

SUPPORTING INFORMATION

Title: Kinetics of the Reaction of Flavylium Ions with π -Nucleophiles

Author(s): Claudia Fichtner, Grigoriy Remennikov, Herbert Mayr*

Ref. No.: O01281

Kinetics of the Reactions of Flavylium Ions with π -Nucleophiles

Claudia Fichtner, Grigoriy Remennikov, and Herbert Mayr*

Eur. J. Org. Chem.

– Supporting Information –

(to be published electronically)

Table S1. Rate constants of the individual kinetic measurements (at $\lambda = 410$ nm, in CH_2Cl_2) of combinations of the flavylum salts **1a-X** with nucleophiles.

$T/^\circ\text{C}$	X	[1a-X]/mol L ⁻¹	[Nuc]/mol L ⁻¹	conv./%	$k_2/\text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1}$
<i>Nuc</i> = (2-methylallyl)trimethylsilane (4)					
19.8	BF ₄	6.33×10^{-5}	6.94×10^{-4}	40	5.03
9.9	BF ₄	8.41×10^{-5}	2.37×10^{-3}	38	3.16
0.0	BF ₄	8.39×10^{-5}	2.30×10^{-3}	40	2.04
-10.1	BF ₄	8.26×10^{-5}	2.48×10^{-3}	37	1.15
-10.5	OTf	6.83×10^{-5}	6.84×10^{-3}	37	9.81×10^{-1}
-20.0	BF ₄	8.44×10^{-5}	2.74×10^{-3}	43	7.88×10^{-1}
-29.9	BF ₄	9.34×10^{-5}	2.88×10^{-3}	39	3.34×10^{-1}
-30.2	OTf	5.97×10^{-5}	5.97×10^{-3}	35	3.33×10^{-1}
<i>Nuc</i> = 1-(trimethylsiloxy)cyclohexene (5)					
-30.0	BF ₄	8.78×10^{-5}	2.10×10^{-3}	60	7.59
-30.7	OTf	8.91×10^{-5}	2.97×10^{-3}	62	5.41
-40.2	BF ₄	7.56×10^{-5}	2.18×10^{-3}	62	3.96
-40.4	BF ₄	9.32×10^{-5}	1.34×10^{-3}	62	3.42
-41.2	OTf	6.02×10^{-5}	3.77×10^{-3}	62	3.97
-50.0	BF ₄	8.91×10^{-5}	1.96×10^{-3}	53	2.26
-59.8	BF ₄	9.57×10^{-5}	2.93×10^{-3}	62	9.32×10^{-1}
-59.9	BF ₄	8.27×10^{-5}	2.12×10^{-3}	62	8.69×10^{-1}
-69.9	BF ₄	1.03×10^{-4}	3.17×10^{-3}	61	5.03×10^{-1}
<i>Nuc</i> = 1-phenyl-1-(trimethylsiloxy)ethene (6)					
-30.1	BF ₄	8.48×10^{-5}	1.61×10^{-3}	53	5.04×10^1
-40.0	BF ₄	9.33×10^{-5}	1.88×10^{-3}	68	2.81×10^1
-40.2	OTf	9.33×10^{-5}	3.11×10^{-3}	68	2.26×10^1
-50.0	BF ₄	8.57×10^{-5}	2.19×10^{-3}	72	1.42×10^1
-59.9	BF ₄	7.94×10^{-5}	1.70×10^{-3}	37	6.37
-60.8	OTf	6.65×10^{-5}	6.66×10^{-3}	37	5.86
-69.8	BF ₄	8.51×10^{-5}	2.58×10^{-3}	52	3.09
<i>Nuc</i> = tributylstannane (3)					
-20.1	BF ₄	6.90×10^{-5}	7.88×10^{-4}	76	2.86×10^2
-21.2	OTf	1.10×10^{-5}	1.53×10^{-3}	77	3.01×10^2
-30.1	BF ₄	6.59×10^{-5}	9.37×10^{-4}	60	1.74×10^2
-39.9	BF ₄	7.11×10^{-5}	7.10×10^{-4}	72	7.89×10^1
-40.0	BF ₄	5.56×10^{-5}	8.47×10^{-4}	81	8.89×10^1
-42.1	OTf	6.01×10^{-5}	3.77×10^{-3}	71	8.55×10^1
-50.3	BF ₄	6.51×10^{-5}	1.13×10^{-3}	71	4.49×10^1
-59.4	BF ₄	6.08×10^{-5}	1.19×10^{-3}	69	2.25×10^1

Table S2. Rate constants of the individual kinetic measurements (at $\lambda = 470$ nm, in CH_2Cl_2) of combinations of the 4'-methoxyflavylium salts **1b-X** with nucleophiles.

