Eliminierungs- und Substitutionsreaktionen an donor-akzeptor- bzw. bis-donorsubstituierten Iodocarbenium-iodiden: Multiple Bezüge zur Farbstoffchemie

Den Naturwissenschaftlichen Fakultäten
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg

zur

Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt

von

Oliver Müller-Kengelbach

aus Waiblingen/Stuttgart

Als Dissertation genehmigt von den Naturwissenschaftlichen Fakultäten der Universität Erlangen-Nürnberg

Tag der mündlichen Prüfung:

Vorsitzender der Prüfungskommision:	Prof. Dr. D. Kölzow
Erstberichterstatter:	Prof. Dr. R. Weiß
Zweitberichterstatter:	Prof. Dr. A. Hirsch

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von März 1995 bis April 1997 am Institut für Organische Chemie I der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg.

Mein besonderer Dank gilt an dieser Stelle:

Herrn *Prof. Dr. R. Weiß* für das große Interesse an dieser Arbeit sowie seine ständige Unterstützung durch zahlreiche wertvolle Anregungen und Diskussionen.

Meinen Freunden und Kollegen im Arbeitskreis, *Silvia Reichel*, *Alexander Vyhnal*, *Madjid Djeddi*, *Oliver Schwab*, *Mathias Handke*, *Frank Pühlhofer*, *Stefan Heitner*, *Frank Jellen*, *Susanne Schaffert*, *Thomas Brenner*, *Mark Stoll* und *Bernd Pomrehn* für das humorvolle, äußerst angenehme Arbeitsklima, insbesondere aber *Mathias Matner* und *Kerstin*.

Meinen studentischen Mitarbeitern *Claudia Köhler*, *Nadja Buonomo*, *Max Niegl* und *Jürgen Stahl* für ihre tatkräftige Unterstützung und ihr überdurchschnittliches Engagement.

Herrn *Dr. F. Hampel* für die Anfertigung der Röntgenstrukturanalysen.

Herrn *Priv.-Doz. Dr. W. Bauer* und Herrn *Dipl. Ing. W. Schätzke* für die Anfertigung der CP/MAS- und Routine-NMR-Spektren.

Frau *Dipl.-Chem. B. Weidinger* für die Anfertigung der Cyclovoltammogramme.

Darüberhinaus allen hier nicht namentlich genannten Institutsangehörigen, die mich bei dieser Arbeit durch ihr freundliches Entgegenkommen und ihre Hilfe unterstützt haben.

Mein größter Dank aber gilt meinen Eltern für ihre Unterstützung während des Studiums.

Lebenslauf

Name:	Oliver Müller-Kengelbach
Geburtsdatum:	22. Juni 1969
Geburtsort:	Waiblingen/Stuttgart
Eltern:	Dr. Peter Müller-Kengelbach und Monika Müller-Kengelbach, geb. Kengelbach
Schulbildung:	1975-1978 Grundschule Forchheim 1979 Grundschule Forchheim/Burk 1979-1988 Gymnasium Fränkische Schweiz, Ebermannstadt 29. Juni 1988 Allgemeine Hochschulreife
Grundwehrdienst:	Oktober 1988 bis Dezember 1989
Studium:	WS 1989/90 Beginn des Studiums der Chemie (Diplom) an der Friedrich-Alexander Universität Erlangen-Nürnberg
Diplom-Chemiker-Vorprüfung:	November 1991
Diplom-Chemiker-Hauptprüfung:	Mai 1994
Diplomarbeit:	Juni 1994 bis Februar 1995 bei Prof. Dr. R. Weiß, Inst. f. Org. Chem. I der Universität Erlangen-Nürnberg
Dissertation:	März 1995 bis April 1997 bei Prof. Dr. R. Weiß

"Wer immer strebend sich bemüht,
den können wir erlösen"

Goethe

Meinen Eltern

und

Kerstin

Inhaltsverzeichnis

Seite

I. Einleitung 1

I.1. Mechanistische Betrachtungen zur α-Dihalogen-Addition bzw. Eliminierung 1

I.2. Modellrechnungen zur α-Diiod-Eliminierung an substituierten Diiodmethanderivaten 4

I.3. Literaturbekannte donor-akzeptorsubstituierte Carbene 6

I.4. Mögliche Vorläufersysteme zur Synthese donor-akzeptorsubstituierter Carbene 7

I.5. Zielsetzung 8

II. Allgemeiner Teil 10

II.1. Voraussetzungen für die Ausbildung einer hypervalenten Bindungssituation 10

II.2. Auswahl der Ausgangsverbindungen 10

II.3. Orbitalenergetische Betrachtungen zur hypervalenten (C-I-I)-Bindungssequenz 13

II.4. Synthese und Charakterisierung donor-akzeptorsubstituierter Iodocarbenium-iodide 15

II.4.1. 2,3-Dichlorsubstituierte p-Chinonderivate als Eduktsysteme zur Synthese donor-akzeptorsubstituierter Iodocarbenium-iodide 15

II.4.1.1. Synthese der Iodocarbenium-iodide 15

II.4.1.2. Charakterisierung der Iodocarbenium-iodide 19

II.4.2. Synthese und Charakterisierung von donor-akzeptorsubstituierten Iodocarbenium-iodiden des Maleinsäureanhydrids bzw. N-Phenylmaleimids 23

II.4.2.1. Synthese der Iodocarbenium-iodide 23

II.4.2.2. Charakterisierung der Iodocarbenium-iodide 34

II.4.2.3. Synthese der Iodocarbenium-iodide des Maleinsäureanhydrids durch direkte Umsetzung von 2,3-Diiodmaleinsäureanhydrid mit geeigneten Nukleophilen 41

II.4.3. Donor-akzeptorsubstituierte Iodocarbenium-iodide des 1,2-Cyclobutendions 44

II.4.3.1. Synthese der Iodocarbenium-iodide 44

II.4.3.2. Charakterisierung der Iodocarbenium-iodids **65** 45

II.5. Zusammenfassung der bisherigen Ergebnisse 50

II.6. Untersuchungen zur α-Iod-Eliminierung der Iodocarbenium-iodide zu neuartigen indigoiden Farbstoffsystemen 52

II.7. Umsetzung der donor-akzeptorsubstituierten Iodocarbenium-iodide mit elementarem Palladium 65

II.8. Synthese von Indigo und Indigoderivaten über eine α-Diiod-Eliminierung geeigneter Iodocarbenium-iodid-Vorläufersysteme 70

II.8.1. Literaturbekannte Indigosynthesen 70

II.8.2. Synthese der Indigofarbstoffe 72

II.8.3. Synthese der N-alkylierten Isatinderivate 80

II.8.4. Synthese des Isatin-Grundkörpers 81

II.8.5. Onio-Substitution von Isatin-2-chlorid 86

II.9. Versuch der Synthese donor-akzeptorsubstituierter Iodocarbenium-iodide aus geeigneten offenkettigen Carbonylsystemen 90

II.10. Cyaninfarbstoffe als Eduktsysteme zur Synthese vinylog bis-donorsubstituierter Iodocarbenium-iodide 94

II.10.1. Synthese der Cyaninsysteme 94

II.10.2. Umsetzung der Cyaninsysteme **158** und **160** zu den entsprechenden Iodocarbenium-iodiden bzw. Iodocarbenium-triflaten 95

II.10.3. Charakterisierung der synthetisierten Iodocarbenium-iodide **161** und **162** bzw. Iodocarbenium-triflate **163** und **164** 97

II.11. Synthese onio- bzw. diiodsubstituierter Bis-(N,N-dimethylanilino)carbeniumsysteme als neuartige Diphenylmethanfarbstoffe 101

II.11.1. Synthese oniosubstituierter Diphenylmethanfarbstoffe 102

II.11.2. Charakterisierung der oniosubstituierten Diphenylmethanfarbstoffe 106

II.11.3. Synthese von Bis-(N,N-dimethylanilino)iodocarbenium-iodid 109

II.12. Geminal bis-onio- bzw. diiodsubstituierte Imidazolidindion- und Oxazolidindionsysteme als Vorläufer neuartiger Carbenspezies 113

II.12.1. Synthese und Charakterisierung geminal bis-oniosubstituierten Imidazolidindion- bzw. Oxazolidindionsysteme 113

II.12.2. Alternative Synthese der geminal bis-oniosubstituierten Imidazolidindionsysteme 119

II.12.3. Synthese des geminal diiodsubstituierten Imidazolidindions 121

II.13. Charakterisierung von Carbentypen bzw. entsprechenden Carbenvorläufern anhand ihres Substitutionsmusters 124

III. Experimenteller Teil 132

IV. Zusammenfassung 224

V. Literaturverzeichnis 230

Abkürzungsverzeichnis

A	Akzeptor
bipy	4,4'-Bipyridin
cm^{-1}	Wellenzahl
CT	Charge Transfer
CV	Cyclische Voltammetrie
Cy	Cyclohexyl
d	Tag
D	Donor
DDQ	2,3-Dichlor-5,6-dicyan-p-benzochinon
DMAP	(4-Dimethylamino)pyridin
DMF	Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
EA	Elementaranalyse
E-I	Elektronen-Ionisations
Et	Ethyl
h	Stunde
iPr	iso-Propyl
IR	Infrarot
irrev.	irreversibel
L	Ligand
M^+	Molekülpeak
Me	Methyl
MeOTf	Trifluormethansulfonsäuremethylester (Methyltriflat)
min	Minute
mmol	Millimol
MS	Massenspektrometrie
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
OTf^-	Trifluormethansulfonat (Triflat)
PE	Petrolether

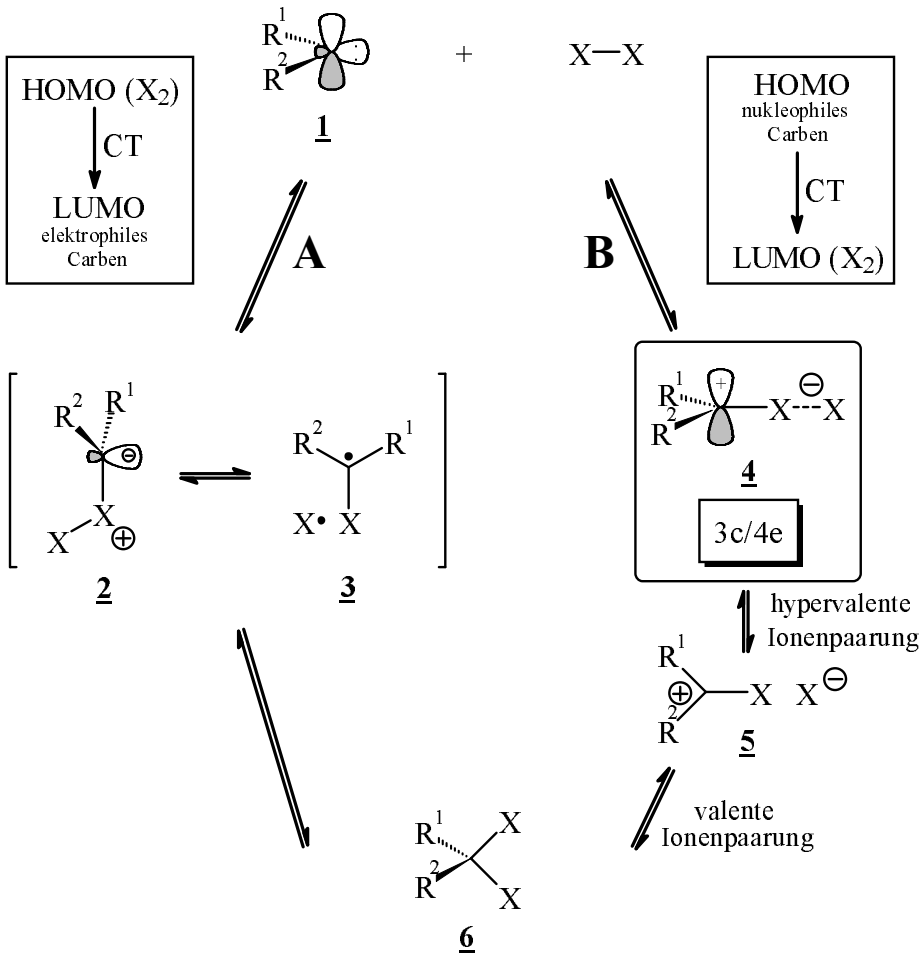
Ph	Phenyl
ppy	(4-Pyrrolidino)pyridin
py	Pyridin
qurev.	quasireversibel
rev.	reversibel
S	Singulett
RT	Raumtemperatur
T	Triplett
tBu	tertiär-Butyl
TDA^+	Tris-(dimethylamino)cyclopropenylium
TDAI	Tris-(dimethylamino)cyclopropenylium-iodid
THF	Tetrahydrofuran
TMSCl	Trimethylsilylchlorid
TMSI	Trimethylsilyliodid
TMSOH	Trimethylsilanol
TMSOTf	Trifluormethansulfonsäuretrimethylsilylester (Trimethylsilyltriflat)
TMSOTMS	Hexamethyldisiloxan
UV	Ultraviolett
WW	Wechselwirkung

I. Einleitung und Zielsetzung

I.1. Mechanistische Betrachtungen zur α-Dihalogen-Addition bzw.

-Eliminierung

Obwohl es sich bei der α-Addition von Halogen an ein Carben und der entsprechenden α-Eliminierung um wichtige Reaktionstypen der Organischen Chemie handelt, ist wenig Gesichertes über den thermischen Verlauf dieser Reaktionen bekannt[1,2]. In mechanistischer Hinsicht läßt sich für diese Prozesse eine allgemeine Reaktionskoordinate formulieren, die durch zwei elektronisch komplementäre Grenzfälle charakterisiert ist[3] (Reaktionspfade **A** und **B** in der folgenden Abbildung).

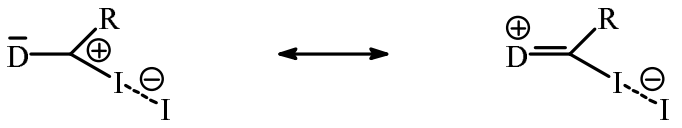


: α (e) ee He e Ce

R. Hoffmann et al. e c e e e C c e e e e e e e e e c e c [4] (Re) c e e e e (Le e e) ec e (c/ e) c e e π* O e H e (HOMO) e z O e ( ) C e **1** (LUMO) e e e H e e e e e e c e e H c e e[4] **2** e c e c e e e e e c e e e e **6** e e e e U e [5,6] e c e e Ue Re **3** cee ee e e

H e e c e e C e **1** e e e Te c e e e e c e e e Be c e e (Re) H e e Re **1** e H e c e e e e e (Le e e) ec e (3c/4e) c e e 2 e e C e e σ* LUMO e H e e e e e e ec e e R e e e N Re H e e e e e 3c/4e e e **4** e e e e H e e e e R1 R2 e **4** e C e e e ec e c e e e e e e Ü e e e e e e e **5** e e e e c e ece eee **6**

O e e c e e **4** e e c e e e e T e e X_3^-[7] e e e e e e e C e e e e e e e C ce e e e e e T **4** e e e e e e e c e *M. Rechinger*[3,8] e e e e e e e e e e e e ee cee



7 **8**

mit D = Donor (NMe_2, NEt_2, Pyrrolidin, Piperidin)
R = H, Me, Ph, NMe_2, I, C≡CNMe_2

: ee cee

e " ec ec " c e σ* e

e e e e e e e e e →σ* ec e e [8] e e

e e e e _ R = H e e c e c e e e c

e e e e e e e (C) e e e Me e e e e e

e e e 3c/4e Le e e e c e e e e e e Ü e

e e e e e e e e e

e e c e c e e e e Re e e e α e

e ee ee [3]

e α e e e e C e e e (

e Re **4** **1**) e e e e e e e

e c e e e e e e U e e e e ee

e e e e T e e c e e e e e

e e e e e e e e ec e e e e e Re e e e e C

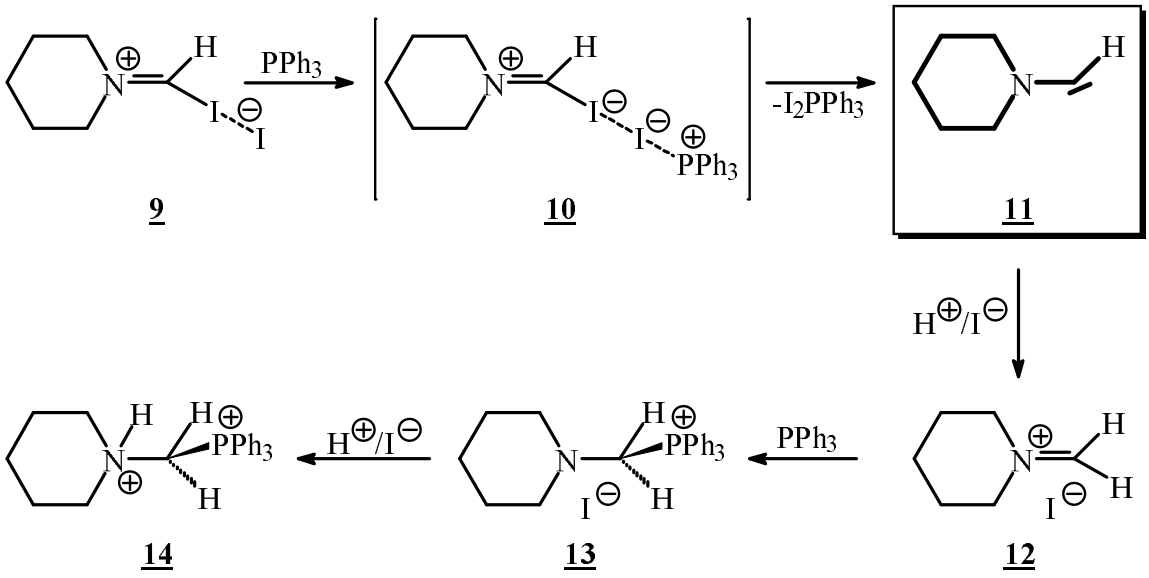
e e e [8] e Re e e e e e e

e e e e Re e e e e e e U

e e e e e _ T e (3)

e e e Re e e e e C e e e **11**

ce cee e Reee [8]



α- I I-

h [8] H h -

_ _ h α- I j -

- h h I

I.2. Modellrechnungen zur α-Diiod-Eliminierung an substituierten Diiodmethanderivaten

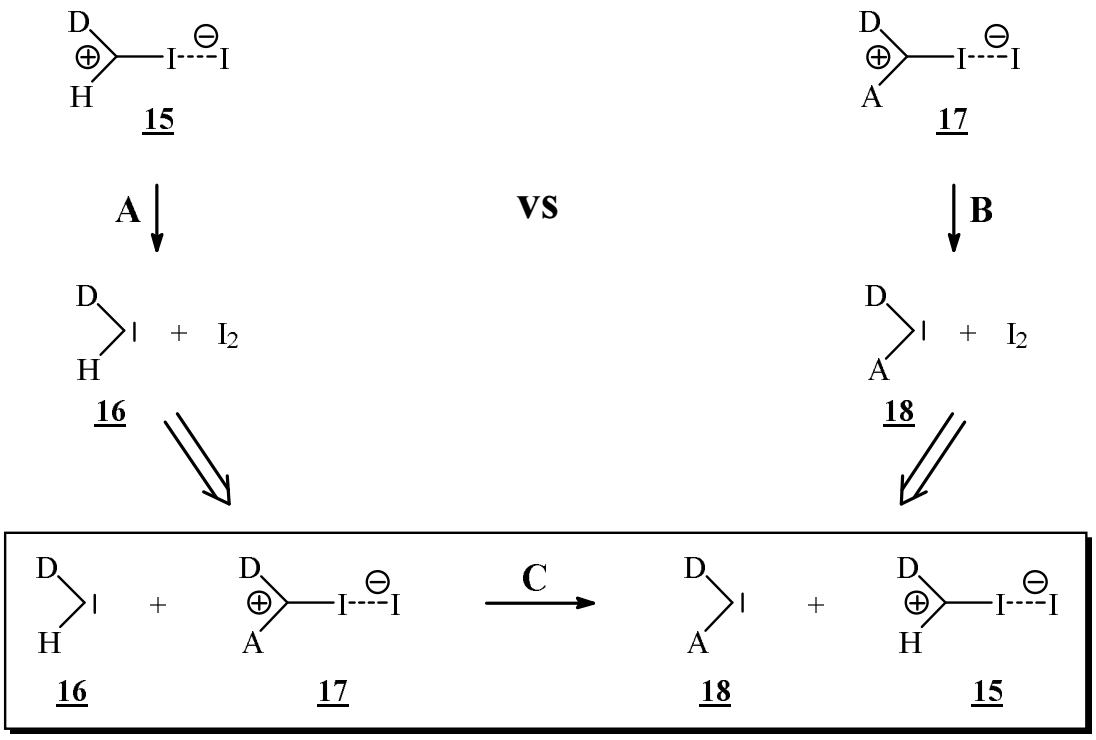
h h - - -

I - h -

h h [9] -

h P [10] N 2 H h -

h h ΔH_f



mit D = Donor (NMe_2), A = Akzeptor (CHO)

