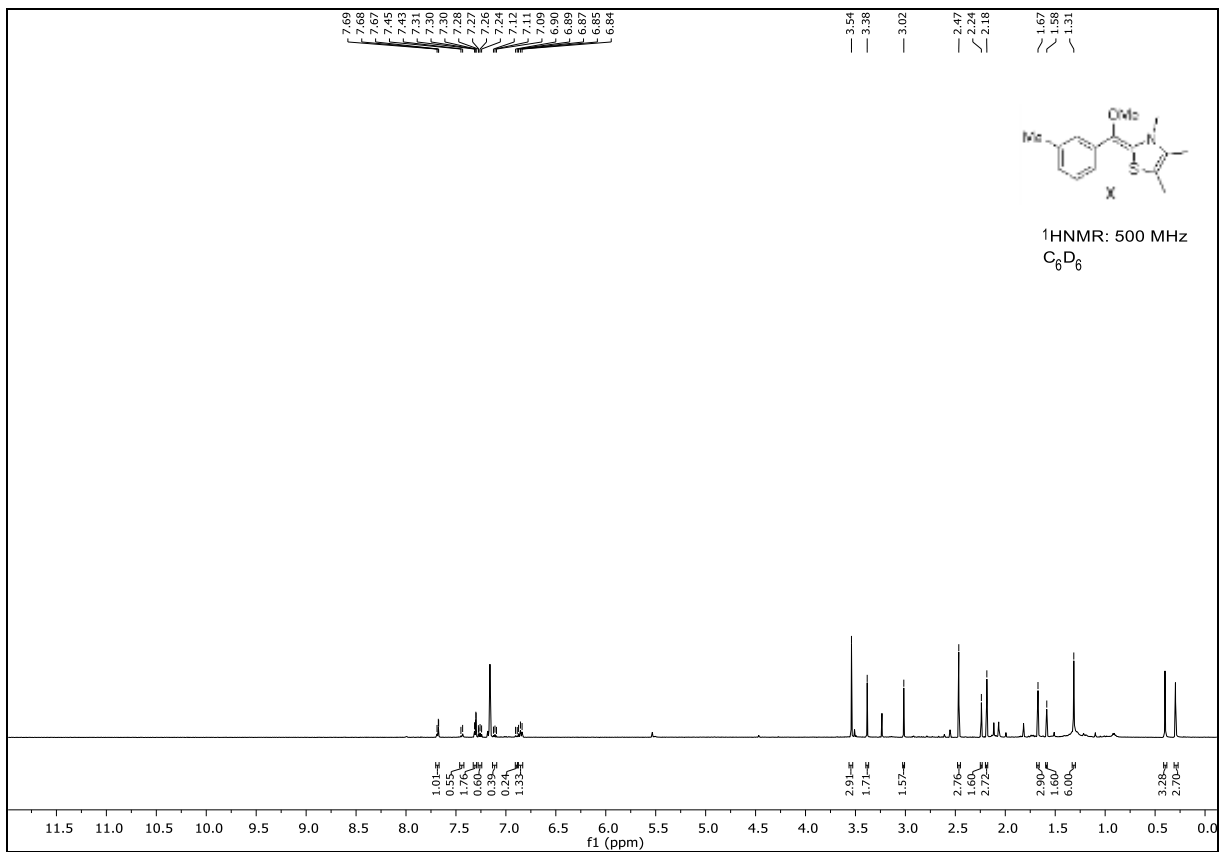


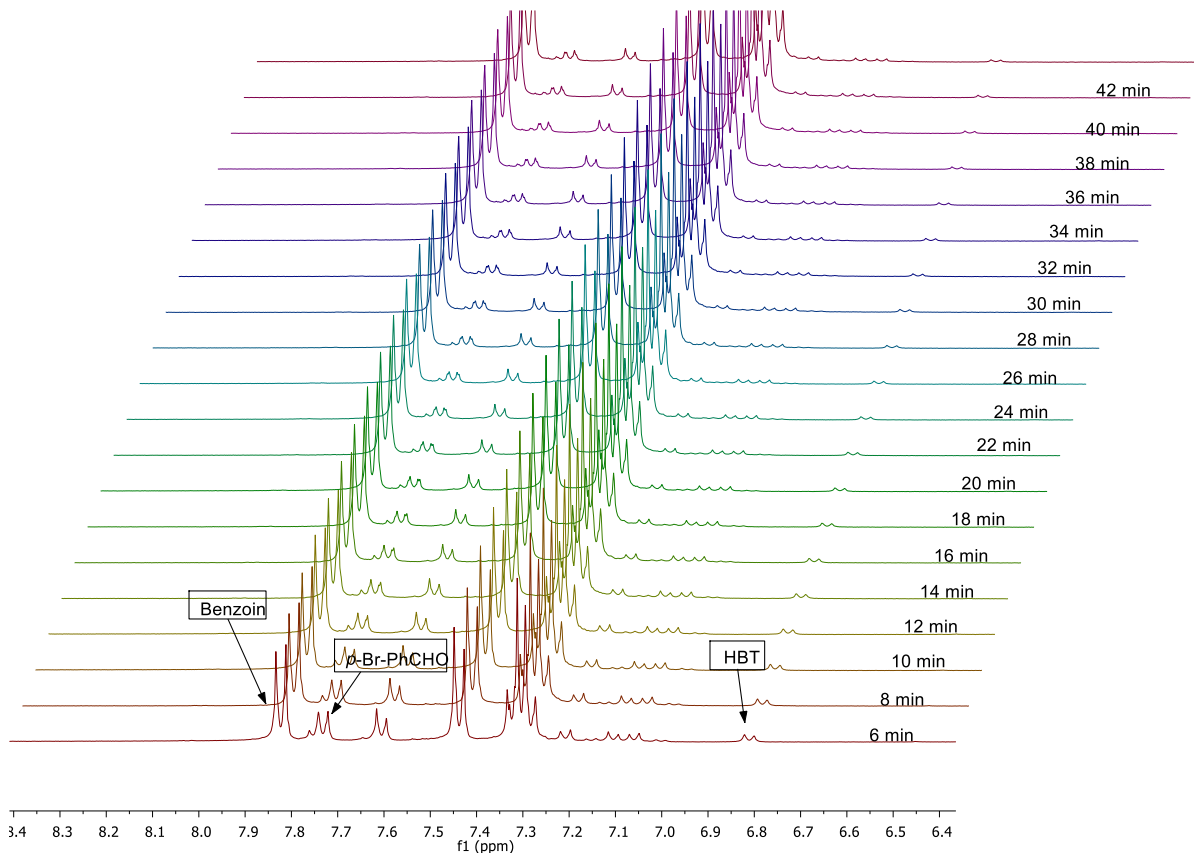




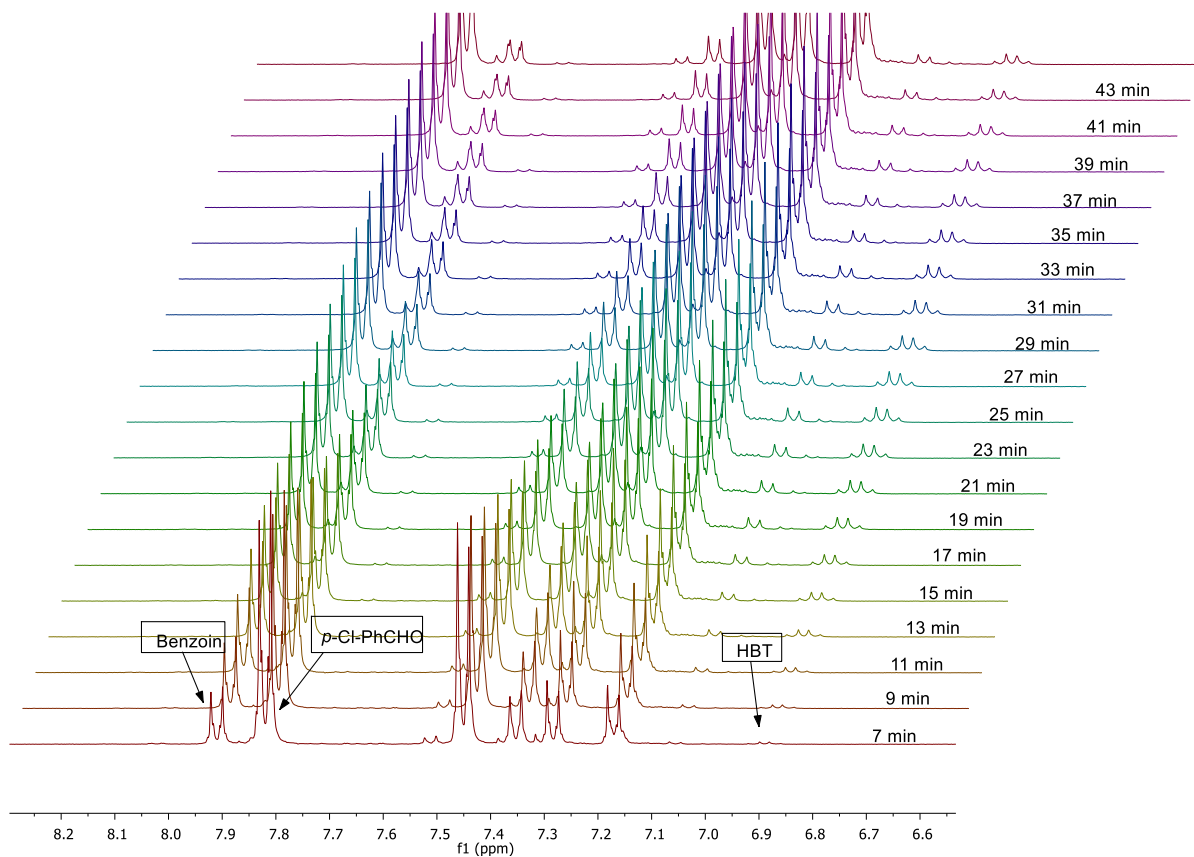




