

**Dithienothiazine – Synthese, Struktur und  
elektronische Eigenschaften einer neuen Klasse an  
elektronenreichen Heterocyclen**

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades  
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät  
der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

vorgelegt von

**Catherine Dostert**  
aus Bergisch Gladbach

Düsseldorf, April 2013



aus dem Institut für Organische Chemie und Makromolekulare Chemie  
der Heinrich-Heine Universität Düsseldorf

Gedruckt mit der Genehmigung der  
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der  
Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

Referent: Prof. Dr. Thomas J. J. Müller  
Korreferent: Prof. Dr. Manfred Braun

Tag der mündlichen Prüfung: 11.06.2013



Meinen Eltern gewidmet



Die hier vorgelegte Arbeit habe ich eigenständig und ohne unerlaubte Hilfe angefertigt. Die Dissertation wurde in der vorgelegten oder in ähnlicher Form noch bei keiner anderen Institution eingereicht. Ich habe bisher keine erfolglosen Promotionsversuche unternommen.

Düsseldorf, den 08.04.2013

(Catherine Dostert)

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von November 2009 bis März 2013 am Institut für Organische Chemie und Makromolekulare Chemie der Heinrich-Heine-Universität, Düsseldorf unter der Leitung von Prof. Dr. T. J. J. Müller angefertigt.



## Danksagung

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. Thomas J. J. Müller für die herausfordernde und interessante Aufgabenstellung sowie die ausgezeichnete Betreuung.

Sämtlichen Mitgliedern des Arbeitskreises danke ich für zahlreiche Denkanstöße, fachliche Unterstützung und ein freundliches Arbeitsklima, welches den Laboralltag erhellt hat. In besonderem Maße möchte ich meiner Laborkollegin Dr. Sarah Bay für fachlichen Rat, Ermunterung, zahlreiche Gespräche zu verschiedensten Themen und eine wunderbare Atmosphäre im Labor während meiner gesamten Promotion danken.

Bei meinen Bachelor- und Vertiefungsstudenten Claudia Wanstrath, Markus Braun, Alexander Grafe und Daniel Czajkowski möchte ich mich für ihr Engagement und die gute Zusammenarbeit bedanken.

Für die aufmerksame Durchsicht und Korrektur dieser Arbeit möchte ich Dr. Sarah Bay, Jonas Deuscher, Janis Dohe, Hildegard und Melanie Dostert sowie Lucilla Levi danken.

Für die Aufnahme der NMR-Spektren danke ich Peter Behm, Beate Rau und ganz besonders Maria Breuer, welche meine Sonderwünsche in Bezug auf Messtemperatur und Licht- oder Oxidationsempfindlichkeit immer sehr kooperativ berücksichtigt hat. Mein Dank gilt auch den Mitarbeitern der Massenspektroskopischen Abteilung Ralf Bürgel und Dr. Peter Tommes. Für die Aufnahme der IR- und UV-Spektren möchte ich mich bei Dagmar Koschel bedanken. Für die Durchführung der Elementaranalyse danke ich Gaby Zerta. Bei Prof. Dr. Walter Frank bedanke ich mich für die Aufnahme der Kristallstrukturdaten. Für seine Hilfe bei der Optimierung der Geometrie der angeregten Zustände danke ich Nikolai Elfers. Bei Herrn Dr. Bernhard Mayer bedanke ich mich ebenfalls für die Hilfe bei ausgewählten quantenchemischen Berechnungen.

Mein ganz besonderer Dank geht an meine Eltern Günter und Hildegard Dostert, die mir mein Studium finanziell ermöglicht haben, immer unerschütterlich an mich glauben und mich bei allem unterstützen. Meinem Bruder Sven Dostert möchte ich ebenfalls für seinen Zuspruch und seinen Glauben an mich danken. Meiner Schwester und Mitbewohnerin Melanie Dostert danke ich für ihr offenes Ohr nach langen Labortagen, ihre Aufmunterung und ihre Fähigkeit mir vor Augen zu führen, dass in meinen Augen große Probleme oftmals bei genauer Betrachtung viel kleiner wirken. Meinem Freund Jonas Deuscher danke ich für seine unnachahmliche Geduld, sein grenzenloses Verständnis und viele schöne Momente weit abseits der Chemie.