A ektioneinen zr rmittn er reien inentpien

rmittete reie inentpien n ezeiten teme

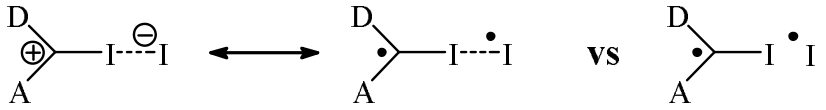
ΔH_f z ektionentpie

ΔH_R er in Ai

erinn	**15**	**16**	**17**	**18**	**ΔH_R[/]**
ΔH_f [kmo]					**1**

Demn i t ie Mo e re ktion mit k mo e ot erm, ie e en er em o nor tit ierten C r en **16** t ermo n mi n ti ere i n er onor kzeptor ti t ierten pezie **18** nter trei t rinzipie m ne en er in A i n etr teten po ren iminier n tern ti ein r ik i er iminier n me ni m in etr t e zo en er en (A) Die Optimier n er ir ik pezie **1** (( ) pezie) n M ie ert e o n ez ie ei en reien i n ent pien n Mo ek eometrien ie ie ereit r **17** er ten r en emiempiri e Mo e re n n en erm i en im or ie en en omit keine Di erenzier n er ir ik i en ( ) pezie **1** e en er em ent

pre en en ioni en I omer **17** Die ent pre en e ( ) ir ik pezie **1** i t mit **17** i en ti



17 **19a** **19b**

mit D = Donor (NMe_2), A = Akzeptor (CHO)

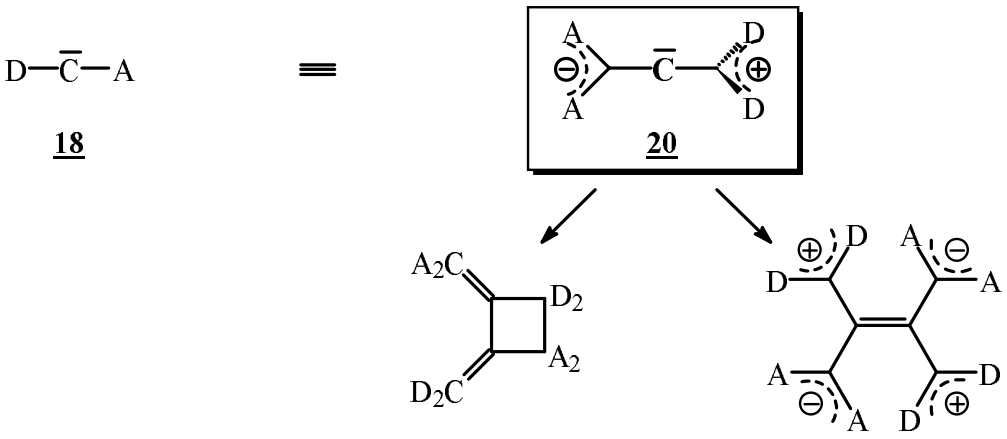
A Donorkzeptortitierte () n ()irikpezie

ine per ente in n it tion i t r eine α Diio iminier n eine n in re or etz n (p II) m er i er e te t ein, e i ei en nt eti ierten er in n en t t i m teme mit per enter (C I I) e enz n e t n ni t m ie ent pre en en emin en iio tit ierten on tit tion i omere ine emi empiri e ere n n on α,α Diio α imet mino et e ei t ie em eine reie i n ent pie on k mo z D per ente on tit tion i omer **17** i t omit termo nmi m kmo tier

I.3. Literaturbekannte donor-akzeptorsubstituierte Carbene

ei en in er Or ni en C emie nt eti ierten C r en pezie n e t e i in er e e m onor t i i ierte n k eop i e C r ene[11-13] i n e n e e i i in erin em m n , onor kzeptor tit ierte C r ene (p p C r ene) z nter en n n r in eini en pezi en z erze en n e t i ei m p p tit ierte A enerite [14-17] z m Akte on ripenpopin n eeinete Aetene [18-23]

Die onor kzeptor tit ierten A en eri te er en r ro e on O p o p et n eri ten r e te t n in in er e e n r in er te r eini e eit e t n i ei mtemper t r tritt ereit Dimeri ier n ein In A n i keit er tit enten i en i C o t n eri te o er ekre zt kon ierte Dimere ei em ier ezei ten C o t n tem **1** net e i m enterenteretotiDimere [17]



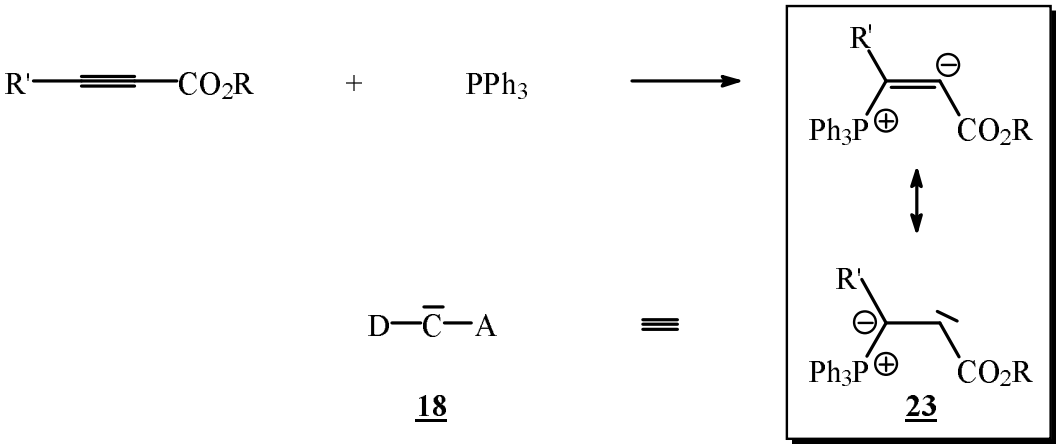
mit D = Donor, A = Akzeptor **21** **22**

A Donorkzeptortiiierte Crene (pptitierte Aenerite) n

mie Dimeriiernrektionen

__ e itzt ein er zentr en Doppe in n e In i o r to e n o e tit tion m ter Die r eine orm e I_2 iminier n onor kzeptor tit ierten Io o r eni m io i en z n i en C r en pezie **18** o ten in einer Dimeri ier n re ktion in ei er ei e z ekre zt kon ierten temen ren ei eei neter er tit enten ren omit ne rti e in i oi e r to teme er t i A er In i o r to e t k nnte r Dimeriiern zeier Crenpezie retet eren

ine eitere M i keit er nt e e onor kzeptor tit ierter C r ene re tiert er m etz n on rip en p o p in mit A et en eri ten em er in A i n e zei ten e ktion ine Dimeri ier n re ktion e er t re kti en Interme i t __ ir n r in erin em m n eo tet Im e en tz z r Dimeri ier n p p tit ierter A enerite ir ier ein rikier Menim iktiert [23]



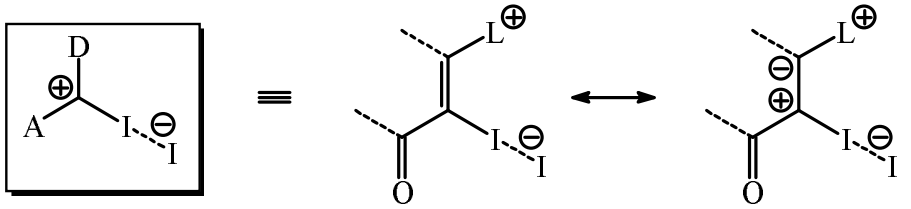
mit D = Donor, A = Akzeptor, R' = Alkyl, Phenyl, CN, CO_2R, R = Me

A Donorkzeptortitierte Cren l Akt eine Aetylenerite n r i
phenylphophin

I.4. Mögliche Vorläufersysteme zur Synthese donor-akzeptorsubstituierter Carbene

M li he orl er onor kzeptor tit ierter C r ene tellen ie ent pre hen en o o r eni m io i e r m R hmen er orlie en en Ar eit oll ie ynthe e ie er er in n en l om in tion z eier im Ar eit krei ei inten i nter hten hemen e iete re li iert er en h n elt i h ei m ie [24,25] n ie M li hkeiten er inhrn er [8] in eeinete empltyteme A

Die Rolle e Donor in **1** ir emn h on einer Yli nktion ernommen, ie e Akzeptor on einer C r onyl r ppe em k nn r h ri tion on in **2** eine M nip ltion er elektron ihen erhltnie e oorenimioi erzielt eren



17 **24**

mit D = Donor, A = Akzeptor, L = Phosphine, Pyridin(e), Amine

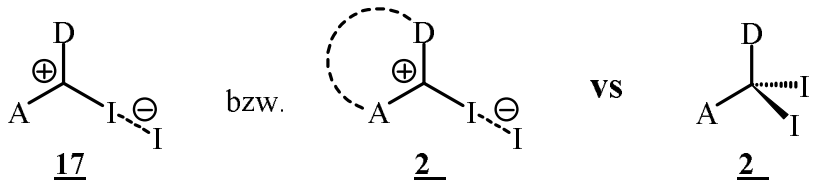
A Anestrete iemoeke mit hyperenter (II)indnseinheit

yper ente ind n sstr kt ren erden ei einer ie z h n e ktionen s er n s z st nde d r h en[26-36] *M. Rechinger*[8] nd n h o end *O. Schwab*[37] s dem Ar eits kreis ei e n erstm s die ynthese st i er Iodo r eni m iodide mit hyper enter (I I) ind n sse enz (s o) o ei d s oh ensto tom di erse y ridisier n s r de esitzen knn

I.5. Zielsetzung

or diesem inter r nd so ten im hmen der or ie enden Dissert tion n hstehende iee erot erden

- ynthese ne rti er donor kzeptors stit ierter Iodo r eni m iodide s or er der entspre henden r enspezies; d ei ei t z k ren, o die ysteme eine hyper ente (I I) ind n sse enz esitzen oder m i her eise s Diiodmeth nderi te **2** o rieen



17 **2** **2**

mit D = Donor, A = Akzeptor

Abb. Donorkzeptorsbstitierte Iodorbenimiodide s iemoeke

- ri tion der Donor bzw. Akzeptor r ppen nd deren A swirk n en die tr k tr nd die hemishen ienshten der Iodorbenimiodide

- yootmmetrishe ntershnen der synthetisierten Iodorbenimiodide

- ers h der ynthese on et rben omp e en d r h Insertion des et s in die (I)indn der dresteten Iodorbenimiodide

- reisetz n der rbene nter α Diiod iminier n nd e ebenen s nters h n einer mihen Dimerisiern
- ynthese nd str kt re e An yse bis donors bstit ierter Iodo rbeni m iodide sis on y nin nd Diphenymethnrbstoen
- spektroskopishe hrkterisiern der synthetisierten rbstosysteme
- ers he z r reisetz n der entspre henden rbenspezies s bis donors bstit ier ten Iodo rbeni m iodiden der rbsto systeme nd s emin bis onios bstit ier ten Imid zo idindion nd O zo idindionderi ten bzw. den entspre henden emin diiodsbstitierten erbi ndnen
- ynthese nd h r kterisier n emin bis onios bstit ierter Imid zo idindion nd O zo idindionderi te bzw. des entspre henden emin diiods bstit ierten Imid zo idindions s orer der entsprehenden rbenspezies
- ers h der r n e perimente er e nde nter hi en hme semiempiris her ehenerhren

II. Allgemeiner Teil

II.1. Voraussetzungen für die Ausbildung einer hypervalenten Bindungssituation

Die ktoren, die emein den h ophi en An ri eines k eophi s n einem ( ) ind n ssystem be nsti en nd somit z einer hyper enten ind n ssit tion hren, w r den bereits on *M.Rechinger*[8] eins h i nters ht nd so en d her n r sti hp nkt rti zsmmen et werden [38-47]

- : ine hohe positi e L d n m o en erh ht die e ektrost tis he e hse wirk n zwis hen nd dem k eophi d r h Po Po bzw. Po Dipo e hse wirk n en.

- **K** σ* : in ro er oe izient m o en im σ Orbit s h t optim e or ssetz n en r eine hyper ente n→σ e hse wirk n . Diese e dinn ist bei mihst eriner ektronetiitt on ert.

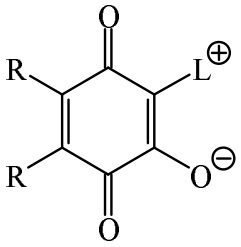
- σ : iner s hw hen ( ) σ ind n entspri ht eine erin e (σ σ) Asptn nd dmit ein eizientes σAkzeptorerhten.

- : in erin es Ionis tionspotenti des k eophi s hrt z einem st rkeren h r e r ns er e en ber dem σ Orbit nd o i h z einem intensi eren n→σontkt.

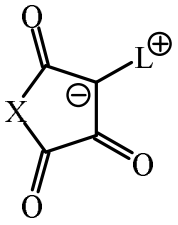
II.2. Auswahl der Ausgangsverbindungen

ei der h der d ktsysteme z r ynthese donor kzeptors bstit ierter Iodo rbeni m iodide konnte or rbeiten on *A.H. Schmidt*[48-53] nd *R. König*[54] s nserem Arbeits

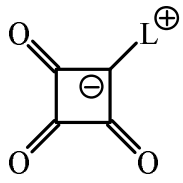
kreis z r k e ri en werden. hrend si h *R. König* mit der ynthese on pyridinios bstit ierten et inen sis on p hinonsystemen **27** bes h ti te, nters hte *A.H. Schmidt* die entspre henden erbind n en des eins re nhydrids nd der dr ts re. em se miempiris her e hn n en (P) nd [13] spektroskopis her nters h n en[55,56] be sitzen die y idis hen renzstr kt ren r **2** nd **2** ein weit s h heres ewi ht s die ent sprehenden etinrenzstrktren. **2** nd **2** sind dher wie ot z ormieren.



27



28

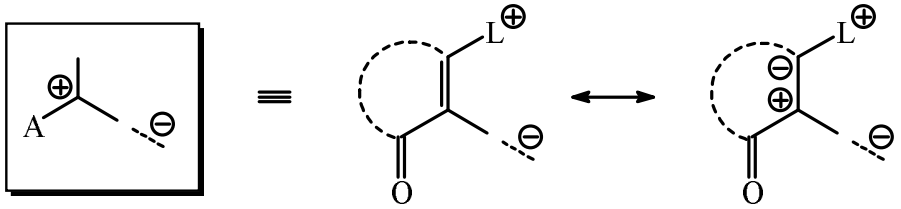


29

mit L = Phosphane, Pyridin(e), Amine; R = CN, Cl, -C_4H_4-; X = O, N-Ph;

A dtsysteme r ynthese donor-aeptorsstitierter odoarenim-iodide

ine er hr n der Olat- Car onyl n tionen in odo-iodid- e en en h tte die e ns hten ielmole le r ol e n der na hstehenden A ild n ist der rele ante tr - t ra ss hnitt der entspre henden odo ar eni m-iodide der emplatsysteme **27**, **28** nd **29** e- eit



7 **0**

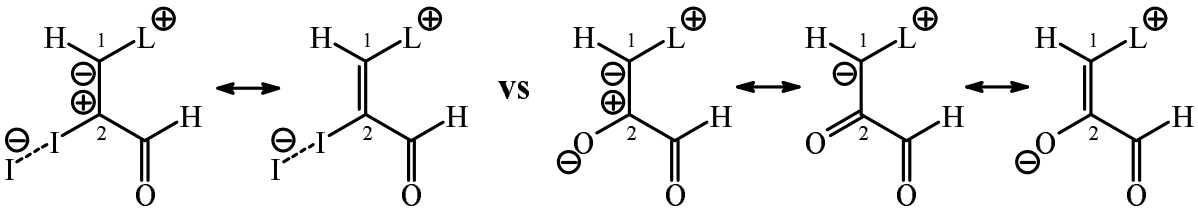
mit = onor, A = Aeptor, L = Phosphine, Pyridin(e), Amine

A trtrasshnitt der donor-aeptorsstitierten odoarenim-iodide

ane en rden a h die den etainen des aleins reanhydrids str t ranalo en er ind n en des N-Phenylmaleimids (s A) e li h der ild n on odo ar eni m-iodiden ntersht

eim er an on den p-Chinonsystemen er die str t r er andten n rin -Hetero-y len is hin r adrats re handelt es si h m eine s essi e Rin eren n ie i hlor inyleneinheit in den p-Chinonderi aten ird hier ei n hst d r h eine a ersto - Phenylimid r e erset t nd im all der adrats re s hlie li h eliminiert ine eite-re Rin eren n m eine Car onyleinheit rde let tendli h einem Cy lopropenonderi-at[57,58] hren ies re das leinste den are emplat, das die ynthese eines y lis hen donor-aeptorsstitierten od oarenim-iodids ermlihen nnte

in re hneris her er lei h der etaine der ylidis hen ysteme mit den entspre hen-den odo ar eni m-iodiden na h P rde r die in der na hstehenden A ild n e ei ten odell er ind n en __ nd **2** d r h e hrt n a elle sind hara teristis he aten der erindnen an ehrt



31a **31b** **32a** **32b** **32c**

mit L = PMe_3, DMAP

A Nah P optimierte odellerindnen __ nd **2**

a Charateristishe aten der nah P optimierten erindnen __ nd **2**

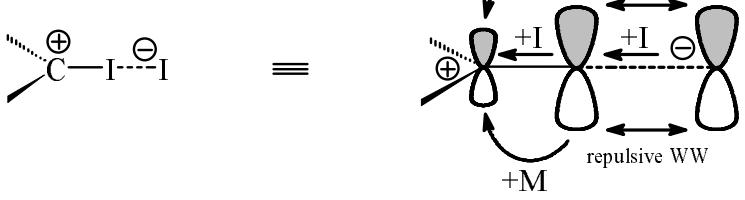
erindn	Liand L	(C^1-C^2) Å	Ladn (C^1)	Ladn (C^2)
__	PMe_3		-	-
2	PMe_3		-	
__	AP		-	-
2	AP		-	

ie erhaltenen r e nisse lassen er ennen, da im all der odo ar eni m-iodide stets die ren str t r ___ ein eita s h heres e i ht esit t ie odo ar eni m-iodide eisen e- en er den entspre henden Car onylsystemen **2** einen l n eren (C^1-C^2)- ind n sa stand a dem ei t ein er lei h der Lad n en a den ohlensto atomen C^1 nd C^2, da die Lad n strenn n r **2** eita s st r er a s epr t ist as le tronenpaar ist hier eitest e- hend in der lid n tion i iert **2** ist demna h als A ylylid a assen, d h der ren - str t r **2** ommt hier das h hste e i ht ntspre hend der nahme des onor er- m ens des Onioli anden eim er an om rimethylphosphonio- m (- imethylami- no)pyridinios stit enten esit en a h hier die ren str t ren ___ **2** ein h heres e i ht ie (C^2=O)- ind n sl n en r **2** s hlie li h lie en in dem er artenden erei h on a Å

Nat rli h handelt es si h ei den hier etra hteten ystemen ledi li h m odell er ind n- en, die einen n e hren rend es hrei en n ie eit dieser rend ei den im Rahmen dieser Ar eit synthetisierten ystemen ri ht n s eisend ist, soll ei den Rea tionen der e eili en emplatsysteme **27**, **28** nd **29** distiert erden

II.3. Orbitalenergetische Betrachtungen zur hypervalenten (C-I-I)-Bindungssequenz

n der ol enden A ild n sind die an der hyper alenten ind n sse en eteili ten Or- itale dar estellt A die ri en lone pairs der odatome rde der ersi htli h eit e en erihtet



A eteilite Oritale der hyperalenten indnsseen

e en er den ri en Halo enen hrt eine ods stit tion der etra hteten emplatsysteme stets einer mpolarisier n der (C-)- ind n [8] (+ - e t) ara s res ltiert m einen eine erminderte A spalt n der ren or itale ($\Delta\sigma\sigma$), as eine ener etis he A sen- n des σ -Or itals r ol e hat[39] m anderen ommt es einer Anhe n nd damit einer esta ilisier n des π -Or itals[8] (+ - e t) ine lineare Ann her n eines odidions hrt em semiempiris hen N O- ere hn n en ereits a einer nt ern n on Å einer eiteren Polarisier n des (C-)-σ -Or itals[39], as in let ter onse en in einer eiodier n nd der r e n des entspre henden ( )-Car ens res ltieren sollte dem ird d r h die rep lsi e e hsel ir n der eset ten odor itale eine eitere esta ilisier n des π -Or itals her or er en as terminale odatom hrt somit einer erstrn der drh die primre odsstittion herorerenen ete

n der inleit n rde ereits dara hin e iesen, da es si h ei ystemen mit hyper alenter ind n sstr t r des yps **8** **0** ormal m ein e rorene er an s st nde einer iiod- liminier n handelt nd diese daher einen hara teristis hen P n t a der all emeinen Rea tions oordinate einer α- iiod- liminier n darstellen n **0** sind die n tionellen inheiten (Onioli and nd hyper alente (C- -)- ind n sse en) in der syn- orm i iert , so da diese einen er an s stand einer syn- $_2$- liminier n mar ieren iese rde A etylenderiaten hren, deren ildn edoh as pannnsrnden nte rleit

II.4. Synthese und Charakterisierung donor-akzeptorsubstituierter Iodocarbenium-iodide