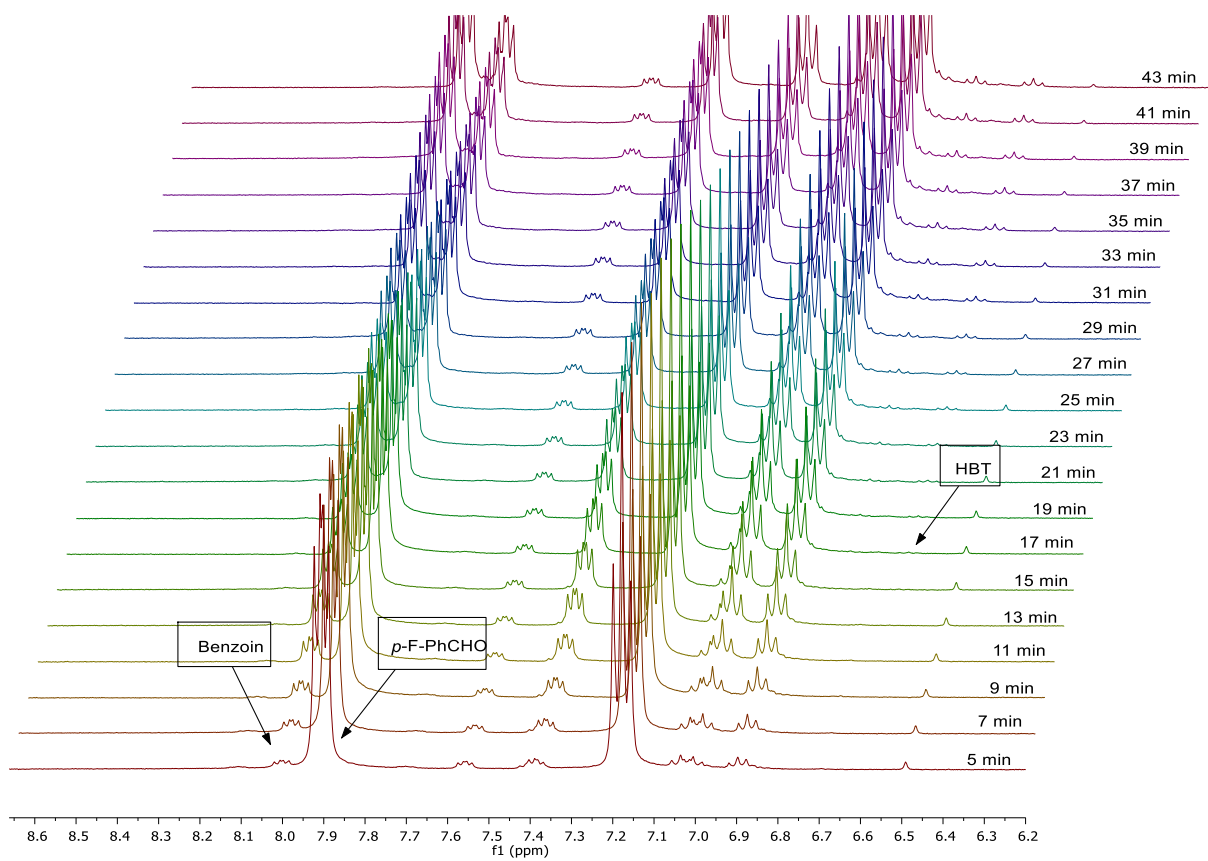




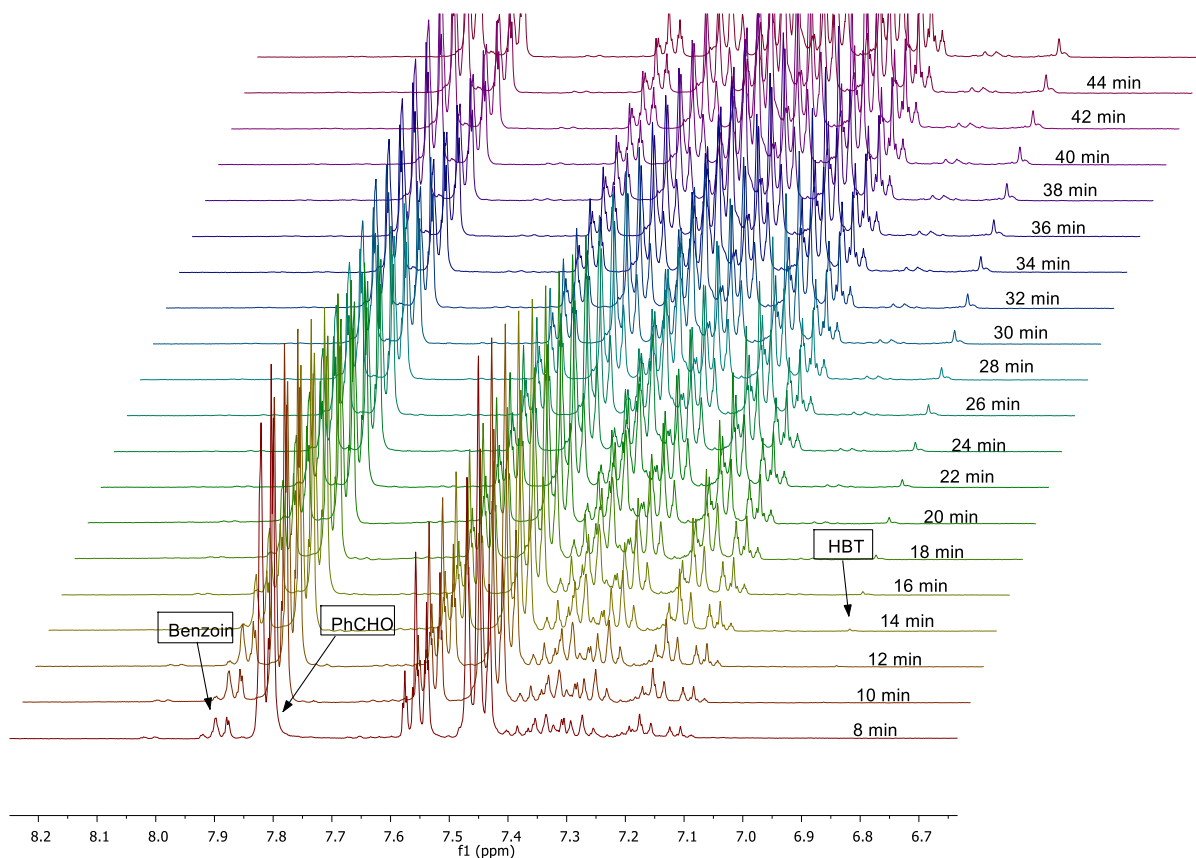
p-Br-PhCHO



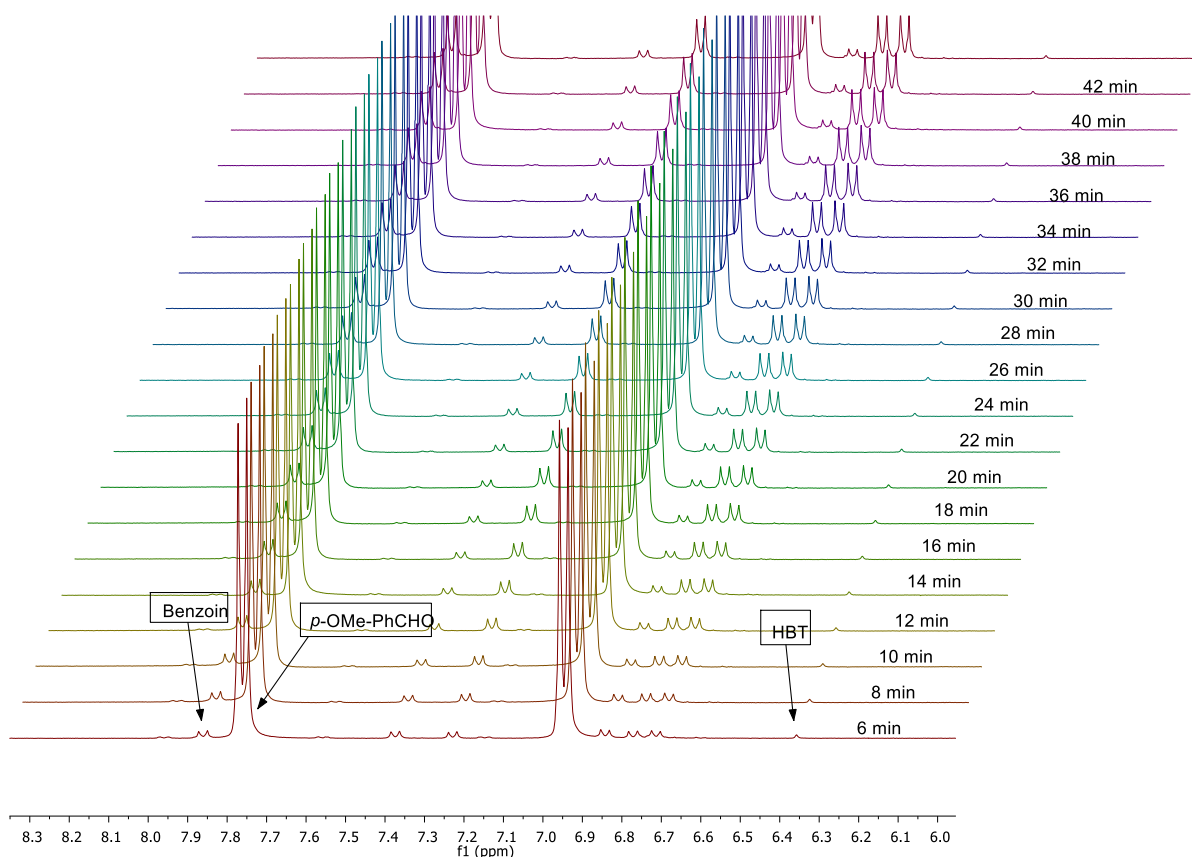