$T/^\circ\text{C}$	X	[1b-X]/mol L ⁻¹	[Nu]/mol L ⁻¹	conv./%	$k_2/\text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1}$
<i>Nuc</i> = (2-methylallyl)trimethylsilane (4)					
19.8	BF ₄	5.73×10^{-5}	7.67×10^{-3}	48	2.91×10^{-1}
19.9	BF ₄	6.73×10^{-5}	3.50×10^{-3}	58	2.65×10^{-1}
20.0	BF ₄	6.52×10^{-5}	4.24×10^{-3}	51	3.21×10^{-1}
20.0	BF ₄	7.31×10^{-5}	1.69×10^{-3}	33	3.02×10^{-1}
19.9	BF ₄	4.28×10^{-5}	4.30×10^{-3}	42	2.41×10^{-1}
20.0	BF ₄	5.69×10^{-5}	3.57×10^{-3}	37	2.60×10^{-1}
20.1	BF ₄	5.51×10^{-5}	4.40×10^{-3}	35	2.42×10^{-1}
20.1	BF ₄	3.02×10^{-5}	7.23×10^{-3}	28	2.76×10^{-1}
20.0	BF ₄	7.86×10^{-5}	1.74×10^{-3}	32	3.09×10^{-1}
20.0	OTf	6.07×10^{-5}	6.03×10^{-3}	91	2.01×10^{-1}
19.9	OTf	8.18×10^{-5}	5.08×10^{-3}	85	2.00×10^{-1}
20.3	OTf	9.22×10^{-5}	3.27×10^{-3}	70	2.33×10^{-1}
20.2	OTf	1.07×10^{-4}	1.66×10^{-3}	84	2.83×10^{-1}
19.9	OTf	6.35×10^{-5}	5.02×10^{-3}	91	1.98×10^{-1}
20.0	OTf	7.76×10^{-5}	3.71×10^{-3}	92	2.22×10^{-1}
<i>Nuc</i> = 1-(trimethylsiloxy)cyclohexene (5)					
0.0	BF ₄	6.14×10^{-5}	3.82×10^{-3}	41	7.85×10^{-1}
-0.3	OTf	6.69×10^{-5}	3.07×10^{-3}	39	6.44×10^{-1}
-10.1	BF ₄	6.93×10^{-5}	4.61×10^{-3}	40	3.85×10^{-1}
-10.3	OTf	4.77×10^{-5}	6.57×10^{-3}	71	5.01×10^{-1}
-20.0	BF ₄	7.04×10^{-5}	4.68×10^{-3}	49	2.66×10^{-1}
-29.7	BF ₄	6.00×10^{-5}	4.28×10^{-3}	52	1.37×10^{-1}
-40.5	BF ₄	4.81×10^{-5}	4.00×10^{-3}	53	7.31×10^{-2}
<i>Nuc</i> = 1-phenyl-1-(trimethylsiloxy)ethene (6)					
-10.2	BF ₄	7.62×10^{-5}	2.14×10^{-3}	64	4.03
-10.3	OTf	6.44×10^{-5}	5.12×10^{-3}	65	3.53
-20.0	BF ₄	6.21×10^{-5}	1.86×10^{-3}	62	2.30
-30.0	BF ₄	6.08×10^{-5}	1.94×10^{-3}	70	1.11
-30.3	OTf	5.31×10^{-5}	7.32×10^{-3}	70	9.64×10^{-1}
-39.8	BF ₄	6.51×10^{-5}	2.54×10^{-3}	69	5.13×10^{-1}
-50.1	BF ₄	8.15×10^{-5}	2.47×10^{-3}	68	2.50×10^{-1}
<i>Nuc</i> = tributylstannane (3)					
-0.3	BF ₄	6.98×10^{-5}	1.10×10^{-3}	67	8.80×10^1
-10.1	BF ₄	6.56×10^{-5}	1.32×10^{-3}	78	4.68×10^1
-19.9	BF ₄	6.36×10^{-5}	1.49×10^{-3}	81	2.46×10^1
-21.7	OTf	6.57×10^{-5}	3.02×10^{-3}	79	2.17×10^1
-29.7	OTf	4.62×10^{-5}	6.38×10^{-3}	82	1.23×10^1
-30.1	BF ₄	6.90×10^{-5}	1.98×10^{-3}	81	1.30×10^1
-39.0	BF ₄	5.88×10^{-5}	1.90×10^{-3}	70	6.84