II.4.1. 2,3-Dichlorsubstituierte p-Chinonderivate als Eduktsysteme zur Synthese donor-akzeptorsubstituierter Iodocarbenium-iodide

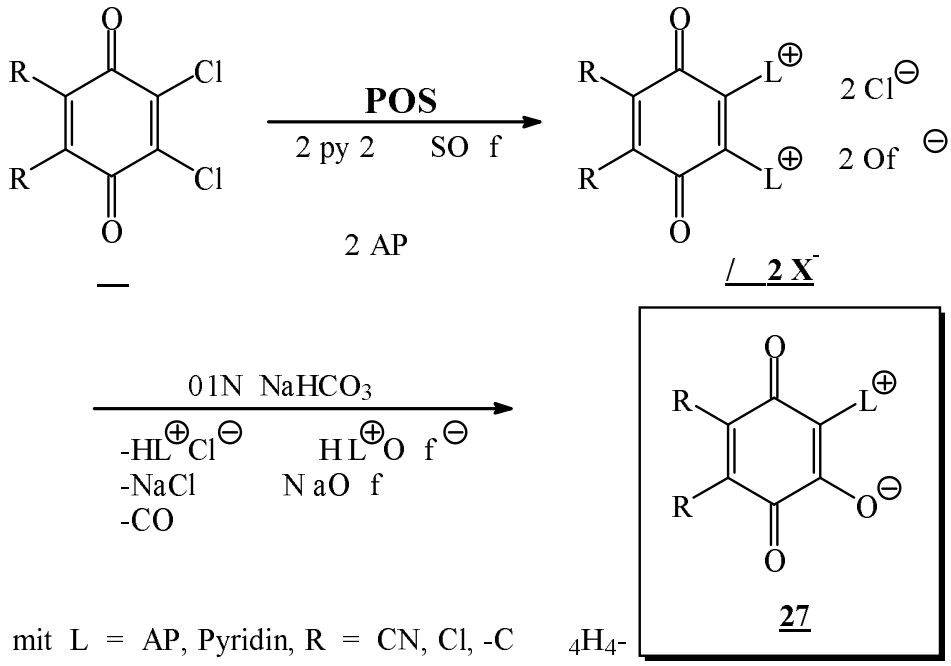
ie in A ild n e ei t, er ol t die arstell n der odo ar eni m-iodide er die entspre henden etainsysteme der p-Chinone Als d te ommen hier die hlorierten l orierten ysteme in ra e[54,59,60] m all der orlie enden Ar eit rden die etaine a asis on p-Chloranil, ,-ihlornaphthohinon nd synthetisiert

ereits *A. Schönberg*[61] onnte na h eisen, da ei der Rea tion on Chloranil in Pyridin mindest ei Chloratome d r h Pyridin s stit iert erden s onnte das e re te is- etain isoliert erden as entspre hende ono etain ann analo dar estellt erden, enn in An esenheit on ssi s re ol ol als L s n smittel er endet ird iese Rea tionen ei- sen edoh lane Reationseiten a nd sind on erinen Aseten eleitet

ine eitere li h eit der ynthese pyridinios stit ierter etaine a asis on p-Chi- nonderi aten esteht in der dire ten mset n des Chinons mit den Pyridinli anden in e- en art on od nd ra nstein assersto pero id[62] ie Rea tion ist edo h a Naphthohinonsysteme eshrnt

m Ar eits reis ei rde im Rahmen der Poly-Onios stit tion ( ) eine indire te ynthese der etaine ent i elt, die nahe antitati erl t Na h einer silylmodi i ierten Onios stit tion[24,25] der ele tronende i ienten Chinone mit den Li anden, nnen die e- ns hten etainsysteme d r h al alis he Hydrolyse rei eset t erden ie ynthese ietet eiterhin den orteil, da si h der Rea tions erla der Onios stit tion antitati er ol en l t as ei der Rea tion entstehende rimethylsilyl hlorid (Cl) ann ^{1}H-N R- spe tros opis h dete tiert erden m Rahmen dieser Ar eit rden die pyridinio- (py)

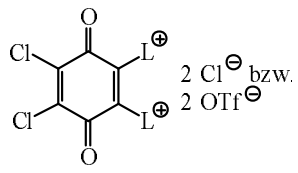
(-dimethylamino)pyridinios stit ierten (AP) etaine der an e hrten p-Chinone dar e-stellt hrend die Onios stit tion der Chinone mit Pyridin die An esenheit on ri l or-methans l ons retrimethylsilylester (rimethylsilyltri lat) er ordert, lassen si h die (-dime-thylamino)-pyridinios stit ierten Chinone a h d r h dire te mset n des Chinons mit dem Li anden erhalten n der na hstehenden A ild n ist die ynthese der etaine am ei-spiel on __ eeit



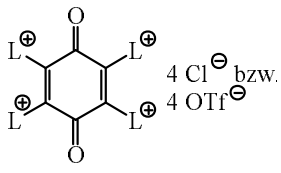
A 1 Synthese der etaine af asis der p-Chinonsysteme

Na h dieser ethode onnten fol ende is- tetra-onios stit ierte p-Chinonsysteme darestellt (s a) nd die entsprehenden etaine (s a) eonnen erden

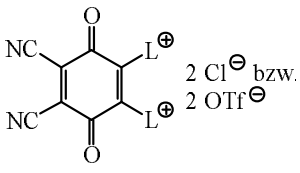
a Oniosstitierte p-Chinonsysteme



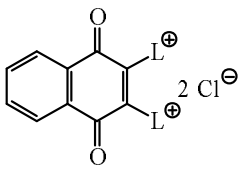
35a, 35b



36a, 36b



37a, 37b

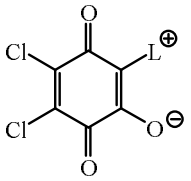
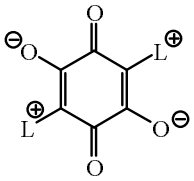
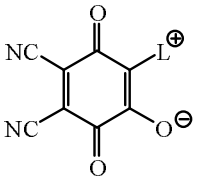
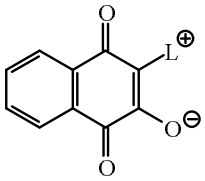


38

erindn	___	___	___	___	7	7	8

Liand L	AP	Pyridin	AP	Pyridin	AP	Pyridin	AP
Asete%			1				

a etaine der p-Chinonsysteme

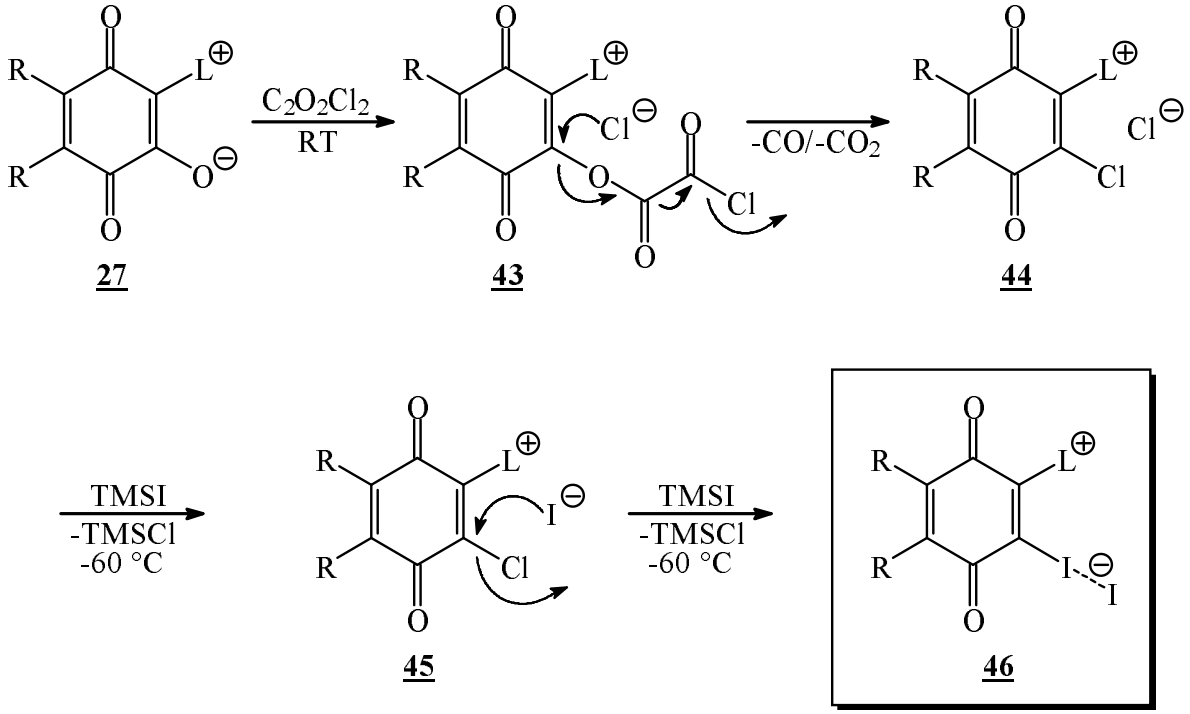
			
39a, **39b**	**40a**, **40b**	**41a**, **41b**	**42**

erindn	**9**	**9**	**0**	**0**			**2**
Liand L	AP	Pyridin	AP	Pyridin	AP	Pyridin	AP
Asete [%]		1					0

ine ^{1}H-N R-spe tros opis he Chara terisier n der etaine elan n r im all on **2** ie ^{1}H-N R-Si nale f r den (- imethylamino)pyridinioli anden sind hier ei e en er dem freien Li anden tieferem eld ers ho en ie ri en er ind n en eisen eine f r N R-spe tros opis he nters h n en erin e L sli h eit in allen n i en or anis hen Sol-entien a f n den R-Spe tren nnen die f r onios stit ierten p-Chinonsysteme typis hen Car onyla sorptionen im erei h on 1 0 is 1 0 m^{-1}[56] eo a htet erden ie A sorp-tions anden der Li anden finden si h ei a 1 0 1 0 m^{-1} (AP) nd ei a 1 0 nd 1 0 m^{-1} (Pyridin) ie massenspe trometris he nters h n l t ledi li h ole l-fra mente er ennen Offen ar erfol t n hst ein A a der Li andensph re nd dann der des Chinon r nd er stes ie sammenset n der etaine rde d r h orre te lementa-ranalysen est tit

m eiteren erla f der Synthese der odo ar eni m-iodide sollte n n die Olatf n tion der etaine in die e ns hte odo-iodid-Se en erf hrt erden n Anlehn n an die on *M. Rechinger*[8] ema hten eo a ht n en ei der arstell n mono-donors stit ierter odo ar-eni m-iodide empfiehlt es si h, n hst die Chloro- hlorid- er ind n en synthetisieren r h einen si h nmittel ar ans hlie enden Halo ena sta s h lassen si h dann die odo ar-enim-iodide einnen

n A ild n 1 ist die Synthese der odo ar eni m-iodide am eispiel on **27** mit O a-lylhlorid als Chloriernsmittel sammen efat



mit L = DMAP, Pyridin, R = CN, Cl, -C4H4-

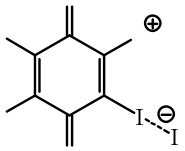
A Synt dr Idrnim-idid i dr -Cinnytm

Al C l ri r n r nti n mm n P n[63], P r nt l rid[64], T i nyl l -rid[65] nd O lyl l rid[66,67] in r nt r n l il r S tit ti n nd r i t n in C l ridi n tr t n i di n R ti n n n t di nt r nd n t r , di n li-mini r n in n tr l n M l l CO, CO_2, $POCl_3$, SO_2 in di C l r - l rid r ll n A n n P r nt l rid n di C l ri r n mitt l d n rt il, nt r r l ti mild n R ti n din n n l di li rmi N n r d t r i t n Di R ti-n n rd n in n l r n S l nti n t r, T tr l r l n t , n l M t yl n-l rid d r rt, d n n di l i r t r t n, tr m y r i n Pr d t in r in r rm n ll n nd in n A t n nn n rd n nn n N r r di Str t r nd di ind n r ltni d r C l r - l rid **44** i t ni t nnt, nn l i tr i nt r n n[68] nd L li it i n t n in i ni Str t r -rii rn

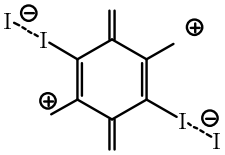
A r nd d r n rm n Hy r i d r C l r - l rid rd n di n d r I li r n n r r m Öl m n m tr n t nd r d n I d r ni m-i did n m - t t D r H l n t r l t d nn d r n i Ä i l nt n Trim t yl i-lyli did[69] in r -60 °C lt n S n i n d r C l r - l rid in M t yl n l rid Di S n i n ird i St nd n in d r lt r rt nd d r in l n m R mt m-r t r r rmt N rn t m in t ndi m R r n ird d r nt t nd n Ni d r l i - li rt An nd d r i t t n Trim t yl ilyl l rid l t i d r R ti n rl ntit ti ^{1}H-NMR-tri r ln

N d r in A ild n i t n R ti n n nnt n di in d r n t nd n T ll n rt n r n i r n r t n I d r ni m-i did d r nt r t n - Cinnytm ilirt nd tri rtriirt rdn

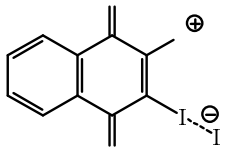
T Idrnim-idid dr -Cinnytm



47a 47b



48a 48b



49

rindn	**47**	**47**	**4**	**4**	**4**
Lind L	DMAP	Pyridin	DMAP	Pyridin	DMAP
At	60				0

in r r n d r d r i n DD ynt ti i rt n t in d n n t n I d r ni m-i did n l n ni t In d n IR-S tr n nn n d r di A r ti n d r Cy n n ti n n di d r C r nyl r n t n rd n Di r lt n n l m nt r-n ly n l n i mit d n r di nt r nd n I d r ni m-i did rmitt lt n rt ni t r in r n M li r i m n i r R d r ti n n i n r i n I didi n n nd dm Cinnytm ritit rdn

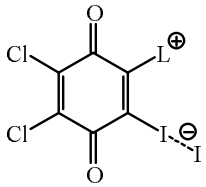
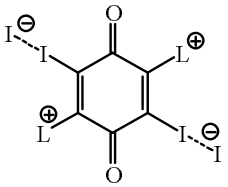
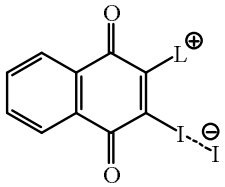
A r nd d r rin n L li it d r ynt ti i rt n I d r ni m-i did nnt n mit A n m d N t in nd ri t n r ^{1}H-NMR-S tr n r lt n rd n In ll n ll n l t i in Ti ld r i n d r ^{1}H-NMR-Si n l d r Oni li nd n n r d n r i- n Li nd n t n Di L n d r ^{1}H-NMR-Si n l d N t in n- r nd r r in **4** ind mit d n ni n d A n y t m , -Di l rn t in n[70] n id nti in r l i d r ^{13}C-NMR-D t n n **4** mit d m d t y t m[70] i t d , d di n ti n li i rt n l n t t m in H ld- Ti ld r i n r r n n r nd d ni tit i rt l n t t m in H ld r i n n 0 m i t, ind t i d ^{13}C-NMR-Si n l d l n t t m d r y r l nt n ind n - in it m m i ti r m ld Di ri n ^{13}C-NMR-Si n l n **4** it n in t di l i n L n i d A n y t m[70] in r l i d r ^{13}C-NMR-D t n d N t in nd ri t **4** mit d n ni n d nt r nd n t in **42** nnt r nd d r rin n L li it n **42** ni t d r rt rd n Im n t d n in it l II di ti rt n M d ll r ind n n n mi m iri M d llr n n nn PM i r d n Hin i , d l r di d t y t m **3** , **4** nd **42**, l r di nt r nd n I d r ni m-i did t in- n r lid tr t r n in it r i t it n r ll r ind n n ird in C-C - ind n t nd i n ni tit i rt m l n- t t m nd d m d r y r l nt n ind n in it n 0 nd n Di Di - i n d r r lt n n IR-S tr n r n t i im ntli n di r l ti L d r C r- nyl nd n in d n I d r ni m-i did n In ll n ll n l n i i C r nyl in- n n t n, di im r i d r A r ti n d r d t t in li n 6 0 i 6 0 m^{-1} A d n M n tr n d r ynt ti i rt n I d r ni m-i did nn n ntn mm n rd n l n i rin i i ll i r ll m ni m n - m n m in n ird in ll n ll n in limini r n d Oni li nd n nt r I m ri i- r n d r l i nd n r m nt d n nt r nd n , -dii d- , , ,6- t tr i d tit i rt n C in n y t m n mit m/ = 6 -C l r nil nd m/ = 0 - N t in n t t, l nt r i r H l n lt n t rd n m nd r n nn in I d- limini r n l inl it nd r S ritt d m n tr m tri- n r ll m t rd n Di r l i nd n ni tit i rt n C in n r m nt

d r n A rd n im M n tr m t r d t ti rt Di rr t mm n t n dr ynttiirtn rindnn lili rd dr di l mntrnlyn ttit

rd n C in nd ri t ll m in di tr t r ll in it r d i rt, di i r di R-d mi r nt rtli i t, l n t m n m - n in n, l in r r i l i t i R d y t m d r t llt Inn r l d r R d y t m r n t m n di C in n nd d r n D ri t d m r t r-Ty [71,72] Di r i t d d r d ini rt, d di nd r n S r t t m r l in y li n Sy t m t n, d im r d i rt n t nd r-mti it

r nd di yridini tit i rt n C in n y t m **47** nd **4** d N t i-n nd ri t **4** di r C in n ty i i l tr n n inl r n i n, l t i r di ri n Sy t m l di li in H l t n t nti l timm n Mit A n m d N-t in n y t m **4** rl n ll t t n l tr n n inl r n n ir r i l Di H l t n t nti l n **4** ind d n d r in n r r i l n rl nn i n t nt r nd d r n m d D n r rm n d Li nd n im r n n-Dim t yl min yridin Pyridin nd it r in im r n n d r i- r T tr i-n ti n li i r n n m n di l tr n ndi t in d n C in n y t m n nd l li di L MO- n r i n in mi l tr mi R d ti n nn d r n r i n ti r n P t nti l n d r rt rd n In d r n t nd n T ll ind di y l l-tmmtri rmittltn Hltnt ntil mmnt

T 6 rmittlt Hltntntil dr ynttiirtn Idrnim-idid

 **47a**, **47b**		 **48a**, **48b**		 **49**
rindn	Lind L	$^{I}_{1/2}$	$^{II}_{1/2}$	LMO-nri [4)]
47	DMAP	-000 [1)]	-[2)]	-
47	Pyridin	0 [1)]	-00 [1)]	-

4	DMAP	-00 [1)]	- [2)]	-6
4	Pyridin	-0 [1)]	-060 [1)]	-
4	DMAP	00 [3)]	-0600 [3)]	-6

mit 1) = quasireversibel, 2) = nicht bestimmbar, 3) = reversibel, 4) = nach PM3 berechnet