p-Cl-PhCHO



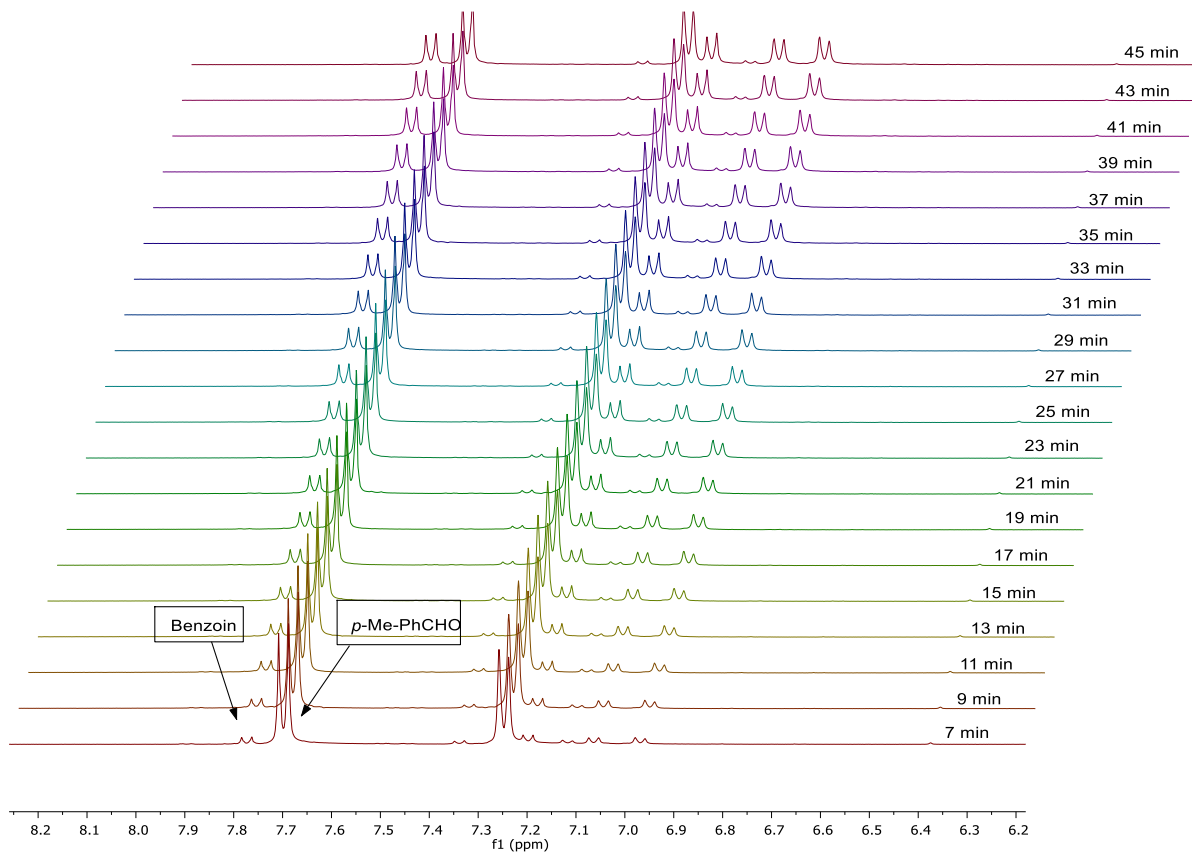
p-F-PhCHO



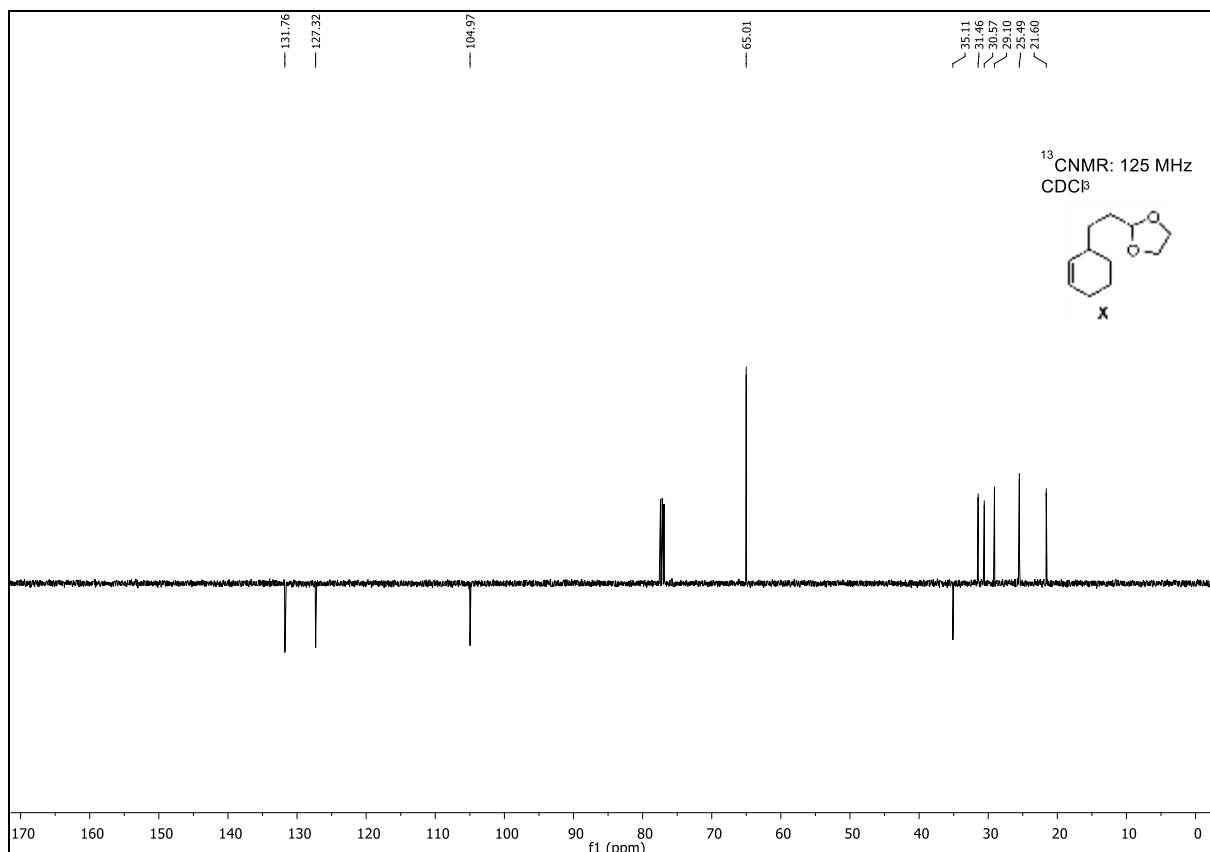