**Teile dieser Arbeit wurden bereits publiziert bzw. zur Publikation eingereicht oder in Form von Vorträgen oder Postern auf Fachtagungen präsentiert.**

**Publikationen:**

“4*H*-Dithieno[2,3-*b*:3',2'-*e*][1,4]thiazines – Synthesis and Electronic Properties of a Novel Class of Electron Rich Redox Systems”, C. Dostert, C. Wanstrath, W. Frank, T. J. J. Müller, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 7271-7273.

“2,6-Difunctionalized dithienothiazines”, C. Dostert, D. Czajkowski, T. J. J. Müller, Manuskript in Vorbereitung.

“Synthesis, Structure and electronic properties of 2,6-di(hetero)aryl-substituted dithienothiazines”, C. Dostert, T. J. J. Müller, Manuskript in Vorbereitung.

**Vortrag auf der Fachtagung 11th Ferrocene Colloquium 2013:**

„Dithienothiazines – Synthesis, structure and electronic properties of a new class of hole transporting materials”, 11th Ferrocene Colloquium 2013, 06.-08.02.2013, Hannover.

**Posterpräsentationen:**

“Dithienothiazines – synthesis, structure and electronic properties of a new class of hole transporting materials”, DFT and beyond, hands-on tutorial workshop 2011, 12.-21.07.2011, Berlin.

“Synthesis and electronic properties of dithienothiazines and their aryl-substituted derivatives”, 20. Vortragstagung der Liebig-Vereinigung für Organische Chemie (Orchem 2012), 24.-26.09.2012, Weimar.



# Inhaltsverzeichnis

|   |            |
|---|------------|
| <b>Abkürzungsverzeichnis</b> .....  | <b>3</b>   |
| <b>1 Zusammenfassung und Summary</b> .....  | <b>5</b>   |
| <b>1.1 Zusammenfassung</b> .....  | <b>5</b>   |
| <b>1.2 Summary</b> .....  | <b>11</b>  |
| <b>2 Einleitung und Aufgabenstellung</b> .....  | <b>17</b>  |
| <b>3 Allgemeiner Teil</b> .....   | <b>26</b>  |
| <b>3.1 Anwendung von organischen Halbleitern in Feldeffekttransistoren</b> .....  | <b>26</b>  |
| <b>3.2 Methoden</b> .....   | <b>36</b>  |
| 3.2.1 Cyclovoltammetrie .....   | 36         |
| 3.2.2 Quantitative Beschreibungsmöglichkeiten von Struktur-/Reaktivitäts-<br>Beziehungen .....                              | 41         |
| <b>3.3 N-substituierte Dithienothiazine</b> .....   | <b>49</b>  |
| 3.3.1 Literaturübersicht.....   | 49         |
| 3.3.1.1 <i>Buchwald-Hartwig</i> -Aminierung .....   | 49         |
| 3.3.1.2 Anwendung der <i>Buchwald-Hartwig</i> -Aminierung im Cyclisierungs-<br>schritt stickstoffhaltiger Heterocyclen..... | 58         |
| 3.3.2 Synthese <i>N</i> -substituierter Dithienothiazine.....   | 63         |
| 3.3.3 Struktur <i>N</i> -substituierter Dithienothiazine .....  | 67         |
| 3.3.4 Elektronische Eigenschaften <i>N</i> -substituierter Dithienothiazine .....   | 78         |
| 3.3.5 Fazit zu den <i>N</i> -substituierten Dithienothiazinen .....   | 87         |
| <b>3.4 2,(6)-(Di)funktionalisierte Dithienothiazine</b> .....   | <b>88</b>  |
| 3.4.1 Literaturübersicht zu Halogenierung von Thiophenen .....  | 88         |
| 3.4.2 Synthese 2,(6)-(di)funktionalisierter Dithienothiazine .....  | 95         |
| 3.4.3 Struktur 2,(6)-(di)funktionalisierter Dithienothiazine .....  | 98         |
| 3.4.4 Elektronische Eigenschaften 2,(6)-(di)funktionalisierter Dithienothiazine.....  | 103        |
| 3.4.5 Fazit zu den 2,(6)-(di)funktionalisierten Dithienothiazinen .....   | 108        |
| <b>3.5 2-Mono- und 2,6-di(hetero)arylsubstituierte Dithienothiazine</b> .....   | <b>109</b> |
| 3.5.1 Literaturübersicht zur <i>Negishi</i> -Kupplung .....   | 109        |
| 3.5.2 Synthese 2-mono- und 2,6-di(hetero)arylsubstituierter Dithienothiazine.....   | 119        |
| 3.5.3 Struktur 2-mono- und 2,6-di(hetero)arylsubstituierter Dithienothiazine .....  | 122        |
| 3.5.4 Elektronische Eigenschaften 2-mono- und 2,6-di(hetero)arylsubstituierter<br>Dithienothiazine .....                    | 130        |