A lli it d tr m n ti r t H l t n t nti l d r -dim t yl min yridini tit i rt n r ind n **4** in r l i d r r lt n n R d t nti l $^{I}_{1/2}$ nt r ind r i t, d **4** i ntli in m 00 i 00 m iti r R d t nti l it n llt in m li r l r n r di r lt n nnt i d t ni t nd n rd n Di r t n H l t n t nti l d r ri n I d r ni m-i did l n i mit d n mi miiri rmitt lt n L MO- n r i n rr li r n T 6 r l i t m n di i r r lt n n r t n H l t n t nti l mit d n rt n, di *R. König*[54] r di nt r nd n yridini - tit i rt n C l r -tri l t nd n t, l t i im ll d r m n - ni tit i rt n r ind n n n r d n nt r nd n I d r ni m-i did n **47** nd **47** in A - n n d R d t nti l m 00 m t t ll n D i - yridini tit i rt I d - r ni m-i did **4** i t n r d m i - l r - i -tri l t r in m 00 m n - ti r H l t n t nti l r nt rtli r di t n i t i d im ll d r I d r ni m-i did rdini r nd ni n I didi n , d di i in l di l tr ni Sit ti n in d n C in n y t m n nimmt in it r y r l nt in- d n n **4** rt in r r t r n di t Sinn m l t i di Ar- m nt ti n di Di i n d r it n H l t n t nti l it r nd n rtr n Im r l i d n yridini tit i rt n C l r -tri l t n it n di I d r- ni m-i did **47** nd **4** in m 00 m n ti r R d t nti l An di r St ll i it l II r i n, in d m di A ir n n in r y r l nt n ind n it ti- n di r l ti L d r t ili t n Or it l di ti rt rd n A r nd d r y r l nt n C-I-I - ind n n r rt d L MO π in n r ti An n D t ili i r n nd in R d ti n nn n r i n ti r m P t nti l r l n In di m mm n n l n i di rim nt ll nd l

rtn

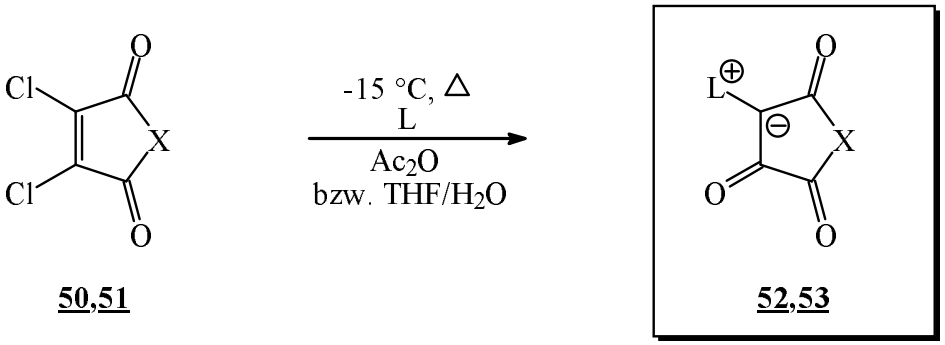
II.4.2. Synthese und Charakterisierung von donor-akzeptorsubstituierten Iodocarbenium-iodiden des Maleinsäureanhydrids bzw. N-Phenylmaleimids

li t n , di in d n r n n n n it ln d r t llt M t di d r Oni ti- t ti n nd di d mit r nd n n m ni ti n in i t n tr t r ll r ndt Sy t - m rtr n S ind , -Di l rm l in r n ydrid **5** nd , -Di l r-N- nyl- m l imid **5** [73] d n nt r nd n in id n Sy t m n in i tli i r r Mi lr ti it t r ndt D r rm l r t in r Di l r inyl n in it in d n C in n n d r in S r- t - P nylimid r mit D n r n ti n in d n n rin -H t r y l n rt d in r A n d r l tr ili nd l tr n nd i i n d r M l l nd d mit inr rmindrtn Rtiitt nr Nliln

i d n n rin -H t r y l n t ll n di in A ild n 0 d r t llt n ylidi n Sy t m d n A n n t r di Synt d r nt r nd n I d r ni m-i did d r r it *A.H. Schmidt*[48-53] t t in in r Dr i m n nt nr ti n d lt inyl S r l rid mit i n t n N l il n in A t n ydrid m D i nnt n r i d n lid i n dr t r nd M l in r n ydrid r lt n rd n Di r ind n n d An ydrid l n i d r R ti n n , -Di l rm l in r n ydrid in n rt n - r nd d N l il d r t ll n In An l i d n in id n Sy t m n i t i r di A il- d n in i in l n Di l n r ti r t rt il t[74] D i int r t nli , d in r Ö n n d Rin y t m mmt S t t m n d n di Tri l t l d r i- ni tit i rt n M l in r n ydridd ri t mit r m, l t i in Ö n n d An ydrid y t m nt r ild n i - ni tit i rt r m r r d ri t t n[24,54] O n r din n i r di ni n n in A irm n d r C-C -D l ind n , d in An ri d N l il in d r id n C r nyl n ti n n r l t Im ll d , - Dilrmlinrnydrid **5** ind di lrtitirtn l nttm ri nli

Im R m n di r Ar it nnt n n n d n r it n *A.H. Schmidt* ynt ti i rt n ylidi- n Sy t m n di - yrr lidin yridini - y -dim t yl min yridini - DMAP , y- ridini - y , trim t yl ni - nd tri t yl ni tit i rt n r ind n n d r- t llt rd n Di tr t r n l n Sy t m d N-P nylm l imid rd n n di r

M t d i l n ni t ynt ti i rt[75] In d r n t nd n A ild n i t di Synt d r lidytm mmnt



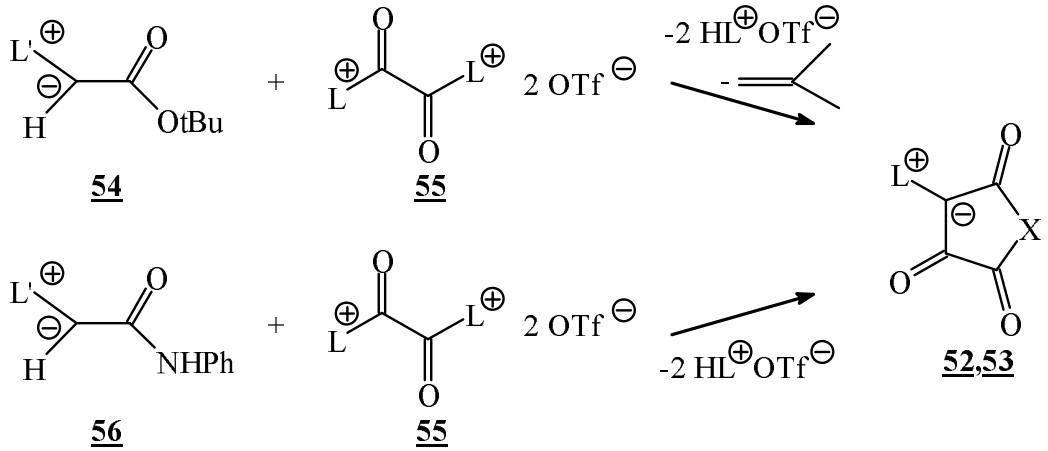
50,51 **52,53**

mit L = (4-Pyrrolidino)pyridin, DMAP, Pyridin, (4-Cyan)pyridin,

PPh_3, PEt_3, PMe_3, $AsPh_3$, Chinuclidin, X = O, NPh

A 6 Synt dr dtytm **52** nd **53**

Di m t n d r A ylylid **54** **56** mit d m i - ni tit i rt n O lyld ri t **55** II nnt in m li Alt rn ti ynt d r d tylid **5** **5** d r t ll n in i Additi n - limini r n -R ti n nt r r i t n n i Ä i l nt n Pyridini mtri l t rd m Rin l r n Di A lt n d r t tyl-S t r in **54** ird dr d ritt Pyridinimtrilt in litt



54 **55** **52,53**

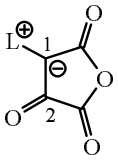
56 **55**

mit L' = Pyridin(e), Phosphane, L = Pyridin, X = O, NPh

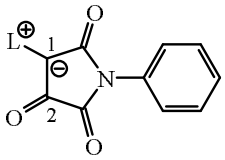
A Mli Altrntiyntn dr ylidin Sytm

m d m in A ild n 6 i t n R ti n m nnt n l nd d tylid d r-tllt rdn

T dtylid dr nrin-Htryln



52a-g

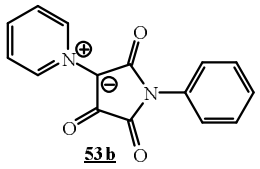


53a-e

rindn	Lind L	At	^{13}C-NMR C ^{1} m	^{13}C-NMR C ^{2} m	νCO m $^{-1}$
52	y		0	60	0, 60
52	DMAP	0	0	6	0, 60
52	Pyridin		0	66	0, 0
52	PP $_{3}$		660	66	, 6
52	Pt $_{3}$	6	-	-	, 0
52	PM $_{3}$	6	6	66	0,
52	AP $_{3}$		0	6	, 0
53	DMAP		0	0	, 00
53	Pyridin	06	0	6	0, 00
53	Cynyridin	0	6		60, 0
53	PP $_{3}$	00	00	6	60, 0
53	Cinlidin	6	00	6	60, 0

Di ynt ti i rt n r ind n n rd n tr i i l m nt r n lyti - r t ri i rt T r nd i i d n lid n d M l in r n ydrid m r l P l r nd lt, i n di D ri t d N-P nylm l imid mit A n m d tri nyl - ni tit i rt n Sy t m **53** r l in l r in n r m i L li it in n lln rnin Lnmittln it inn min

Di IR- tr i nt r n d r ynt ti i rt n r ind n n **52** nd **53** i t di r di An ydrid- Imid n ti n ty i n i C r nyl nd n im r i n i 00 m^{-1}[76] D n n l n i di A r ti n nd n d r Li nd n rdn n T il i d r m n tr m tri n C r t ri i r n nn n mit A n m d r tri- nyl ni - nd tri nyl r ni tit i rt n S i d M l in r n ydrid **52** **53** M l l t t rd n Di Sy t m r ll n d nn nt r i m A d r n rin -H t r y l n d n nt r nd n Oni - tyl n- l t-R di l ti n n L-CC-O $^{\bullet+}$ R r nt ti r di ynt ti i rt n r ind n n i t in d r l nd n A il- dn d Mn trm dr yridinititirtn rindn **53** it



53b

A Mntrm n **53**

Di NMR- tr i nt r n m t d n ylidi n C r t r d r ynt ti- i rt n r ind n n d tli r nd d ni tit i rt l n t t m d r r in- d n n in H ld r i n r rt, ind t i d l n t t m d r tr nd n C r nyl n ti n i ti r m ld[73,77] Am t r t n i t di r t i d n tri nyl - ni tit i rt n D ri t n **52** **53** r t Di ^{13}C-NMR-Si n l r di

l n t t m ind n i im C r nyl r i [78] In d n l nd n A ild n n ind - m l ri d ^{1}H- ^{13}C-NMR-S tr m d r yridini tit i rt n r ind n **53** n- rt

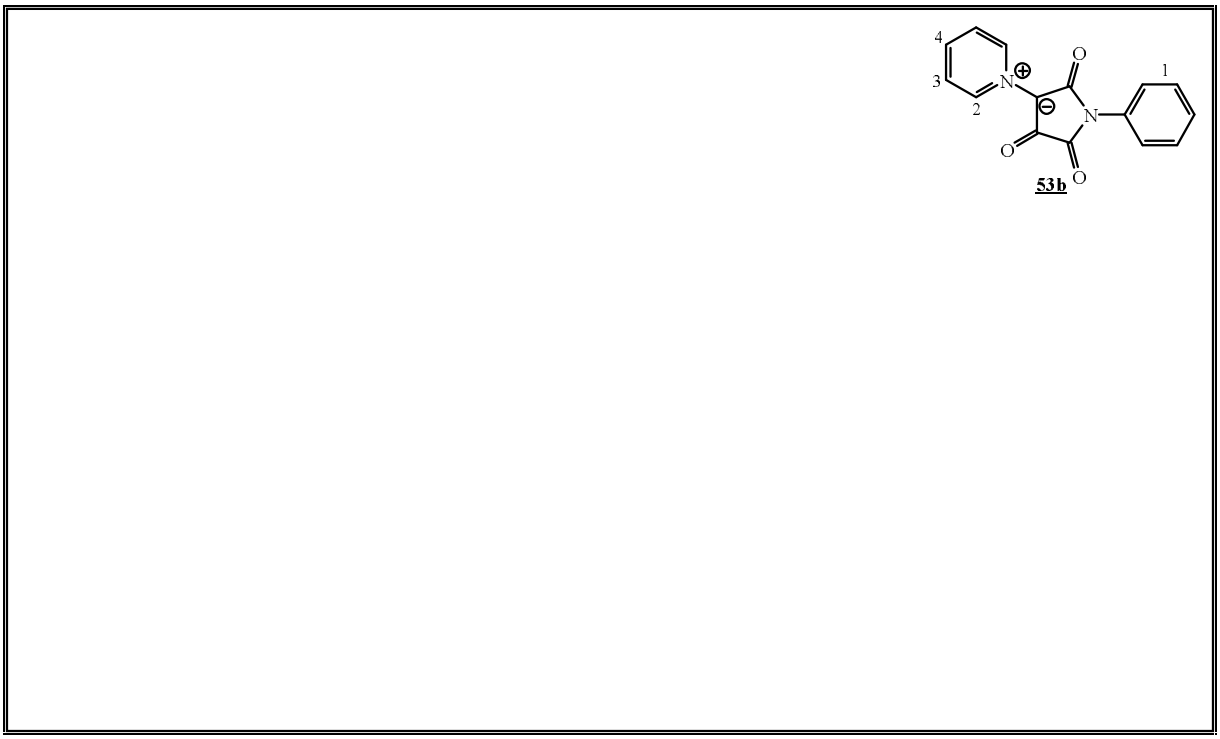


Abb. 19: ^{1}H-NMR-Spektrum von **53b** (CD_3NO_2/CF_3COOD)

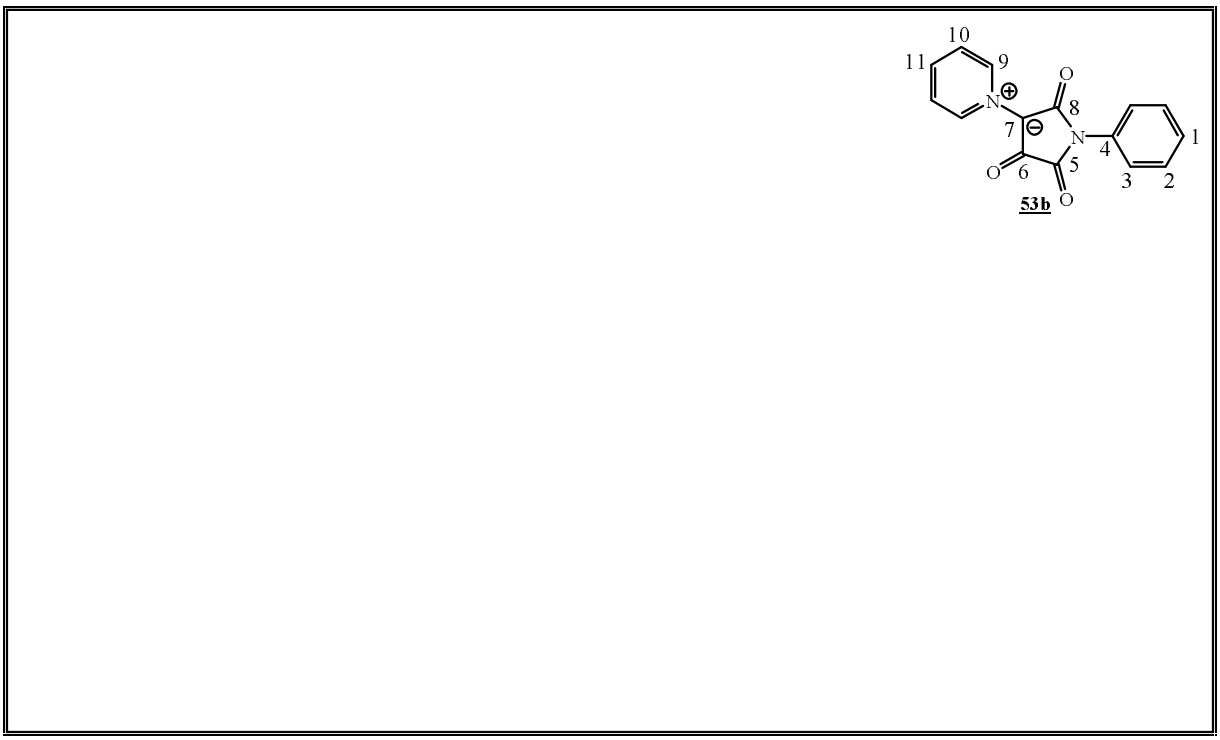


Abb. 20: ^{13}C-NMR-Spektrum von **53b** (CD_3NO_2/CF_3COOD)

Das höhere Gewicht der ylidischen Grenzstruktur bestätigt sich auch in der Röntgenstrukturanalyse. Für die triphenylphosphoniosubstituierte Verbindung **53d** wurden durch Lösen in Nitromethan und anschließende Diffusion von Diethylether bei -18°C zur röntgenographischen Vermessung geeignete Kristalle erhalten.

Die Struktur von **53d** ist in der nachstehenden Abbildung gezeigt.

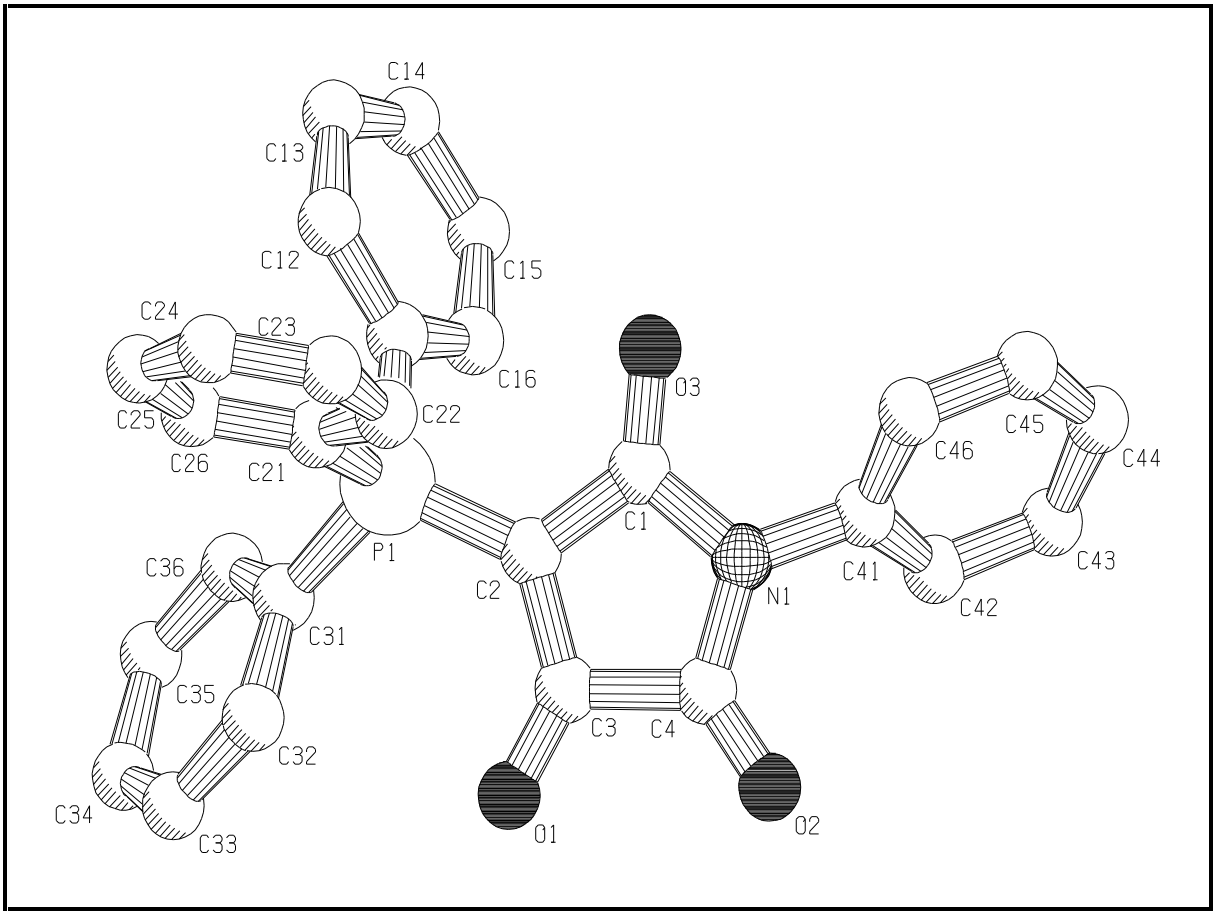


Abb. 21: Kristallstruktur von **53d**

53d kristallisiert demnach in einem triklinen Kristallsystem mit der Raumgruppe P 1. Die Einheitszelle umfaßt dabei zwei Ylidmoleküle und hat die Abmessungen a = 8.9265(5) Å, b = 11.589(2) Å und c = 12.740(2) Å, sowie die Winkel α = 91.93(2)°, β = 103.505(10)° und γ = 180.542(9)°. Pro Elementarzelle sind zwei Lösungsmittelmoleküle mit eingeschlossen.

In Tabelle 8 sind die Kristalldaten und Meßparameter zusammengefaßt. Die beiden nachfolgenden Tabellen 9 und 10 verdeutlichen charakteristische Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°].

Summenformel	$C_{29}H_{23}N_2O_5P_1$	
Molmasse	510.46	
Temperatur	173(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	P 1	
Dimension der Einheitszelle	a = 8.9265(5) Å	α = 91.93(2)°
	b = 11.589(2) Å	β = 103.505(10)°
	c = 12.740(2) Å	γ = 108.542(9)°
Volumen	1206.6(3) $Å^3$	
Z	2	
Dichte (berechnet)	1.405 Mg/m^3	
Absorptionskoeffizient	0.159 mm^{-1}	
Kristallabmessungen	0.30 x 0.30 x 0.10 mm	
Gesammelte Reflexe	5215	
Unabhängige Reflexe	4888 (R_{int} = 0.0335)	
R-Indizes (I*2σ(I))	R1 = 0.0665, wR2 = 0.1732	
R-Indizes für alle Daten	R1 = 0.1360, wR2 = 0.2432	

Tab. 8: Kristalldaten und Meßparameter von **53d**

C(2)-C(3)	1.423(7)	C(3)-O(1)	1.217(6)	C(3)-C(4)	1.564(7)
C(4)-O(2)	1.198(6)	C(4)-N(1)	1.380(6)	N(1)-C(41)	1.422(6)
N(1)-C(1)	1.432(6)	C(1)-O(3)	1.230(6)	C(1)-C(2)	1.447(7)
C(2)-P(1)	1.731(5)	P(1)-C(31)	1.802(5)	P(1)-C(21)	1.807(4)
P(1)-C(11)	1.809(4)				

Tab. 9: Ausgewählte Bindungslängen von **53d**

C(2)-P(1)-C(21)	113.5(2)	C(2)-P(1)-C(31)	112.2(2)
C(21)-P(1)-C(31)	106.1(2)	C(2)-P(1)-C(11)	109.6(2)
C(21)-P(1)-C(11)	108.0(2)	C(31)-P(1)-C(11)	107.2(2)
C(4)-N(1)-C(41)	125.1(4)	C(4)-N(1)-C(1)	110.6(4)
C(41)-N(1)-C(1)	123.4(4)	O(3)-C(1)-N(1)	121.7(4)
O(3)-C(1)-C(2)	129.8(4)	N(1)-C(1)-C(2)	108.5(4)
C(3)-C(2)-C(1)	108.2(4)	C(3)-C(2)-P(1)	129.3(4)
C(1)-C(2)-P(1)	122.4(4)	O(1)-C(3)-C(2)	133.6(5)
O(1)-C(3)-C(4)	120.1(4)	C(2)-C(3)-C(4)	106.3(4)
O(2)-C(4)-N(1)	126.8(5)	O(2)-C(4)-C(3)	126.7(5)
N(1)-C(4)-C(3)	106.5(4)		

Tab. 10: Ausgewählte Bindungswinkel von **53d**

Die alternierende Anordnung der Ylidmoleküle **53d** im Kristall ist in Abbildung 16 gezeigt.