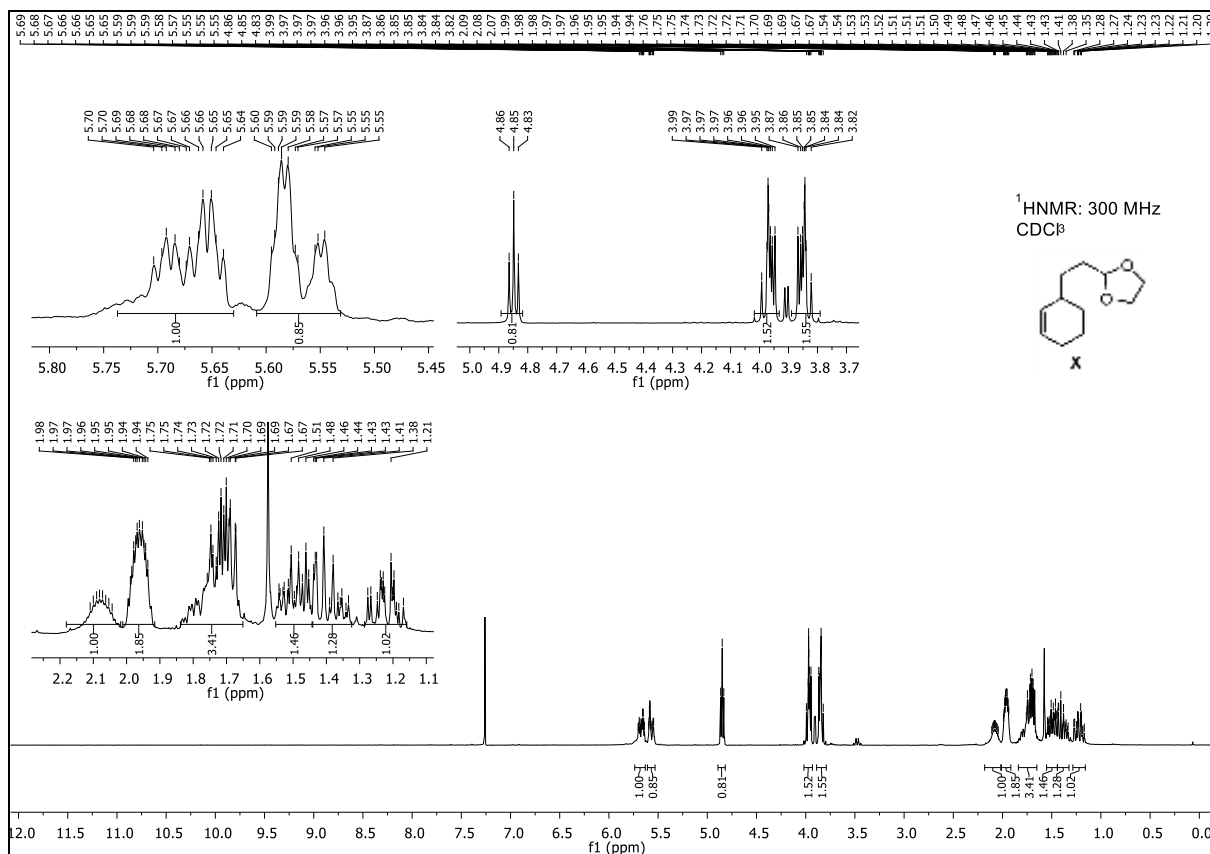
PhCHO

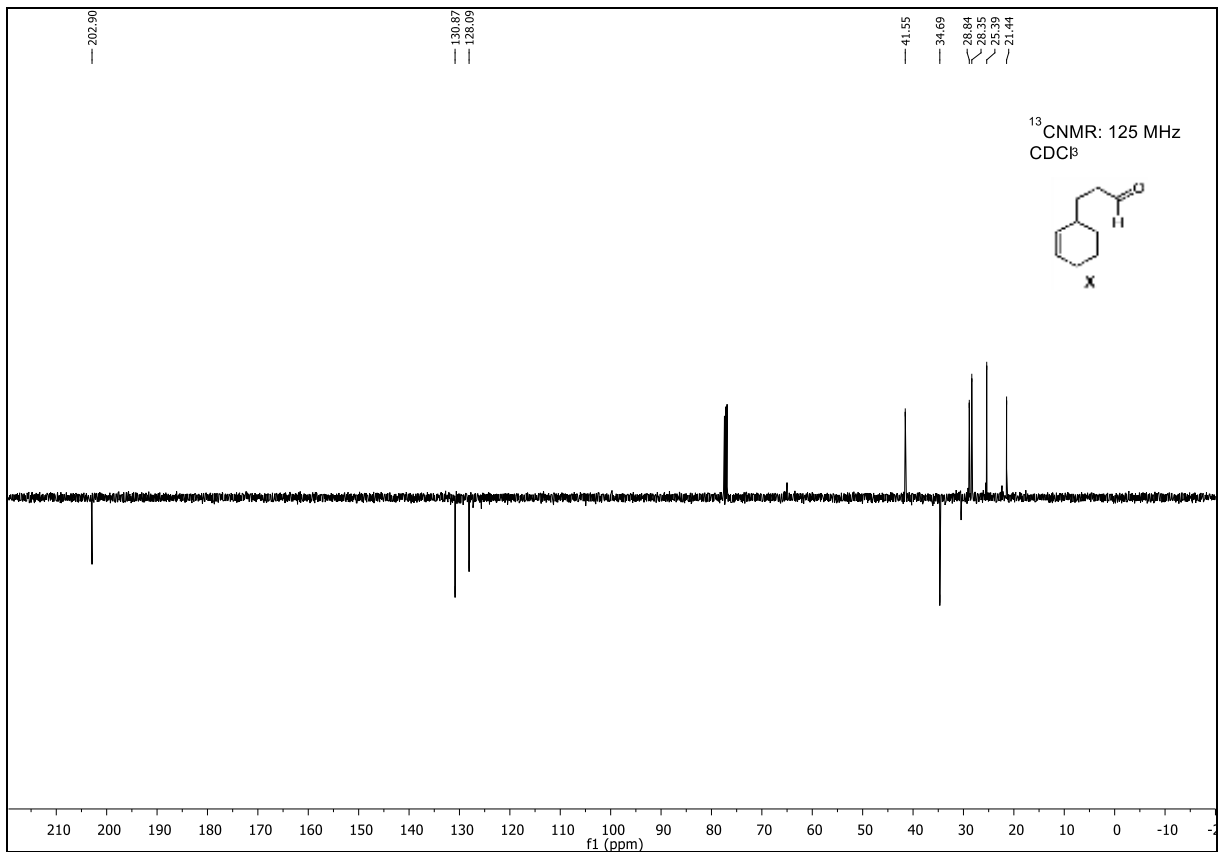
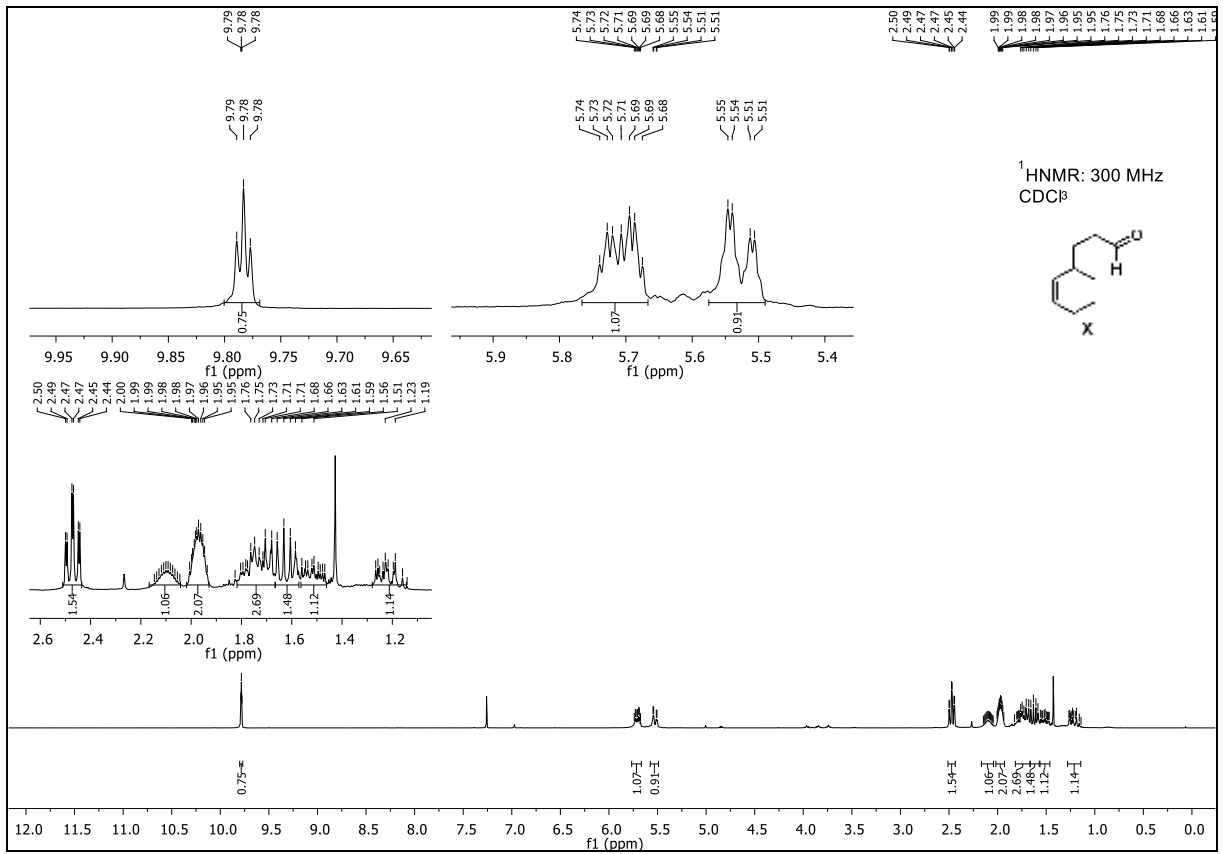