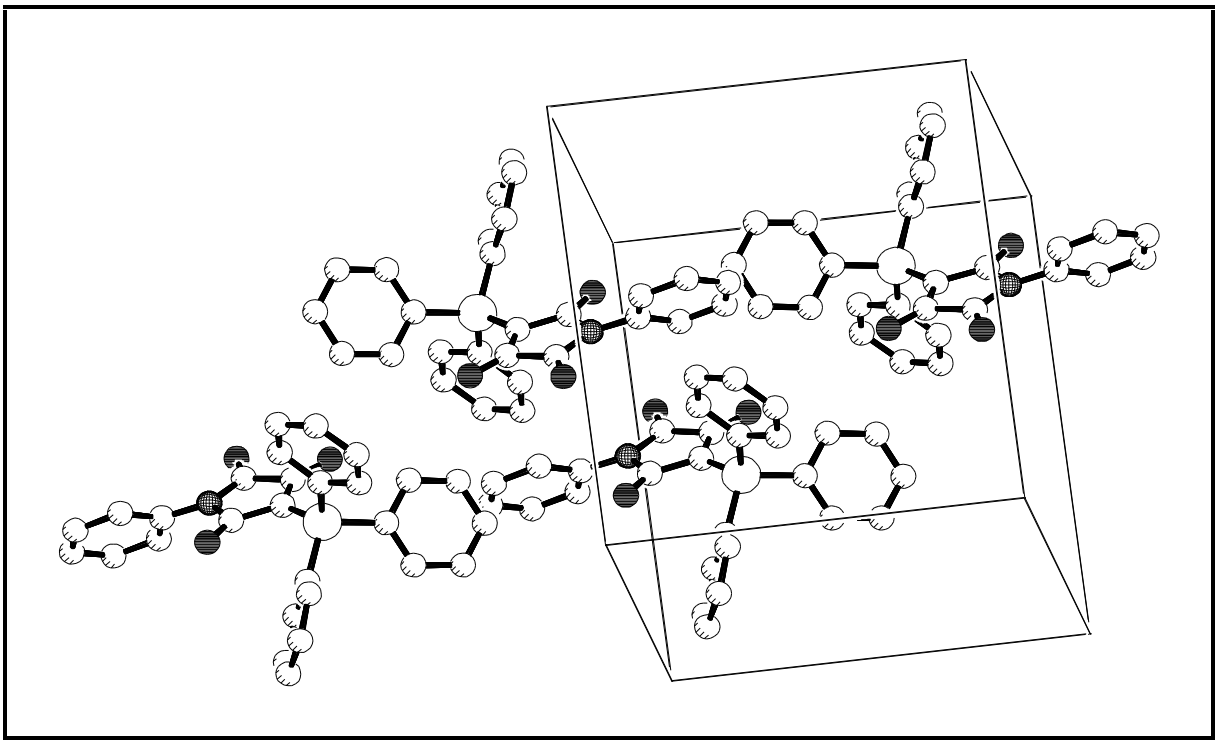
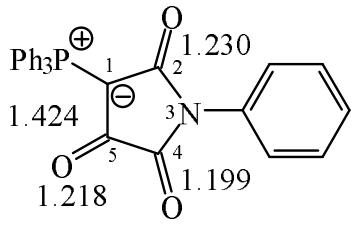


Abb. 22: Gesamtstruktur von **53d** im Kristall mit Elementarzelle

Die zentrale Struktureinheit von **53d** ist ein planarer Fünfring, wobei der Phenylsubstituent am Imidstickstoff um ca. 65 ° aus der Fünfring-Ebene herausgedreht ist. Im Kristall sind die Ylidmoleküle innerhalb einer Schicht gleich orientiert, in der darüber bzw. darunter liegenden dagegen invers dazu. Auf diese Weise nehmen die sterisch anspruchsvollen Triphenylphosphoniogruppierungen den größtmöglichen Abstand voneinander ein. In der folgenden Abbildung sind die wichtigsten kristallographischen Daten von **53d** noch einmal zusammengefaßt (Bindungslängen in [Å]).



53d

Abb. 23: Ausgewählte Bindungslängen von **53d**

Demnach beträgt der Bindungsabstand zwischen dem oniosubstituierten Kohlenstoffatom C^1 und dem benachbarten Kohlenstoffatom C^5 1.424 Å und ist damit gegenüber der Bindungslänge einer (C_{sp2}-C_{sp2})-Einfachbindung[79] mit ca. 1.470 Å geringfügig verkürzt. Auffällig ist der verhältnismäßig große Bindungsabstand der Carbonylfunktion am C^2-Kohlenstoffatom mit 1.230 Å. Dieses ist in α-Position jeweils donorsubstituiert, was die gegenüber den übrigen Carbonylgruppen größere (C^2=O)-Bindungslänge erklärt. Zudem läßt der kleinere (C^4=O)-Bindungsabstand des Kohlenstoffatoms C^4 gegenüber C^5 erkennen, daß die Ylidfunktion ein weitaus stärkerer Donor als die Phenylimidgruppierung ist. Ein Vergleich der charakteristischen röntgenographischen Daten mit den semiempirisch ermittelten Werten (PM3) zeigt eine gute Übereinstimmung (s. Tab. 11).

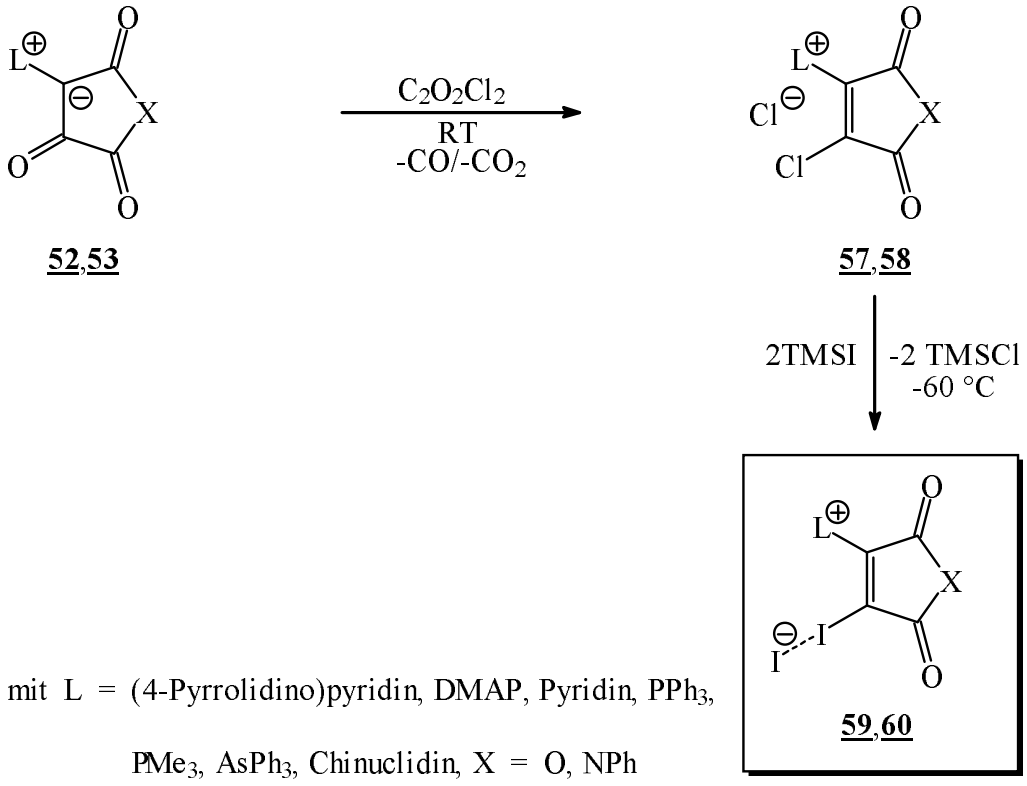
Tab. 11: Nach PM3 ermittelte charakteristische Daten von **53d**

Verbindung	(C^1-C^5) [Å]	(C^2=O) [Å]	(C^4=O) [Å]	(C^5=O) [Å]
53d	1.454	1.244	1.199	1.213

Daß es sich bei **53d** um eine Verbindung mit ylidischer Struktureinheit handelt, läßt sich auch anhand der Ladungen auf den Kohlenstoffatomen C^1 und C^5 bzw. aufgrund der Bindungsordnung der (C^1-C^5)-Bindung folgern. Während für C^1 eine Partialladung von -0.997 ermittelt wird, findet sich für C^5 eine Partialladung von 0.371. Das freie Elektronenpaar ist somit weitgehend in einer Ylidstruktur "fixiert". Die Bindungsordnung der (C^1-C^5)-Bindung beträgt gemäß den Berechnungen 1.075 und ist demnach als (C-C)-Einfachbindung aufzufassen. Der Phenylsubstituent am Imidstickstoff schließlich ist um 62 ° aus der Fünfring-Ebene herausgedreht.

Die Zusammensetzung der dargestellten Verbindungen **52** und **53** wurde schließlich durch korrekte Elementaranalysen bestätigt.

Die weitere Umsetzung der ylidischen Systeme zu den gewünschten Iodocarbenium-iodiden verläuft analog der in Abbildung 15 für die Chinonderivate gezeigten Reaktionssequenz. Die Synthese der Verbindungen (s. Tab. 12) ist nachfolgend zusammengefaßt.

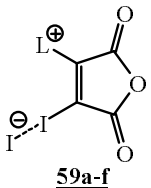


52,**53** **57**,**58** **59**,**60**

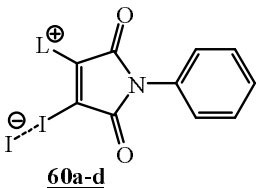
mit L = (4-Pyrrolidino)pyridin, DMAP, Pyridin, PPh_3, PMe_3, $AsPh_3$, Chinuclidin, X = O, NPh

A 24 Synthese der Iodocrenium-iodide u sis der nrin-eterocyclen

T 2 Iodocrenium-iodide der nrin-eterocyclen



59a-f



60a-d

erindun	Lind L	Auseute %
59a	ppy	660
59	DMAP	60
59c	Pyridin	6
59	PPh_3	6
59e	PMe_3	2
59f	$AsPh_3$	
60a	DMAP	6
60	Pyridin	4
60c	Chinuclidin	2
60	PPh_3	

Die ei der Re tions ol e u tretenden e trem hy ros opischen Chloro-chloride **57** **58** erden n ch ihrer Isolierun un er lich u den Iodoc r enium-iodiden um eset t Le- di lich im ll der (4-Dimethyl mino)pyridinio- Triphenylphosphoniosu stitution m M leins ure nhydrid urden die entsprechenden Intermedi te **57** und **57** spe tros opisch und element rnlytisch untersucht (s p III6)

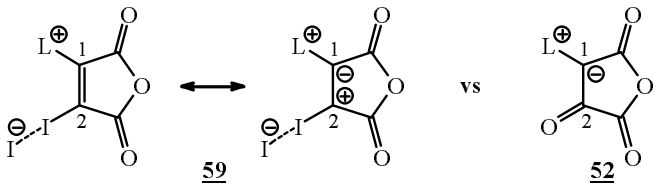
ine er hrun der triethylphosphoniosu stituierten er indun **52e** in die Chloro-chlo- rid- er indun el n nicht Im e ens t u den n lo en Re tionen der ri en n rin - Systeme onnte hier eine sent ic lun eo chtet erden M licher eise ommt es im ll der sterisch nspruchs ollen Triethylphosphonio ruppierun u Ne enre tionen der Al- ylsu stituenten (nt l ylierun , β- - liminierun etc) und die Chlorierun lei t us Im

ll der (4-Cy n)pyridiniosu stitution m N-Phenylm leimid onnte d s lid **53c** r noch u dem Chloro-chlorid-Intermedi t um eset t erden, ein sich nschlie ender lo en ust usch urde edoch nicht e unden In An lo ie u den eo chtun en ei der Re tion der et ine des DDQs mit Trimethylsilyliodid inden sich ei der Aus ertun der spe tros opischen D ten (IR, MS, A) einerlei in eise u den er lei der Cy no un tion und der C r onyleinheiten entuell mssen hier uch Redore tionen ercsichtit erden

II.4.2.2. Charakterisierung er Ioocarenium-ioie

Die synthetisierten Iodoc r enium-iodide **59** onnten mit Ausn hme der trimethylphosphoniosu stituierten er indun **59e** NMR-spe tros opisch untersucht erden **59e** l st sich ledi lich in DMSO unter erset un Die entsprechenden Deri te des N-Phenylm leimids **60** eisen eine u erin e L slich eit in llen n i en or nischen Sol entien u Auss en er die L dun s erteilun und d mit er die **strukturellen Eigenschaften** nnen nh nd der ^{13}C-NMR-Spe tren etro en erden In der n ch ol enden T elle sind die ch r teristischen ^{13}C-NMR-Si n le us mmen e t und den entsprechenden Si n len der du tsysteme **52** eenerestellt

T Chrteristische ^{13}C-NMR-Dten der nrin-Systeme **59** und **52**



59 **52**

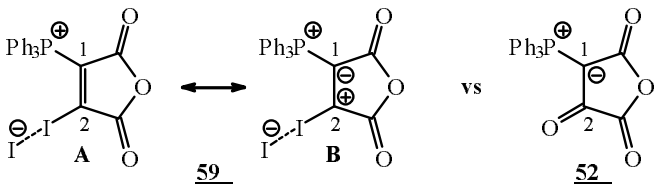
erindun	Lind L	^{13}C-NMR (C^1, C^2) ppm	erindun	Lind L	^{13}C-NMR (C^1, C^2) ppm
59a	ppy	0, 602	**52a**	ppy	02, 60
59	DMAP	, 62	**52**	DMAP	02, 6
59c	Pyridin	4, 6200	**52c**	Pyridin	0, 66
59	PPh_3	664, 62	**52**	PPh_3	660, 66

59f	$AsPh_3$	000, 624	**52g**	$AsPh_3$	044, 6

Die uordnun der erh ltenen ^{13}C-NMR-D ten urde u rund on e nnten oniosu - stituierten Templ ten und den r d s rundsystem 2, -Dichlorm leins ure nhydrid **50** e undenen erten etroen

in er leich der rel ti en L e der ^{13}C-NMR-Si n le des oniosu stituierten ohlensto - toms und des ohlensto toms der hyper lenten indun seinheit in **59** ei t e en er den entsprechenden ohlensto tomen in **52** nur erin i e A eichun en Demn ch sollten in An lo ie u den du tsystemen **52** uch im ll der Iodoc r enium-iodide der n rin - eterocyclen lid-[55,56,80] e en er et in- ren stru turen[81-85] ein h heres e icht esit- en D ei ist u er c sichti en, d d s e icht der ylidischen ren stru tur n t rlich uch eine un tion des e eili en Li nden L ist Im ol enden ird ein rechnerischer er leich der Iodoc r enium-iodide **59** mit den entsprechenden C r onyl er indun en **52** m eispiel der triphenylphosphoniosu stituierten er indun en **59** **59** durch e hrt ntsprechend den e perimentellen D ten (^{13}C-NMR) m te die semiempirische Optimierun eider Stru turen sich in et entsprechende D ten lie ern In T elle 4 sind die ermittelten D ten us mmenet

T 4 Semiempirisch ermittelte Dten der erindunen **59** und **52**

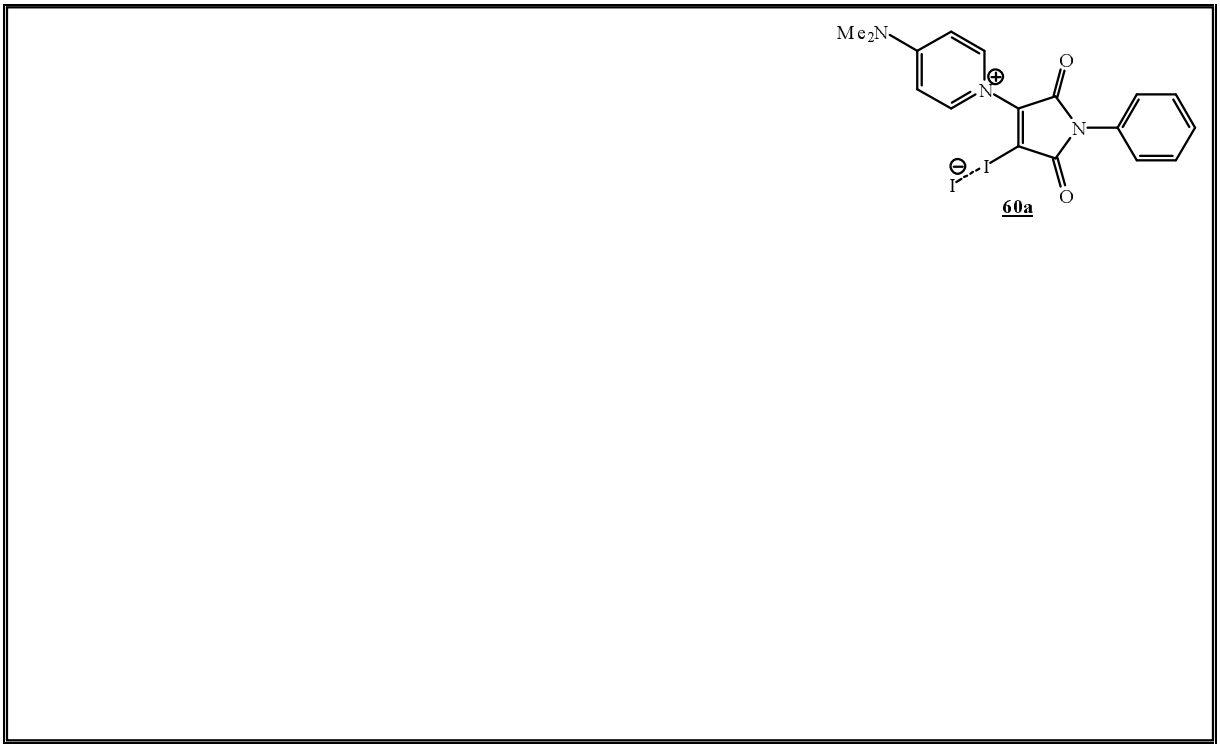


erindun	indunsstnd	indunsordnun (C ^{1}-C^2)	Ldun (C ^{1})	Ldun (C ^{2})
59	0	0	-06	-04
52	4	04	-0	+0

Die semiempirische Rechnun ei t d s leiche r e nis, ie es ereits r die in pitel II 2 dis utierten Modell er indun en e unden urde Demn ch ist **52** hier ls System mit ylidischer Stru tureinheit u u ssen, hrend r d s Iodoc r enium-iodid **59** ren stru - tur A (s T 4) ein h heres e icht esit t Dies u ert sich um einen in dem erin eren indun s st nd und in einer mer lichen un hme der indun sordnun Die L dun s ertei-