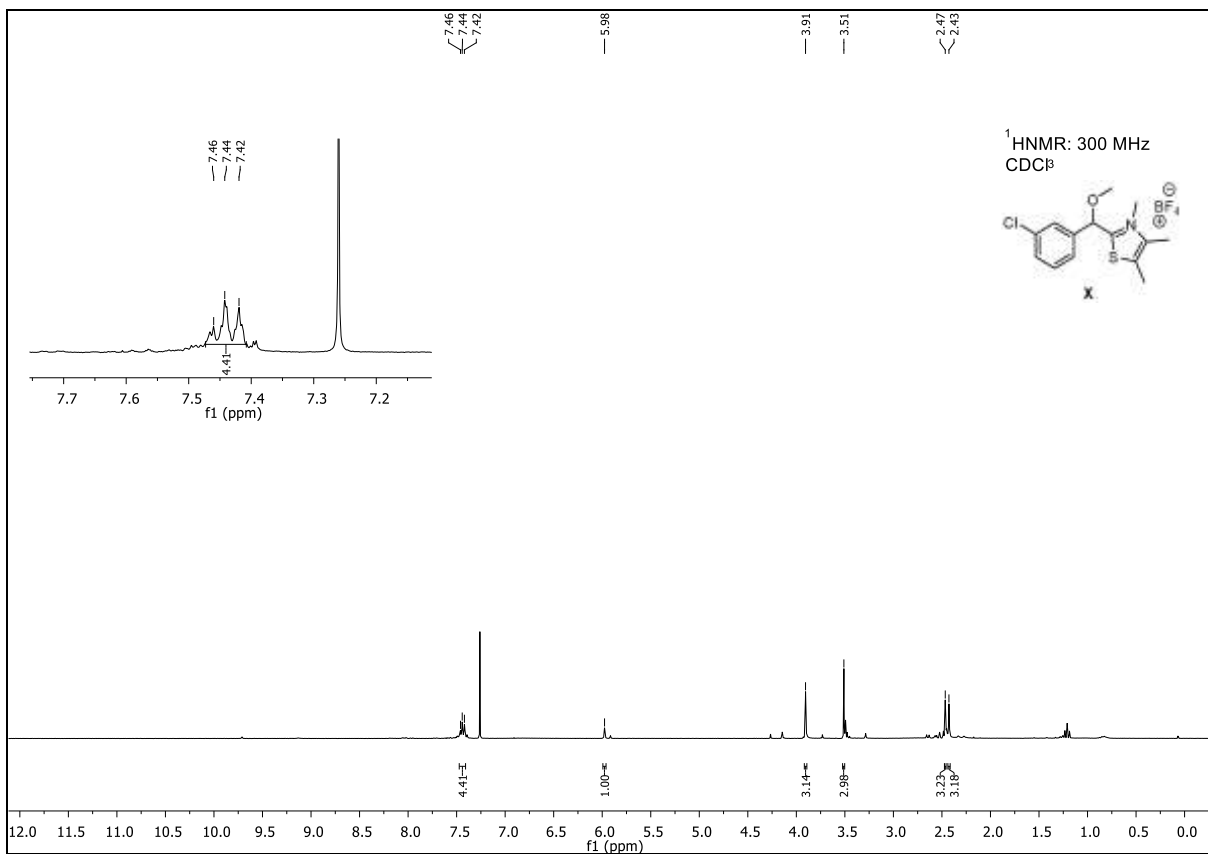
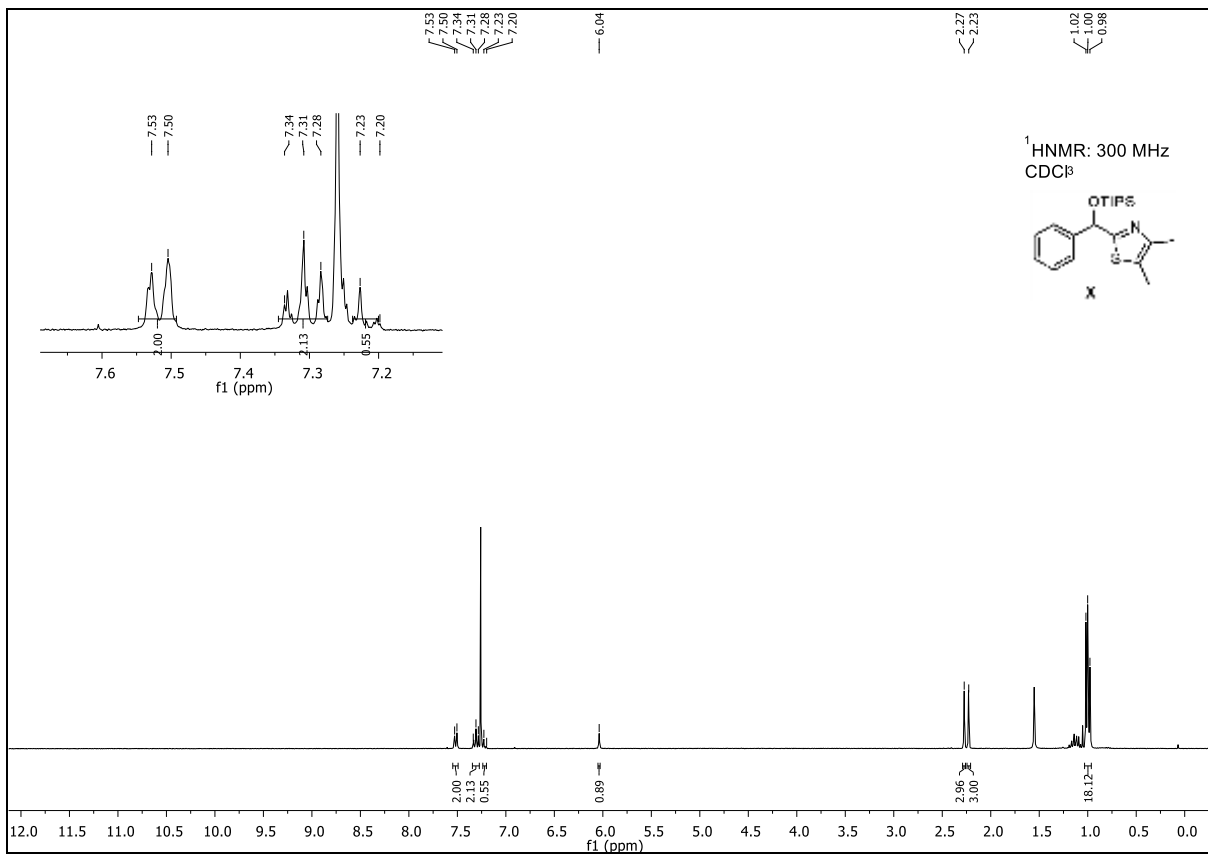
p-OMe-PhCHO

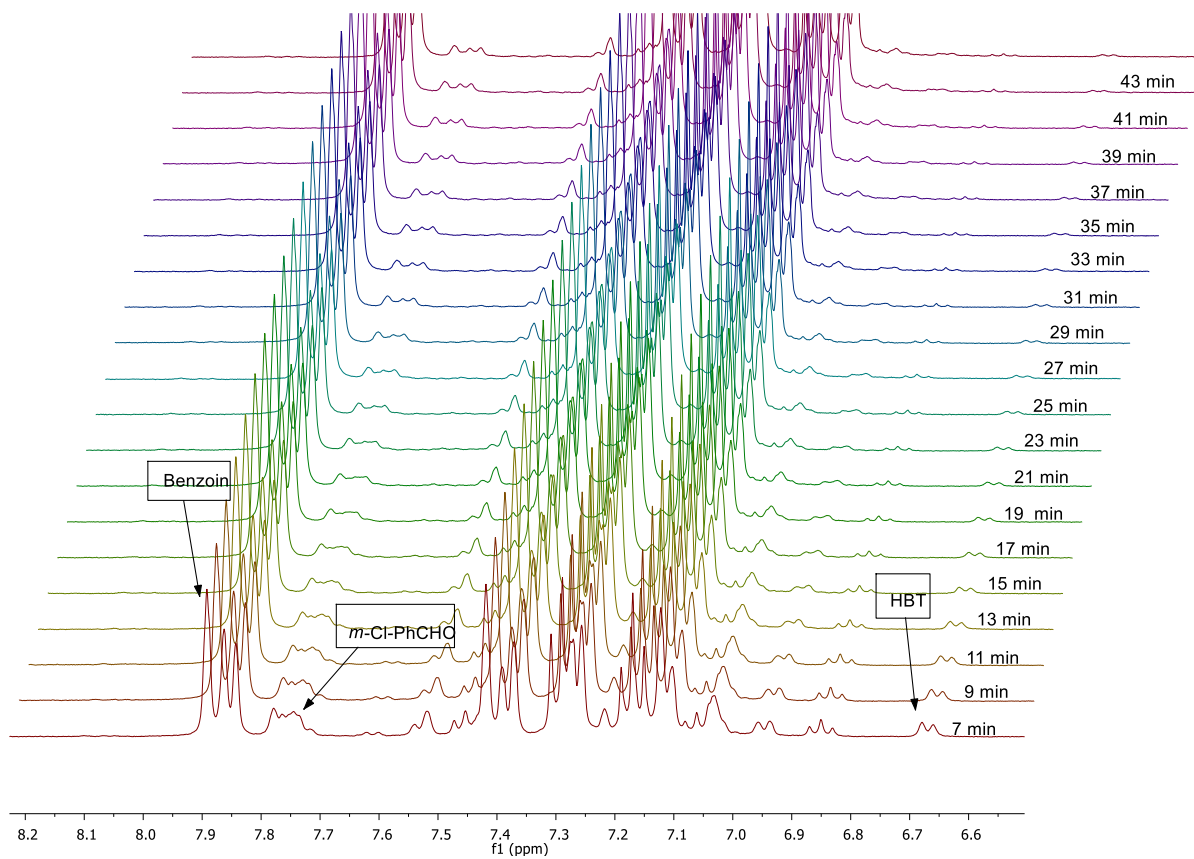
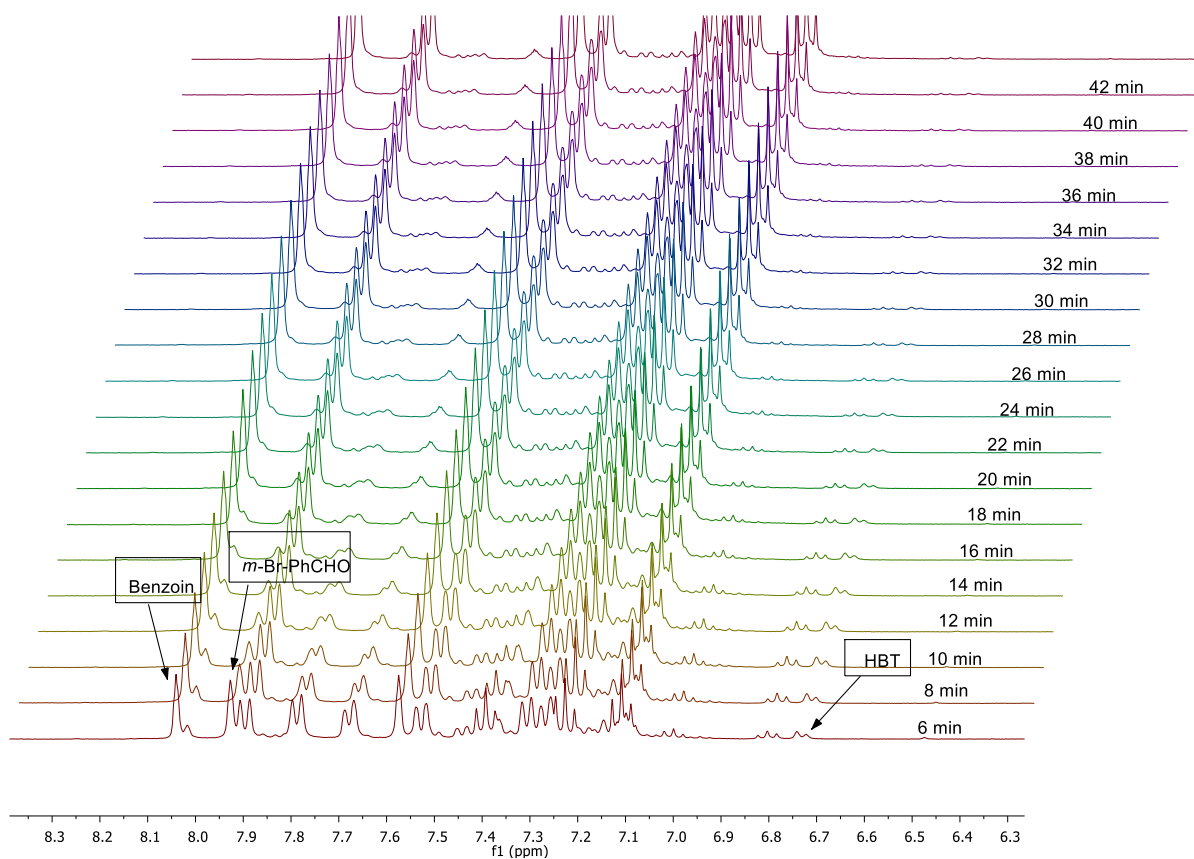