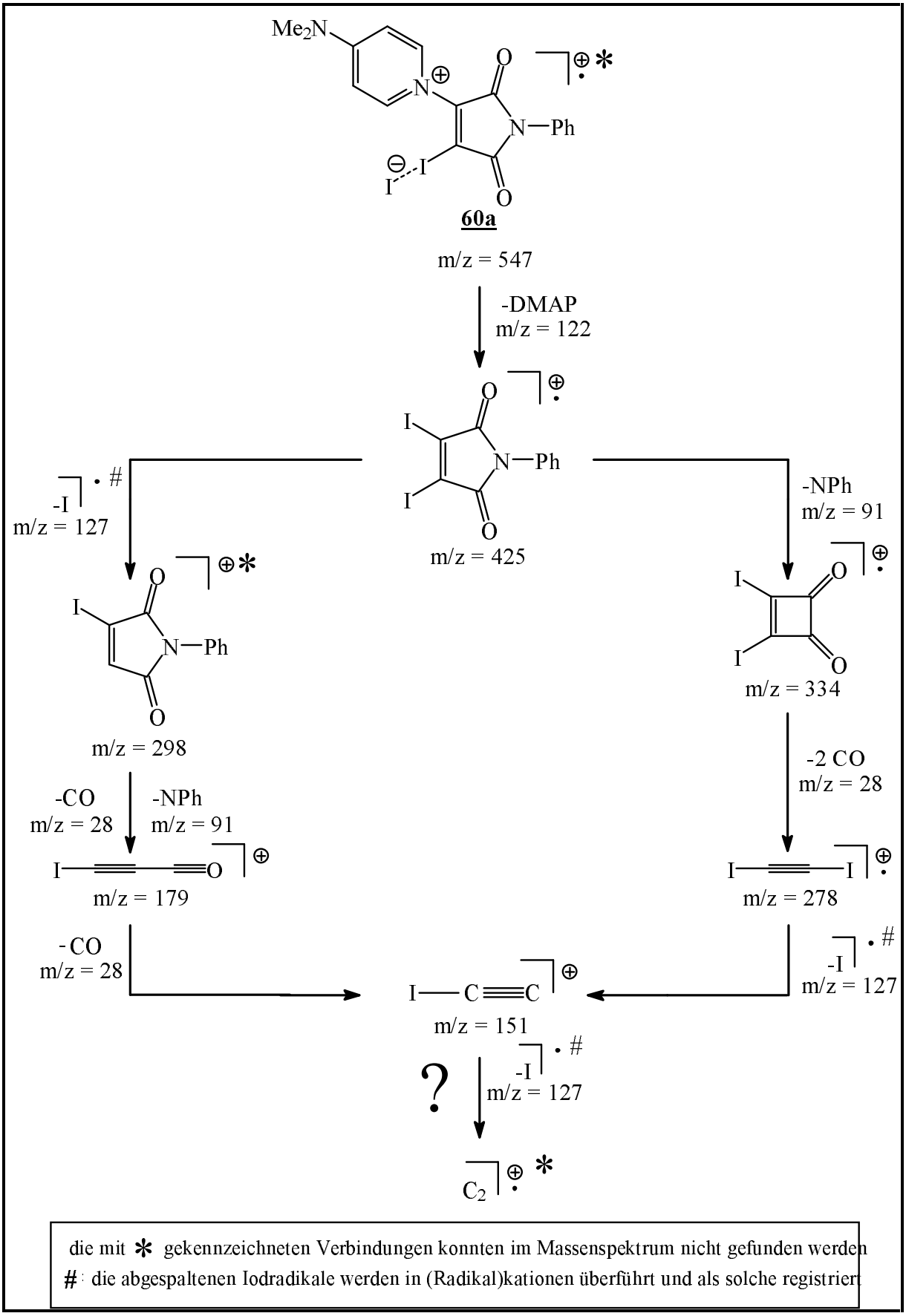
lun en schlie lich l ssen er ennen, d im ll on **52** d s le tronenp r im esentlichen u dem C^1- ohlensto tom on entriert ist ie u er rten nimmt ei den Iodoc r enium-iodiden d s rel ti e e icht der ren stru tur A eim er n on dem Triphenylphospho-nio- u den Pyridinioli nden u Im ll des Pyridins **59c** er i t die semiempirische Optimie-run einen (C^1-C^2)- indun s st nd on 20 und eine indun sordnun on Die L dun en u den etre enden ohlensto tomen erden u -0 (C^1) und -0 62 (C^2) er-mittelt

In den ^{1} -NMR-Spe tren der ermessenen Iodoc r enium-iodide l ssen sich die Si n le der Onioli nden eo chten, elche e en er den reien Li nden eine Tie eld erschie un er hren h en Die IR-spe tros opische ntersuchun ei t die r die Anhydrid-Imid un tion typischen ei C r onyl nden[76] im ereich on 2 is 00 cm^{-1} r d s (4-dimethyl mino)pyridiniosu stituierte Iodoc r enium-iodid **59** onnte ein IR-Spe trum is 2 0 cm^{-1} ermessen erden, o ei sich die r d s System ch r teristischen ν(C-I)- und ν(I-I)-Sch in un en[8] ei 0 2 6 cm^{-1} inden l ssen D s Au treten einer ν(I-I)-Sch in un ist in diesem us mmenh n ls **Hinweis auf eine hypervalente Bin ungssitua-tion** u u ssen Repr sent ti r die d r estellten Iodoc r enium-iodide der n rin -Systeme sind in den n chstehenden A ildun en d s M ssenspe trum und d s er llsschem on **60a** eeit



60a

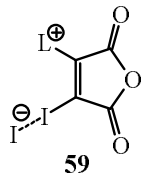
A 2 Mssenspetrum on **60a**


Me2N
O
N
Ph
I
I
O
60a
m/z = 547
-DMAP
m/z = 122
I
I
m/z = 425
-I
m/z = 127
m/z = 298
-NPh
m/z = 91
m/z = 334
-CO
m/z = 28
-NPh
m/z = 91
m/z = 179
-2 CO
m/z = 28
m/z = 278
-CO
m/z = 28
-I
m/z = 127
m/z = 151
?
-I
m/z = 127
C2
die mit ✻ gekennzeichneten Verbindungen konnten im Massenspektrum nicht gefunden werden
: die abgespaltenen Iodradikale werden in (Radikal)kationen überführt und als solche registriert

A h e m e e me he e h e he e e I e m-
e e h **a** e ehme M A hme e he h -
h - z - e e e e ___ ___ e e h e I-Me-
h e e e e e z h e e D e e e e e -
e e - e e e m/z = 35 z m/z = 425 e m e e me h e-
e e e e e e e ze e z D e e m/z = 278
e e e e me h m h z e e I m- m/z =
179 Im e N-Phe m e m e e h D e m/z = 334
em e z m D e e e e e e M e e h e e ___ ___
mm e e e e e e e e z e e Ö e A h I
e M e e e e e h I e e e e me e e A h -
em z e e e e D e mme e z __ z **60** e h e e
emee e

D e e h e e I e m- e __ e mme h e h
M A hme e me h h h - z he e e De e ___
___ e e eme z e e e e e e em h e e e e
e e e e e e z e e e e e e e e e D e e m e e e e e e
e e e e e h ___ ___ e e e mme he Me h
zh

15 eee e heee Iem-e



59

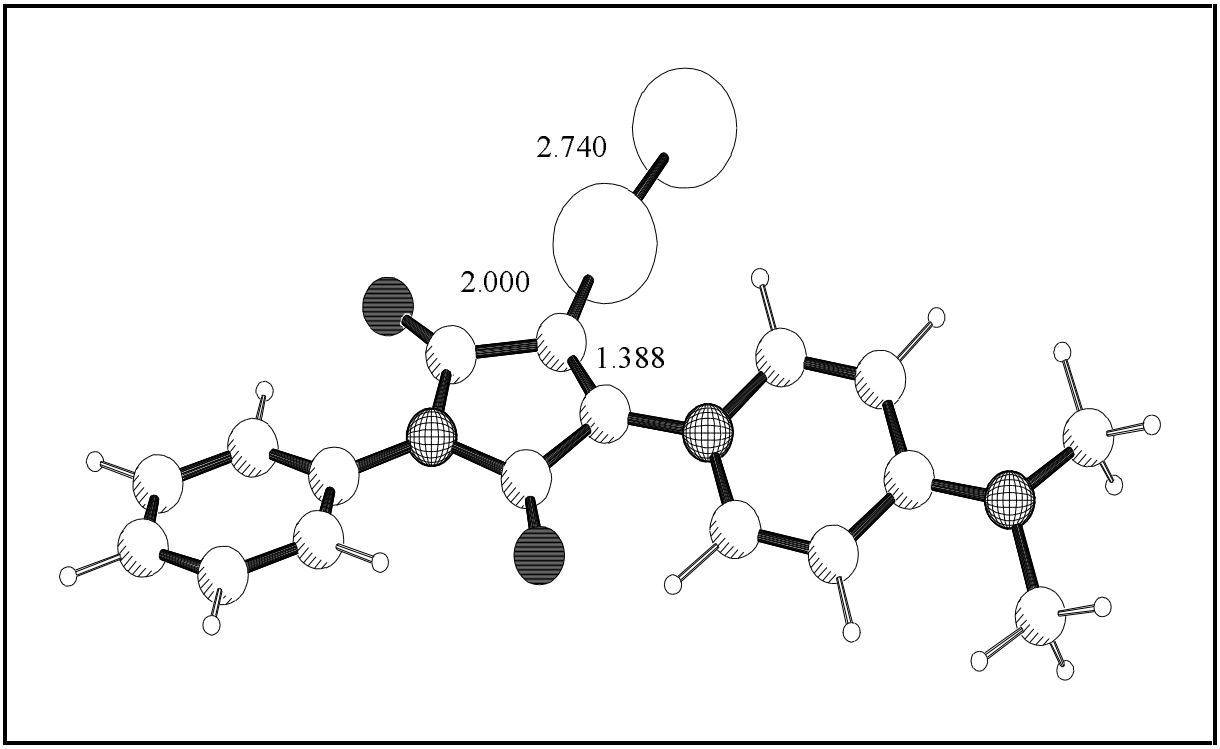
e		$I_{1/2}$ 1)	$II_{1/2}$ 2)	MO-ee e 3)
a		-12	-524	-272
___	DMAP	-2	-394	-2844
___	P	284	-154	-3191
___	PPh_3	335	7	-183

mit 1) = reversibel, 2) = quasireversibel, 3) = nach PM3 berechnet

e e 15 e e h e h e e e e e e h e e e - e e D e hme e A ze e m e e O e e m e 4- P e 4-D me h m P z he h h e h - e e e e e h e e e m e e P e e e e D e e e- he e e e e Ch - e e M e e h II 4 1 2 e h e me e e e h e e m e e e e e e e - e e I e m- ___ m em e e he e De e -Ch ___ ze e z e e e e e e m e Ch em e e eh e e e em P e e h e e D e e z z he e e e e e e ___ 44 m e e e Ch e ___ e e D e e z 93 m *R. König*[54] em A e e e e e h - e e M - e e h eme I eme e e z e mme e e A he e e e - O ez e e 4- me h m e e e - he e e Dem h e e m e A h e 4-D me h m - e e e he h h e e A he e e e m 385 m h h z ehe e e h e e e e e ___ ___ e e D e e z 397 m e e e e e h e e e e e e e e e e e - e e e e e e e e e D e e e h e e MO- e e 15 e h m A hme e e h e e MO- e e ___ m e e e e - eee eee

e em em he O m e e I e m- e h PM3 e e I-I - e e - z he h h e e De e e e e he e 2 74 z Dem h e e I-I - m e e h e I-I - e e eme em I [86] em e *M. Rechinger*[8] *O. Schwab*[87] h e h e e h e e e e I-I - e- h z he em e eme em I e mme e - e - - e [88] e e h z he 2 715 4 3 h e e e e e e e e e e C-I - - e [89] m 2 D e C-I-I - e h e h ze e m 172 e e ee Aeh e e e emee [8,88] ee 3/4e-em

I A 27 e e e h e e e 4- me h m e e Iem- **60a** eze



.273 **60a**

[24,54]

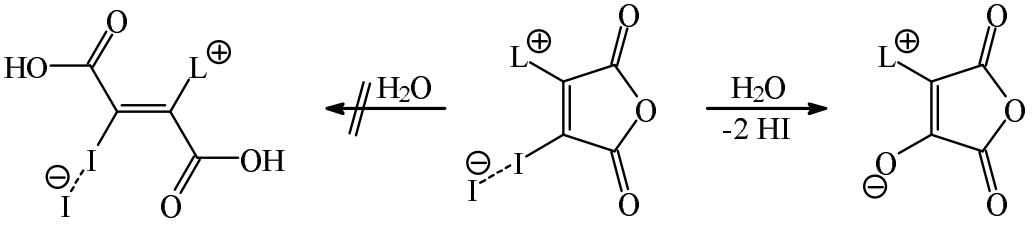
—

61.

—

.

—— ——.



61 **59b**,**d** **52b**,**d**

mit L = DMAP, PPh_3

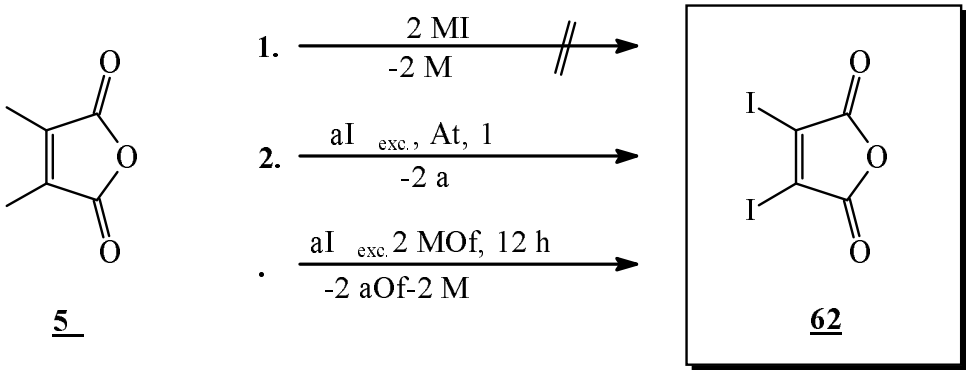
A 2 H Iim-ii Mihi **59b** **59d**

2SddbdddMädddd

Uz2,DdäddN

Di m -O i tit ti 2, -Di h m i h i it *R. König*[54] *R. Roth*[24] h t ht t i ht , i i t m m t A h i t m mit i m Ä i t P i i t h h - h i , i ti mit -Dim th mi i i t t i i - i tit i t - i i t i h I t , m i h i i t hi 2, -Dii m i h i i th - im th mi i i i - tit i t I i m-i i h i t t Di O i tit ti t hi i h im Aiti-imii-Mhim

2, -Dii m i h i **62** t i h i i mt t i i t i ti [90] t h Di m i [91] i , h ih - it M m [92] M i [93] i h i t Im hm i A it i i i th **62**, h h i h 2,-ihtitit i **5** , tt



A 2 h-I-Atah a 2,-Dihmaiahi **5**

D m a h f h t i i t m t 2, -Di h ma i a h i **5** mit i Ä i a t im th i i i a h i a ti t m at i Ha - a ta h a ti Da ^{1}H- M -M it t m i t a i i im th - i h i , i t i h m ta a a ti h Dat i i t t t ff i h a f i i a ti hi i **5** a i i i t i a ti [90] mit

i m i ht h at i mi i i A t m t t, t i h i ht ii tit i t i **62** i a ht i i a ti i i a a ti - it i mi At a

I i a a t i t i a ti i 2, -Di h ma i a h i **5** i A t it i mit i m h at i mi i i a t im th i t if at m- t t a h h a ht i a mt m at a i ii tit i t i **62** a h A fi t i t ta at i mt if at h A f mit Di th th i i A t i i t D t i h h a ti a f i m t h mm i h i t i a ti i t hi ff a a f i th m ami h ti i i Ä i a t im th i h i f h M i h i i a ti . h i i i i a **5** i it t, a a i tit i t h t ffat m i Mi ha -P iti t hi i - hi A iff i f i I i i f a Di a ti t i h m a h a h a i i m ifi i t i t i a ti a ffa Di a ti **2.** . i A 2 a- , a i a t f i I i i ht Ha a ta h i- titt

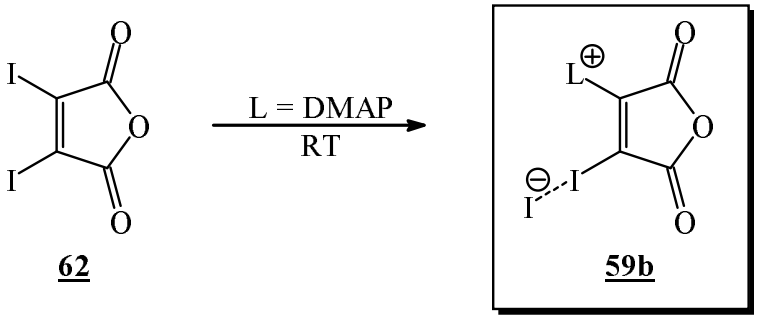
62 t t i h m ta a a ti h i ma t m t i h ha a t- i i t Di im t Dat timm f i m t **2.** . i A 2 i

i i h Ma t m **62** mit i , i f i I a i m-i - i Ma i a h i t m **59** ha t , t ti t i a it II 2 2 i ti t fa m ha i m 2, -Dii ma i a h i m = a m a h t i m i a a Dii a t m = 2 f a m ti , a t ati a Iaaim-i m = 1 fa

i i t m t **62** mit -Dim th ami i i i f t a t h I a i m-i i **59b** Di im t Dat timm mit t i , i f **59b** a h i A i 2 i t a ti a II 2 1 f - [94] it I a i m-i i t h a h i A i i t -

a ti i ht a t t Im a P i i **62** i t t Li a atitati hat Mihi it hi i hii Lia i

i a a m t mit i h h hi m i i i a h i - -A - iff hi am I i hti t [8] Di ha t t i h m ta a a ti h Dat h i i Hi i a f i A t i i tittiati



62 **59b**

A Dit mt -Dimthamiii mit 2,-Diimai-

ahi **62**

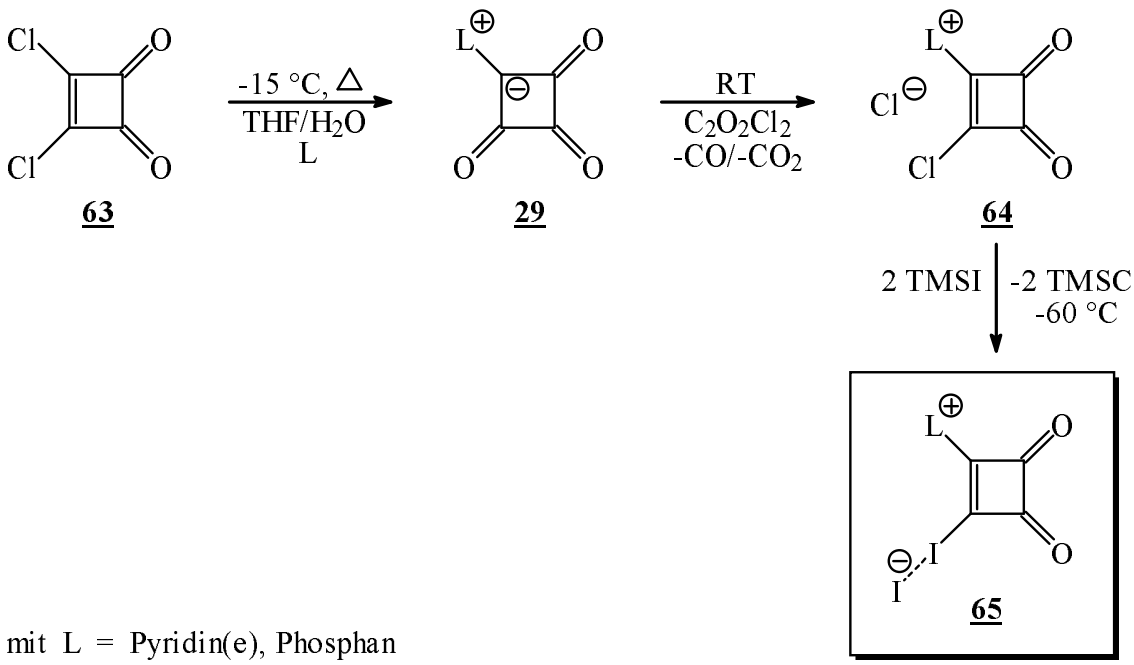
II.4.3. Donor-akzeptorsubstituierte Iodocarbenium-iodide des 1,2-Cyclobutendions

...1.Sddbdd

i f ma i i a it II 2 h f i - t m **5** **51** m a H t at m f h t a at i h i **6** Di i i t f i - H t mit t t a t t i h i a a i i ati i a Da h H t at m i t h i ita t hi i i i - tm amit i hh atiitt hi

a at i h i **6** a a P h t [95] a at [96] - Im ahm i A it t i *H. Bock, W. Ried und U. Stein*[96] a th h ift i ht a h Di Da t **6** a iih ah i Mifii i thhift [96] i

Di th I a i m-i i ft a h im a a at i h i **6** i t h i i h t m **29** A 1 I f A i i t i ati a mmfat



mit L = Pyridin(e), Phosphan

1 Synthese der Iodoarenim-iodide **65** des 1,2-Cylotendions

a ei onnten die in Ta elle 16 e ei ten er ind n en isoliert nd so ohl spe tros o-pish-, als ah elementaranalytish haraterisiert erden

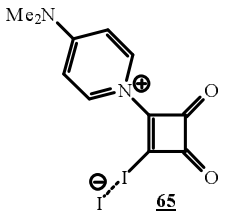
Ta 16 dtylide **29** Iodoarenim-iodid **65** des 1,2-Cylotendions

29 **65**

erindn	Liand L	sete
29	MP	56
29	Pyridin	2
29	PPh_3	0
65	MP	

ine Synthese der e ns hten Iodo ar eni m-iodide elan demna h n r im Fall der (-dimethylamino)pyridinios stit ierten er ind n **65** hrend die mset n en der pyridi-nio- triphenylphosphonios stit ierten Systeme **29** **29** den entspre henden Chloro- hloriden no h d r h e hrt erden nnen, l t si h ei der na h ol enden Rea tion mit Trimethylsilyliodid ein Halo ena sta s h eo a hten ie ^{1}H- MR-Monitorspe tren eisen ar a eine antitati e Trimethylsilyl hlorid- nt i l n hin, die e perimentellen aten der isolierten Feststo e lassen edo h er ennen, da in einem der F lle eine S stit ti-onsrea tion statt e nden hat s rden ledi li h Triphenylphosphin protoniertes Py-ridin isoliert ie erhaltenen IR-Spe tren ei en eine sorption im Car onyl erei h nd die lementaranalysen lassen si h mit den ere hneten erten der entspre henden Iodo ar eni m-iodide niht ereinaren

ie massenspe trometris he nters h n des (-dimethylamino)pyridinios stit ierten Iodo ar eni m-iodids **65** ei t die str t relle er andts ha t den entspre henden eri-aten des Maleins reanhydrids -Phenylmaleimids h hier ommt es prim r einer liminier n des Li anden nter ild n on adrats rediiodid (m/ =) ieses er llt nter s essi er spalt n on CO er iiod y lopropenon (m/ = 06) iioda etylen (m/ = 2) er alternati e a me hanism s er das Iodopropar yla yli m-ion (m/ = 1) ird a h im Fall des adrats rederi ates **65** eo a htet as erhaltene Massenspe - trm r **65** ist in der olenden ildn eeit

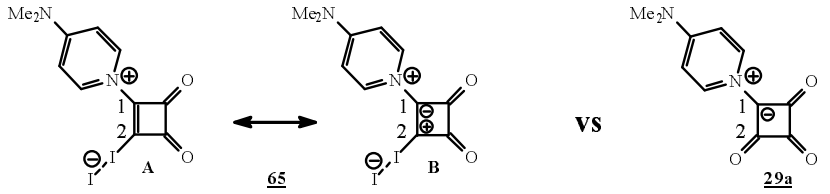


2 Massenspetrm on **65**

eitere nnen a s der MR-spe tros opis hen nters h n e-onnen erden hrend im ^{1}H- MR-Spe tr m (s) ledi li h die Si nale des Onioli-anden e nden erden, el he e en er den reien Li anden tie eld ers ho en sind, i t die relati e La e der ^{13}C- MR-Si nale (s) s n t er die ele tronis he Sit ation in dem Cy lo tendionsystem emna h eist das (-dimethylamino)pyridinios stit ierte

ohlensto atom mit 15 2 ppm e en er dem d tsystem **29** eine Tie eld ers hie n m a 50 ppm a as ohlensto atom der hyper alenten ind n seinheit indet si h ei 1 5 60 ppm (C=O in **29** ei 1 2 15 ppm) ie ordn n en onnten anhand der e annten ^{13}C- MR-La en r das d tsystem **29** etro en erden[48] ie relati e ers hie n der ^{13}C- MR-Si anle in **65** im er lei h **29** l t somit eine nehmende etainisier n r das Iodo ar eni m-iodid er ennen (s) in er lei h der ^{13}C- MR-Si nalla en on **65** mit den eni en der Iodo ar eni m-iodide der p-Chinonsysteme der F n rin -Hetero y len (s ap II 1 2 ap II 2 2) ei t, da in dem espannten ierrin deri at **65** enerell eine Tie eld ers hie n aller ^{13}C- MR-Si nale der ohlensto atome des Rin systems m a 0 ppm a tritt iese ers hie n indet si h a h r die entspre henden di hlors sti- t ierten d tsysteme el he r nde r diesen e perimentellen e nd eine Rolle spielen ann an dieser Stelle ni ht e l rt erden nd edar no h einer eiteren nters h n as r e nis eines re hneris hen er lei hs (PM) des Iodo ar eni m-iodids **65** mit dem entspre- henden dtsystem **29** ist in der olenden T aelle eeit

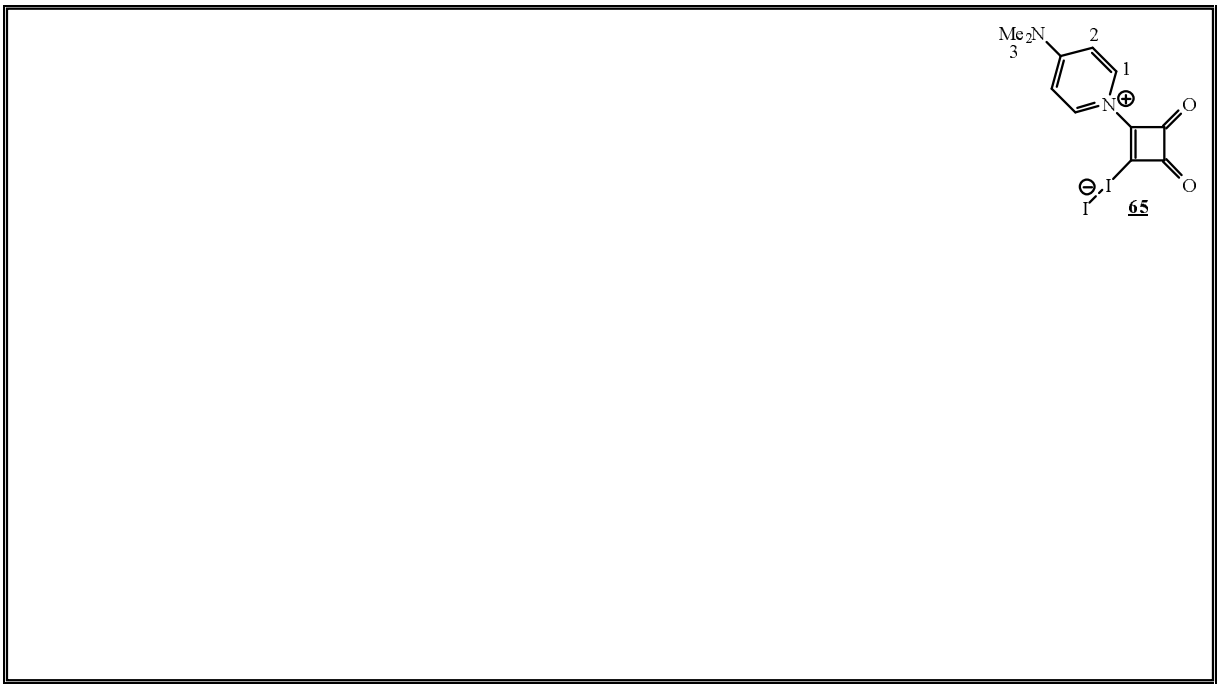
Ta 1 Semiempirish ermittelte aten der erindnen **65** nd **29**



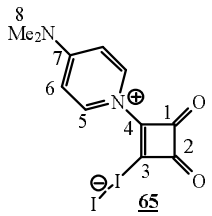
erindn	indnsastand	indnsordnn (C ^{1}-C^{2})	Ladn (C ^{1})	Ladn (C ^{2})
65	1	1	-022	-01
29	155	1160	-022	01

ie im Fall des triphenylphosphonios stit ierten Maleins reanhydridderi ates (s ap II 2 2) l t si h a h hier eim er an on dem d tsystem **29** dem entspre henden Iodo ar eni m-iodid **65** ein h heres e i ht der ren str t r (s Ta 1) eststellen ies ert si h m einen in einer er r n des (C^{1}-C^{2})- ind n sa standes nd in einer Tie - eld ers hie n des C^{2}- ohlensto atoms in einer Ho h eld ers hie n des C^{1}- ohlensto atoms (s o) respe ti e in einer eita s eni er star a s epr ten Lad n stren- n n a den ohlensto atomen C^{1} nd C^{2} er lei ht man die erhaltenen erte mit den eni-

en des (-dimethylamino)pyridinios stit ierten Maleins reanhydrids **59**, so ei t si h, da in eiden F llen etain- ren str t ren ein h heres e i ht esit en F r **59** rde der (C^1-C^2)- ind n sa stand l ermittelt enno h lassen die ere hneten Lad n s erh ltnis-se er ennen, da lidstr t ren, enn a h n r in erin em m an , r das ierrin system **65** e i hti er sind als r den entspre henden F n rin -Hetero y l s **59** (Lad n en in **59** C^1 -0 1; C^2 -0 2) M li her eise ist dieses r e nis a die r ere Rin spann n - r hren (s o), die eim er an on dem F n rin - dem ierrin deri at a tritt ie eiden olenden ildnen eien das ^{1}H- ^{13}C-MR-Spetrm on **65**



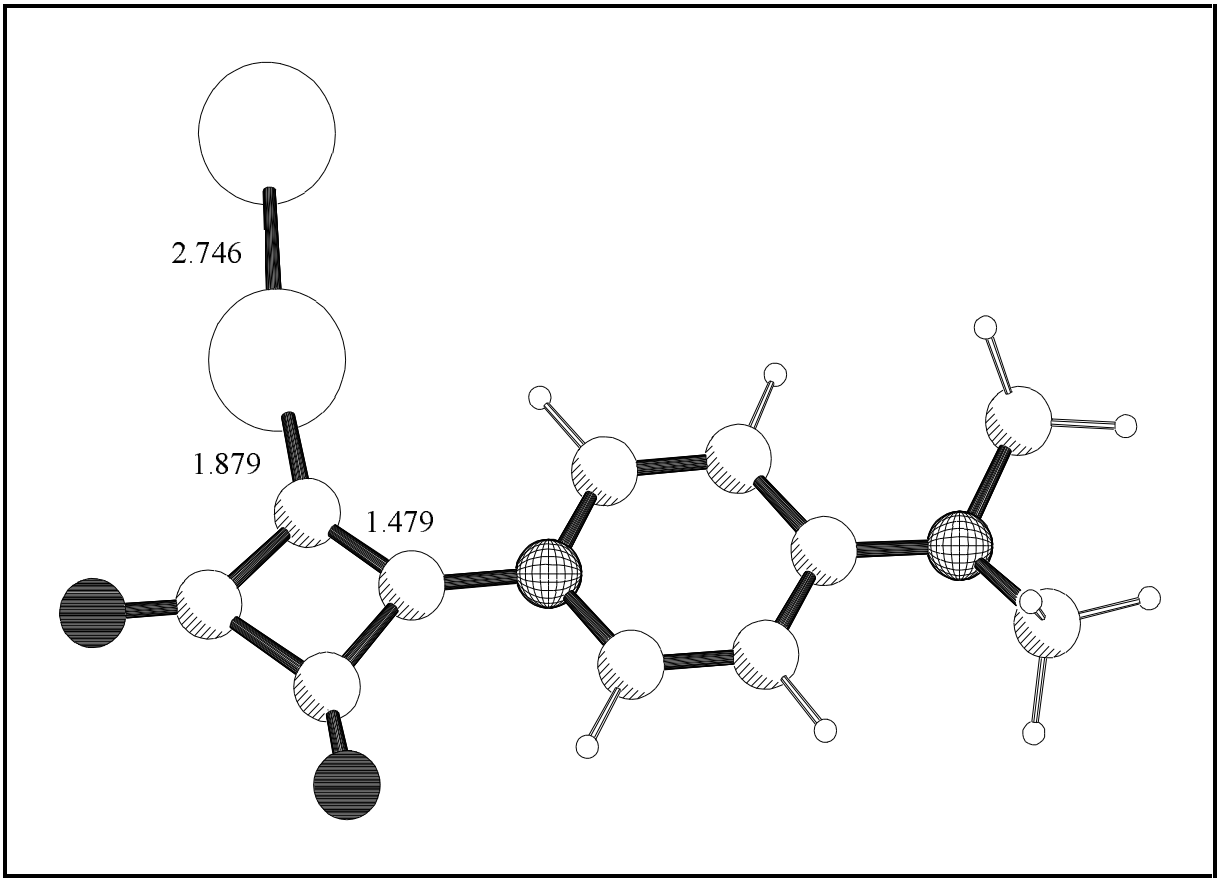
^{1}H-MR-Spetrm on **65** (C $_3$O $_2$/CF_3COO)



^{13}C-MR-Spetrm on **65** (C $_3$O $_2$/CF_3COO)

ie IR-spe tros opis he nters h n ei t im e ensat den Iodo ar eni m-iodiden der F n rin -Hetero y len der Chinonsysteme eine ers hie n der Car onyla sorptionen m a 0 m^{-1} leineren ellen ahlen ie orre te sammenset n des (-dimethylamino)pyridinios stit ierten Iodo ar eni m-iodids **65** rde s hlie li h d r h die leme ntaranalyse esttit

In ild n 5 ist das r e nis der semiempiris hen Optimier n on **65** na h PM e-eit (s Ta 1)



. **65**

65

. 17 .

. 1.897 2.746

. . 27 .

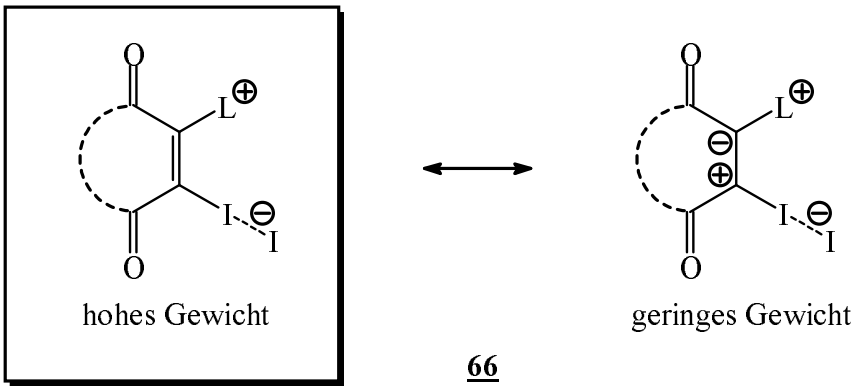
17.

II.5. Zusammenfassung der bisherigen Ergebnisse

.4. .

. .4.1.2. .4.2.2. .4. .2. .

12



66

mit L = Pyridin(e), Phophane, Amin(e)

.6

α

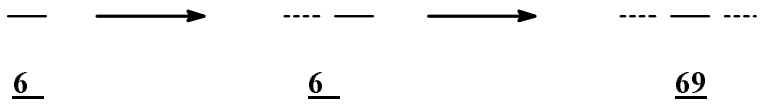
[8]

[8]

σ

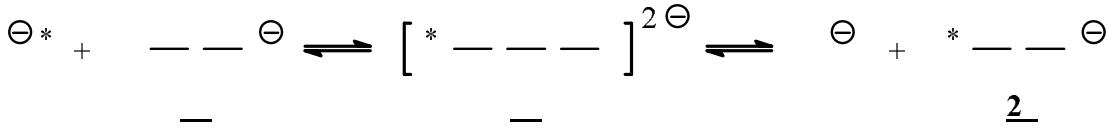
[8]

II.6. Untersuchungen zur α-Iod-Eliminierung der Iodocarbenium-iodide zu neuartigen indigoiden Farbstoffsystemen



6 **6** **69**

σ



2

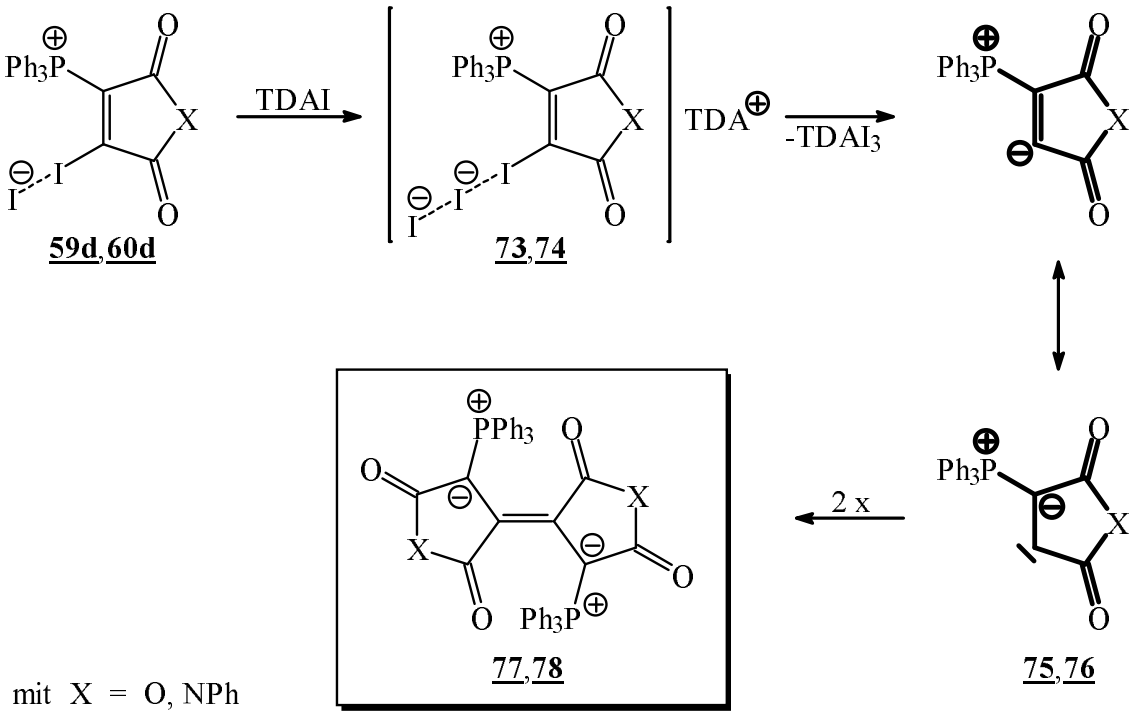
.8

59 6

ü

α

..9.



A th iii ttm 77 78

P im m i ti h hi A i i i I i i m t mi-

I t m i it t t i t-h t i 73

74 t ht i h t A h h N hi i I i i mmt i T ii i i t t h D - -A i i it I i i m t mi I t m h - t i h t i ti h A h I-I -σ -O it mit i A hm A i it t I-I -σ -O it Di i t i i t t- h i i h mitt h i Dim i i i - i it i ii i ttm **77** **78**

Di imi i i h xt I i i i m TDAI - t t T i - i mi tit i t i m t m , i it *Z. Yoshida*[101] *R. Weiß*[102,103] i i i J h t ht , t t h - i , i i h i i ht xi i i m ih t i Di ti i - i i [102,104,105] it t i D h t , i im I i i , t m i timmt ti i m I , i m i h i t h t m t i h A t i t t h [106,107] TDAI t h , im t t i , i t i h i N i i i I i mit i ti t I i i t [108] i ti A ti i i h I i i i TDAI h I t h i h I i m- i i i t i ti it t h Di i t i h i m t **59d** **60d** mit T t th mm i m-i i T AI i t i h i I i i i i t α- imi i I ht i i t i i t

i α- imi i I h m t th ti i t I i m-i i mit TDAI t i i t i h h h i tit i t D i t **59d** **60d** i - t h h t A m t i i i tit - i t t m i h Di i t t I i m-i i i tit ti h t A m ht ht x im t i m t , A i α-Dii - imi i i i O i i i t h i it i m t t t ht t m i i - ti i t t i , i h i h i t i h h h i tit i t - t m **75** **76** t h i i i tit i t D i t h i

it h h t iit t A m i m T i h h h i i
i t A t i h t , m t t i i i Di
i A i i t i t t it t i i i i tit i t D i t i it-
i i ht m t i ti i t h i -
→σ -P t i i i t , i t t i imi i
T i h h hi h A i ti h i t mit
i - - ti mit i -P - i t
i h h I h i t t i it t -P -σ -O it i ti h
ti t , im P i i i tit ti i A t t i i i i -
t t i t **75** **76** t i ht m i i 1 - imi i h-
i h t Di imi i t i t hi h