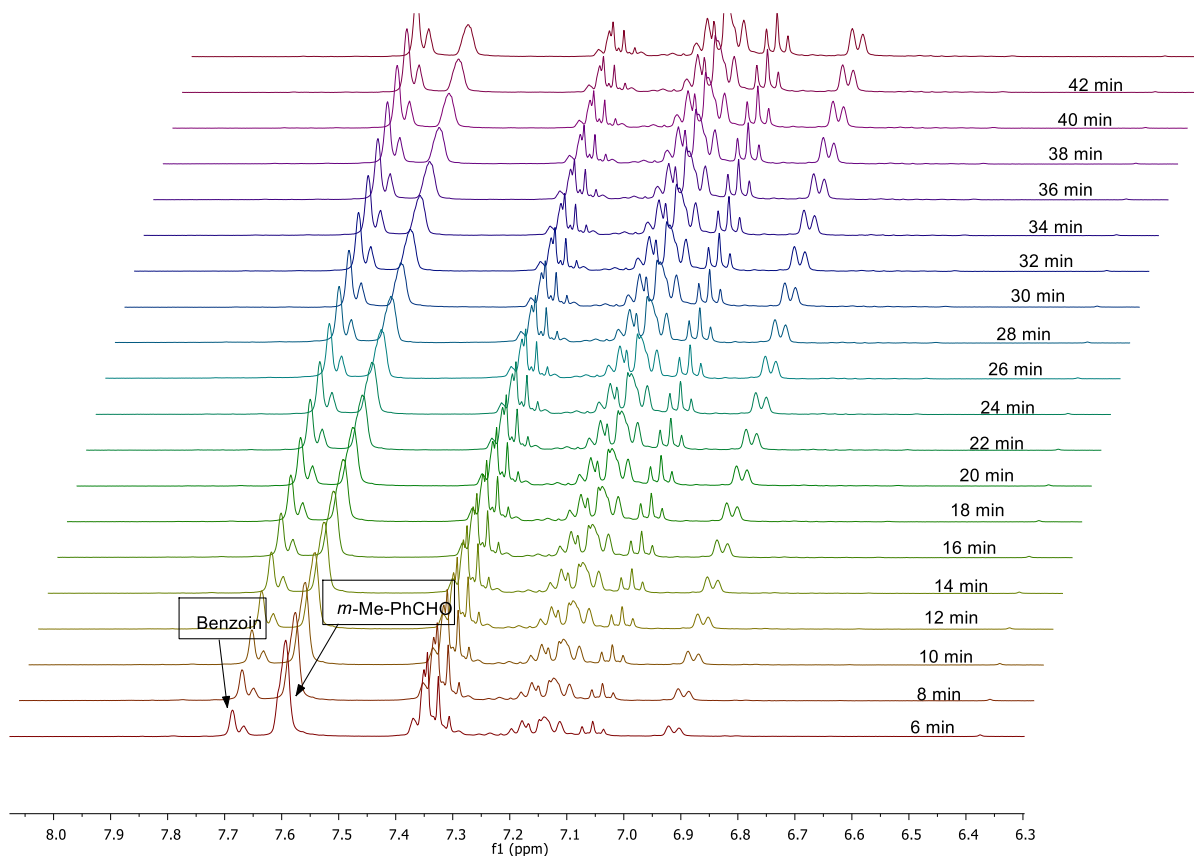
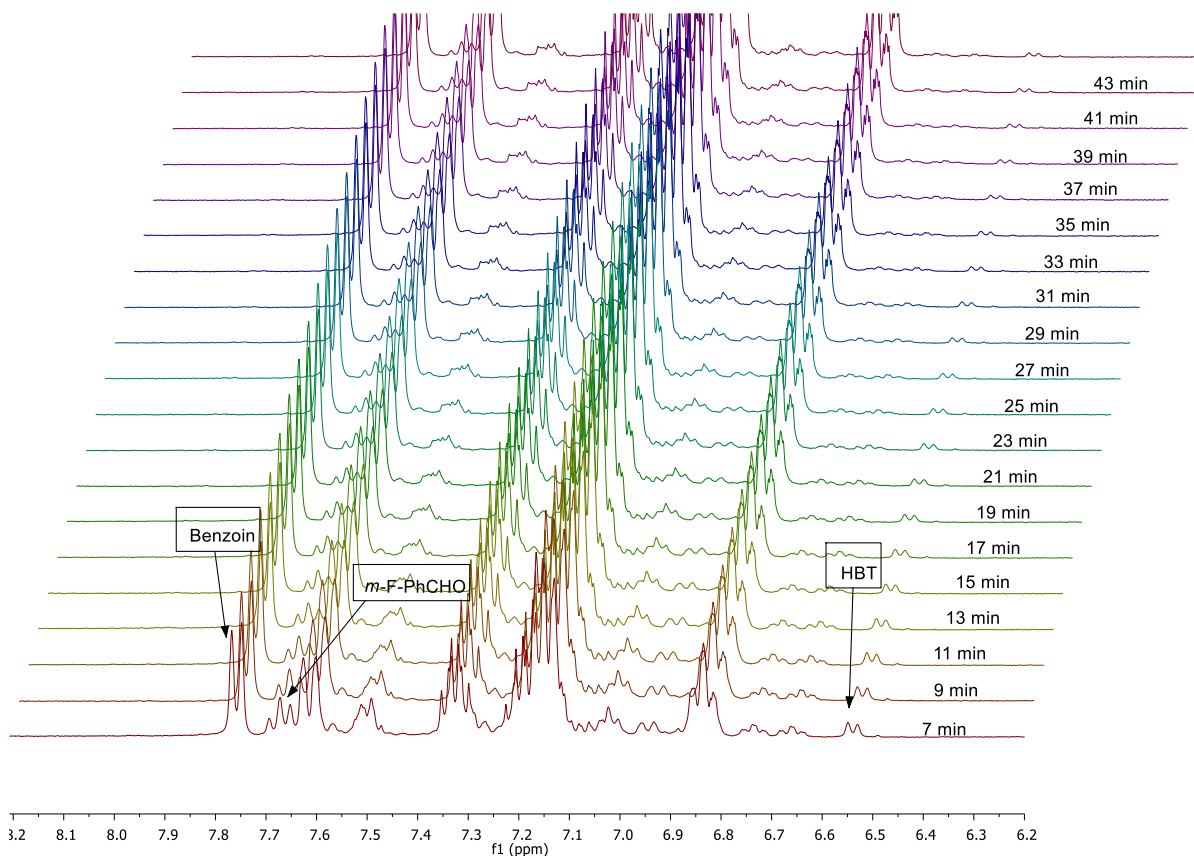
p-Me-PhCHO