II

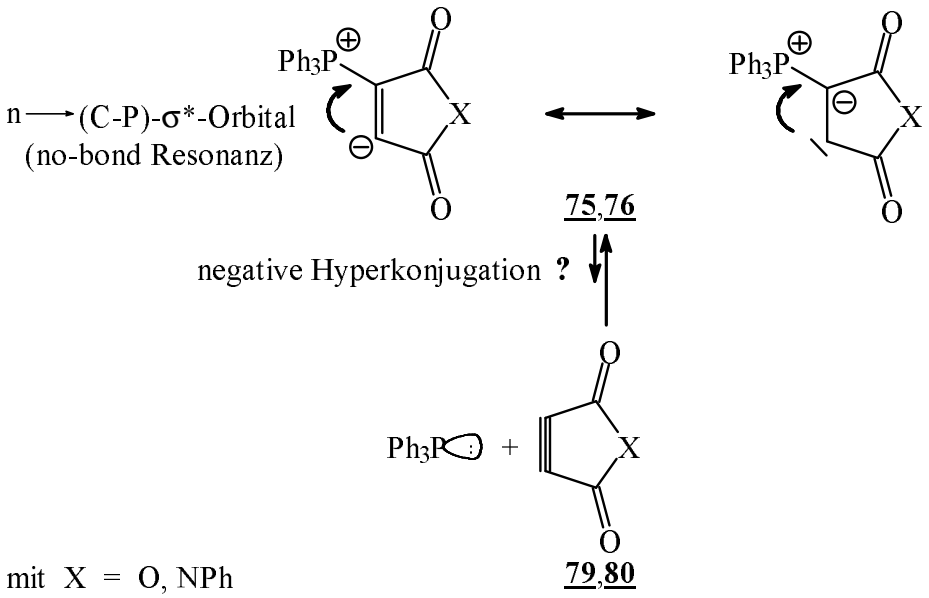
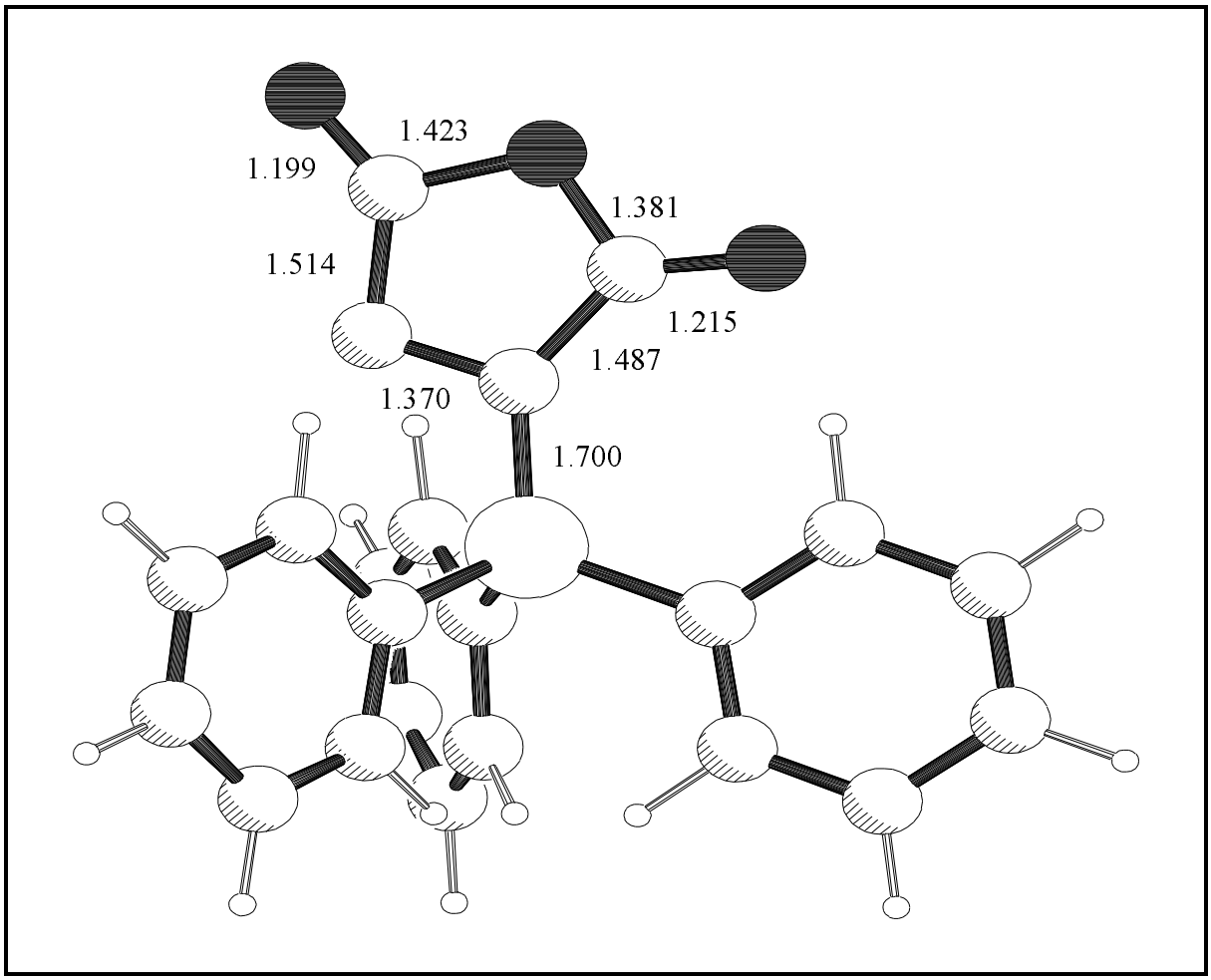


Abb. 40: Stabilisierung der Carbenspezies **75** bzw. **76**

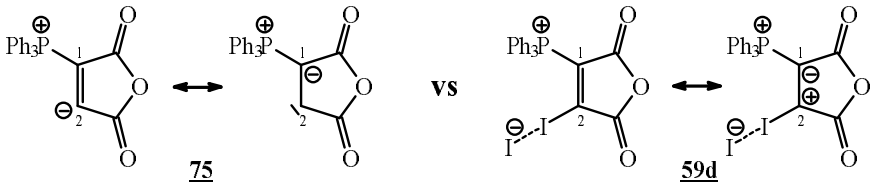
Die Umkehrung der hier diskutierten E_1cB-Eliminierung wäre die hypothetische Umsetzung des gespannten Acetylenderivates **79** bzw. **80** mit Triphenylphosphin zu dem entsprechenden donor-akzeptorsubstituierten Carben. Für offenkettige Acetylenderivate wurde diese Variante der Carbensynthese bereits in Kapitel I.3. diskutiert[18-23]. Gemeinsames Merkmal dieser Reaktionen mit den im Rahmen dieser Arbeit untersuchten α-Diiod-Eliminierungen ist, daß jeweils nur im Fall von Triphenylphosphin (als Nukleophil bzw. als Onioligand) eine Reaktion eintritt.

Abbildung 41 zeigt das Ergebnis einer semiempirischen Optimierung (PM3) der freigesetzten Carbenspezies am Beispiel des Maleinsäureanhydridderivates **75**. Charakteristische Daten dieser Verbindung sind denjenigen des entsprechenden Iodocarbenium-iodids **59d** (s. Kap. II.4.2.2.) in Tabelle 18 gegenübergestellt.



.413 **75** Å

.18 **75** **59d**



	1 2[Å]	1[Å]	L 1	L 2
75	1.370	1.700	0.802	0.205

59d	1.380	1.756	0.689	0.348

18 L **75**

. **75** Y

L

59d. . 0.05 Å [1] **75**

ö . . .

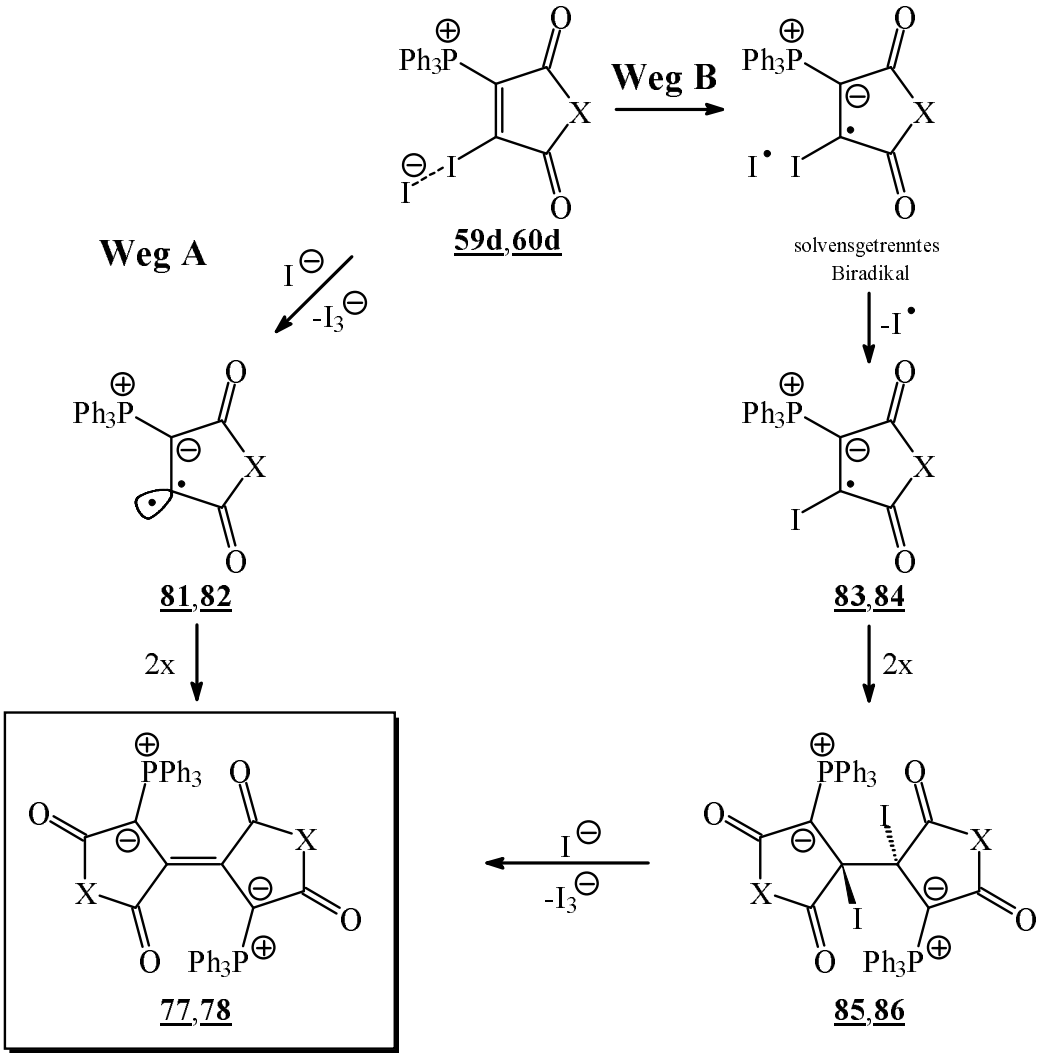
[1] [2] **59d** . . 0.01 Å [1]

[2] ö H

→σ*.

α

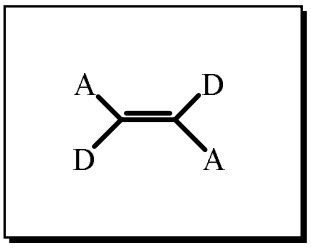
..42. .



2 iih him i iii ttm

m I i m-i i t h i i i h I - imi i i i i ti Z m i I i m-i i **59d**, **60d** i i i - i **81** **82** i t t , i h im i i i i i i t m ht **Weg A** i t h i imi i I t i t - ti - t i- i i t i i [109] **83** **84** i hti **Weg B** i im i i i t m h t m t t m **85** **86**, m t h I i i i i t I imi i t i i t ht i i h i t I - imii t im h i it

i i i i t t m **77** **78** i - i ti m i t, i i i m i h Z- i ti mi m i i h h i - t i h i th m mi h t i it t mmt N t i h t i hi h t t ti h i ht t i hti i t tit ti - m t t " h- "- tit i t i i t i tim - t t ti h t i i i Z m h i W h i i h h h i - i mit t t m i t - i it t i i i - i ti it i i t - t t - t t i i t i h h i I i t [110] h t i ti h t t m t i t i tt tht Iit



mit A = Akzeptor, D = Donor

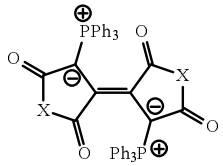
Zt ttihit iii i

K. Klessinger *W. Lüttke*[111,112] t i , i t t m t h m h i i i t h i t W h h W t -

I i i - i ti ixi , i Z- m im t N- tit i t I i i t i ht h t h mi h i h t [113,114], i i hi th ti i t i i i t m i ht t i h t h t t ti h i ht t i I i m Z m- m h i **77** **78** i t i i i i [115-122] mit i i h t - tihit th

h i - t i h t h **77** **78** t i t h t - i h m I i t i i i i h t i h m i t i - i tt t , i i I i t [123] ih m xim ti i i W m it I h t - t **77** **78** i h h it ti , i mit t i h i I t it t i h h W i ht i h h i i i t m i- t i i t t im hm i it iht hht

-tih t iii t **77** —



i	λ_{max} $\pi\rightarrow\pi$ m 2 2	ε

77 X = O

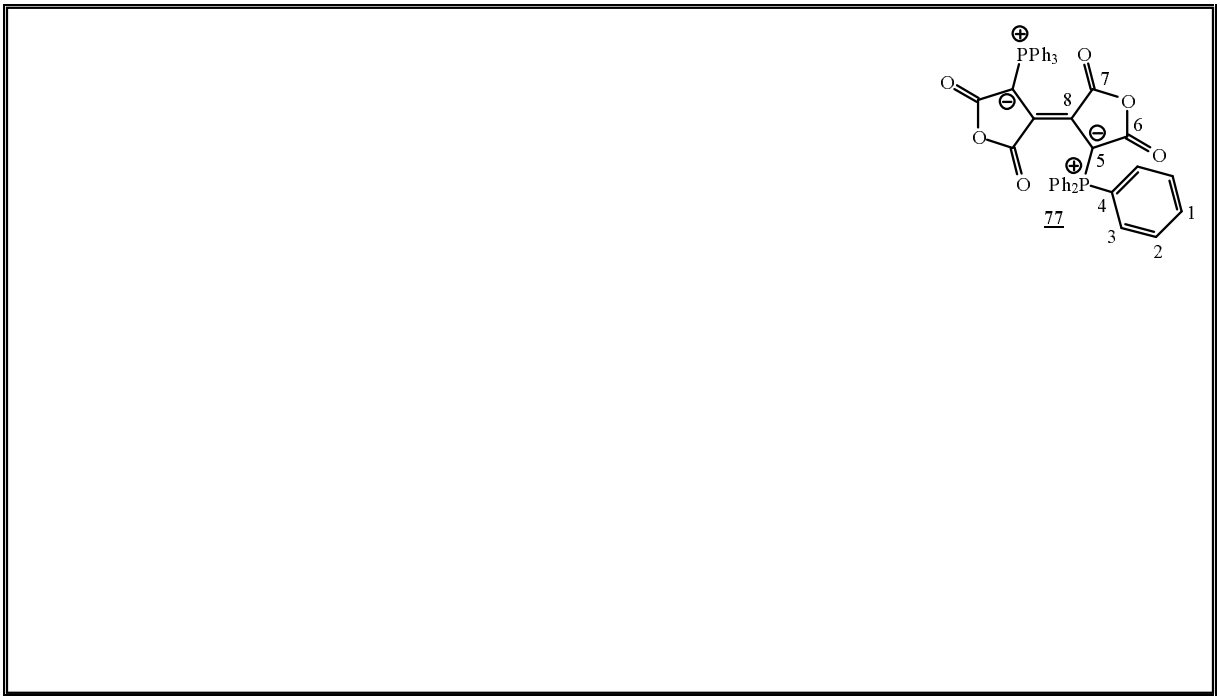
78 X = NPh

i it m i m it th ti i t i i i t m mit m I i t i t i h m t m t i h t h I i h i - h t m t ht m i t h , h i - t i h t t m t i i i i i i ti - i t i **52d** **53d** mit m/ = t ti t I - i t I ti mit m/ = i I - t i h

t h i t i i h i - Imi ti h t i ti h i -
im i h 2 i m^{-1}[76] t h t t m
59d **60d** i i ti i ti hi h m 2
m^{-1} h h W h h i t i h t i **77** **78** **59d**
60d it i ti t W h i i h i h h h i i-
ti i ti i i W h
t i i m i h i t i t i ht -

W h i t i h h h i tit i t i i h i **77**
h t α-I - imi i i i i t t , t -
h i t N-Ph m imi **78** mit i h h hi i i t i t -
i t i i h h m t hi , imi -
h i h iht

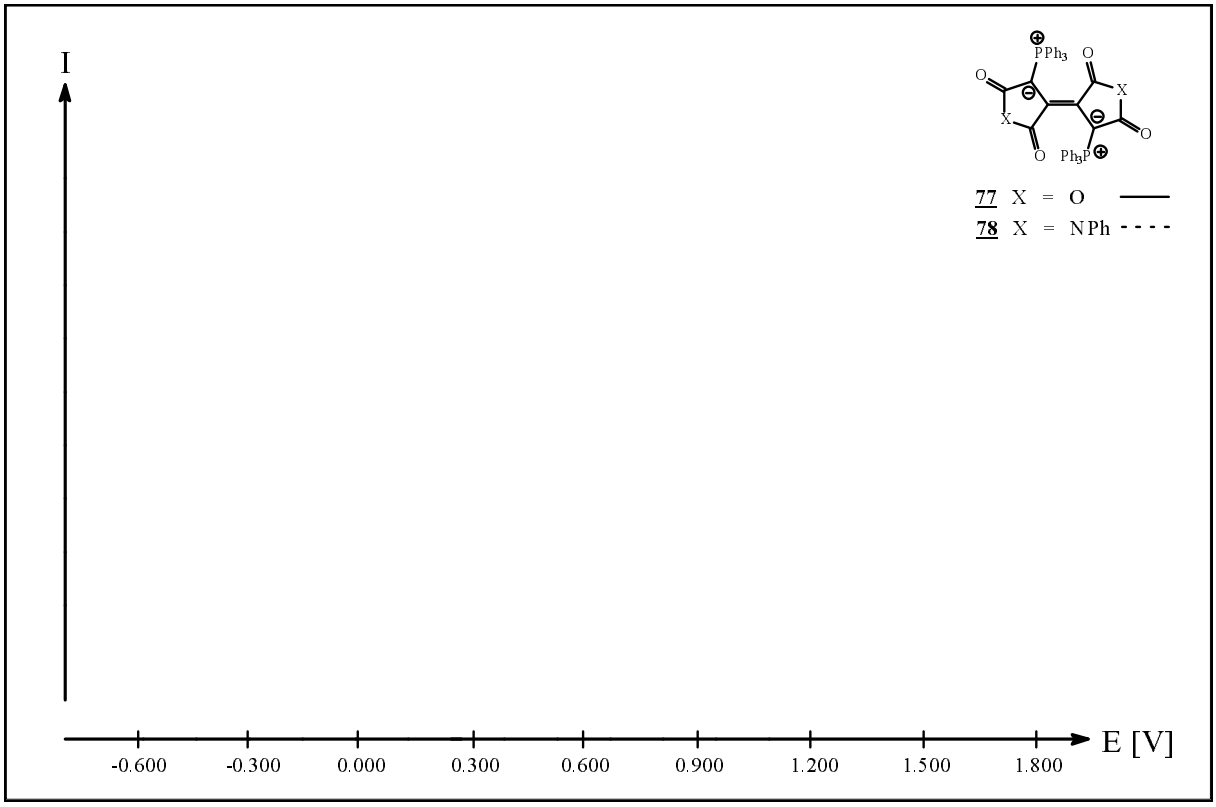
I i i t ^{13}-N - t m **77** i t, i i i
h ti **52d** **59d** t t



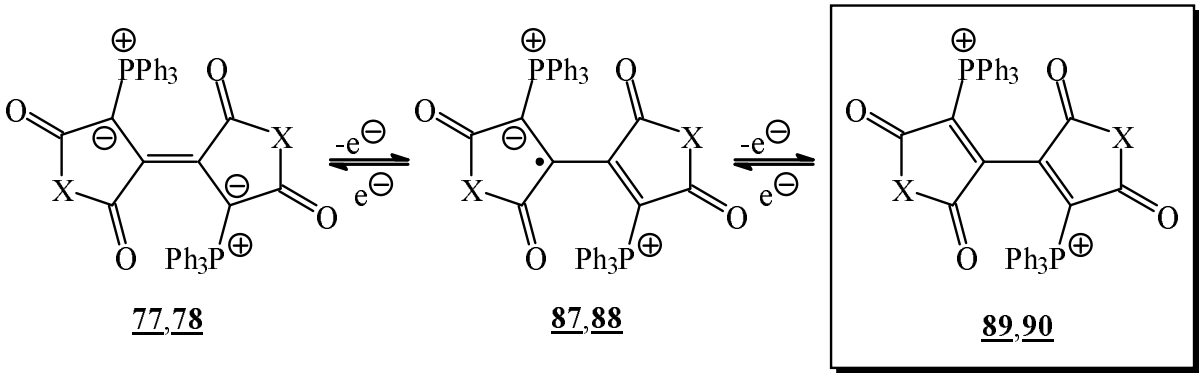
^{13}-N-tm **77** O

I ^{13}-N - t i i i t t m t i h i i i - t i h N - t i h t h i ht t hi , i i i - i ti $_{2h}$- mm t i i t h Z- i ti $_{2v}$- mm t i i i h h t Ph h h i ^{13}-N - i tt, i i t t $^{n}J_{C-P}$ = ,2, , i t i h [124,125] i i im i i - ti h i h i t im ^{13}-N - t m i **77** **78** m i i h h h i i i i ^{31}P-N - t i i i i 2 **77** **78** m, ti hi i α- - i h h h i - t t m t[126] i ht I ^{1}-N - t i h i i h i i i h h h i i ti i Ph imi - i Wi it h t t i i i i i i N- Ph m imi **78** i mit i h h hi i i t P t mi h i i t I N - t i h t t h i i i i - ht

i t mm t i h t h i i i t m i t i i - i t t ti I h t h i i t i t i Oxi ti t t i mitt t t t ti i i 2 - mmt

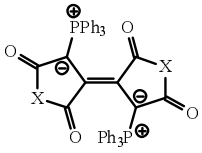


77 78



77,**78** **87**,**88** **89**,**90**

mit X = O, NPh



77,**78**

V	$E^{I}_{1/2}$ [V]$^{1)}$	$E^{II}_{1/2}$ [V]$^{1)}$