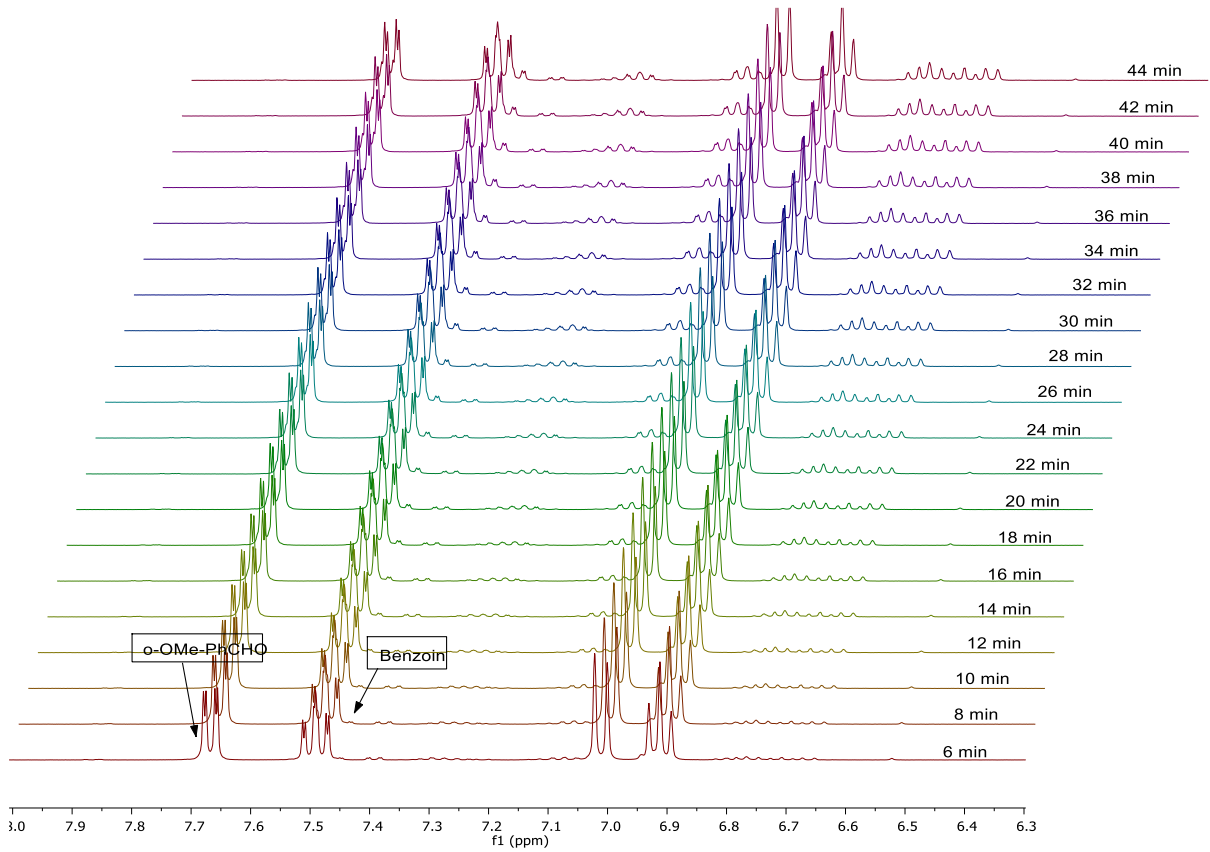
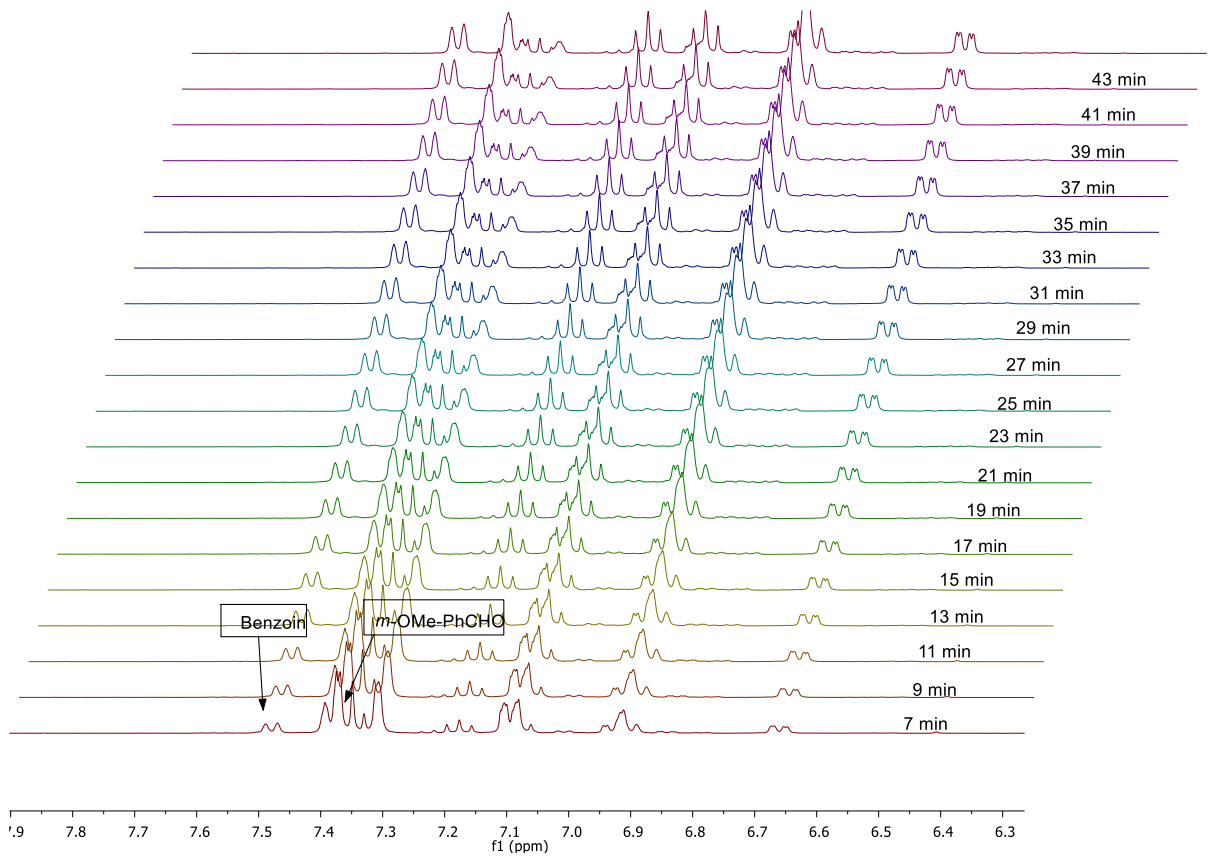


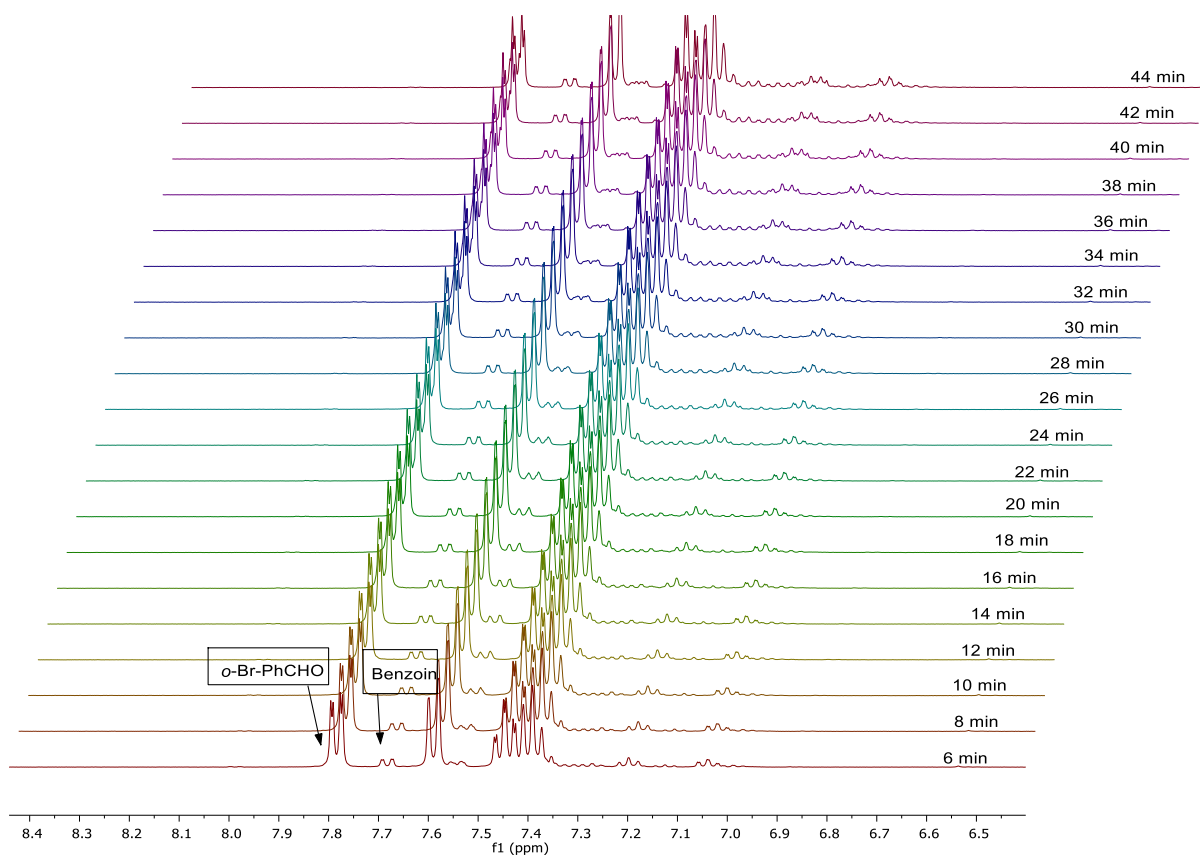












16: Eidesstattliche Versicherung:

„Hiermit versichere ich an Eides statt, die vorliegende Dissertation selbst verfasst und keine anderen als die angegebenen Hilfsmittel benutzt zu haben. Die eingereichte schriftliche Fassung entspricht der auf dem elektronischen Speichermedium. Ich versichere, dass diese Dissertation nicht in einem früheren Promotionsverfahren eingereicht wurde.“

Hamburg, den 18.01.2019

Stephanie-Michaela Ruser