|   |            |
|---|------------|
| 3.5.5 Fazit zu den 2-mono- und 2,6-di(hetero)arylsubstituierten Dithienothiazinen   | 142        |
| <b>4 Ausblick</b> .....   | <b>143</b> |
| <b>5 Experimenteller Teil</b> .....   | <b>145</b> |
| <b>5.1 Angaben zur Analytik</b> .....   | <b>145</b> |
| <b>5.2 Synthese von Edukten und Referenzproben</b> .....  | <b>147</b> |
| <b>5.3 Synthese N-substituierter Dithienothiazine</b> .....   | <b>151</b> |
| <b>5.4 Synthese 2(,6)-(di)funktionalisierter Dithienothiazine</b> .....   | <b>172</b> |
| <b>5.5 Synthese von 2,6-di(hetero)arylsubstituierten Dithienothiazinen</b> .....  | <b>183</b> |
| <b>5.6 Synthese von 2-(hetero)arylsubstituierten Dithienothiazinen</b> .....  | <b>195</b> |
| <b>5.7 Synthese von 10-Hexyl-3,7-bis(4-(4-hexylphenyl)-4H-dithieno</b><br><b>[2,3-b:3',2'-e][1,4]thiazin-2-yl)-10H-phenothiazin</b> ..... | <b>199</b> |
| <b>6 Kristallstrukturdaten</b> .....  | <b>201</b> |
| <b>7 Molekülverzeichnis</b> .....   | <b>203</b> |
| <b>8 Literaturverzeichnis</b> .....   | <b>207</b> |

**Abkürzungsverzeichnis**

|                |  |
|----------------|--|
| [ ]            | katalytische Mengen  |
| Äq.            | Äquivalente  |
| Ar             | Aryl   |
| ATR            | attenuated total reflection (abgeschwächte Totalreflexion)   |
| B3LYP          | Becke drei Parameter Hybridfunktional, Korrelationsfunktional von <i>Lee</i> , <i>Yang</i> und <i>Parr</i> |
| ber.           | berechnet  |
| BHT            | Butylhydroxytoluol   |
| BINAP          | (2,2'-Bis(diphenylphosphino)-1,1'-binaphthyl   |
| Bn             | Benzyl   |
| Bu             | Butyl  |
| <i>n</i> -BuLi | <i>n</i> -Butyllithium   |
| Cy             | Cyclohexyl   |
| dba            | Dibenzylidenaceton   |
| DEPT           | distorsionsless enhancement by polarization transfer   |
| DFT            | Dichtefunktionaltheorie  |
| DIBAL-H        | Diisobutylaluminiumhydrid  |
| DMA            | Dimethylacetamid   |
| DME            | 1,2-Dimethoxyethan   |
| DMF            | <i>N,N</i> -Dimethylformamid   |
| DMPU           | Dimethylpropylenharnstoff  |
| DMSO           | Dimethylsulfoxid   |
| dppf           | Diphenylphosphinoferrocen  |
| d. Th.         | der Theorie  |
| EA             | Elementaranalyse   |
| EI             | Elektronenstoßionisation   |
| EM             | Emission   |
| FT             | Fourier Transform  |
| gef.           | gefunden   |
| HOMO           | highest occupied molecular orbital (höchstes besetztes Molekülorbital)                                     |

## Abkürzungsverzeichnis

---

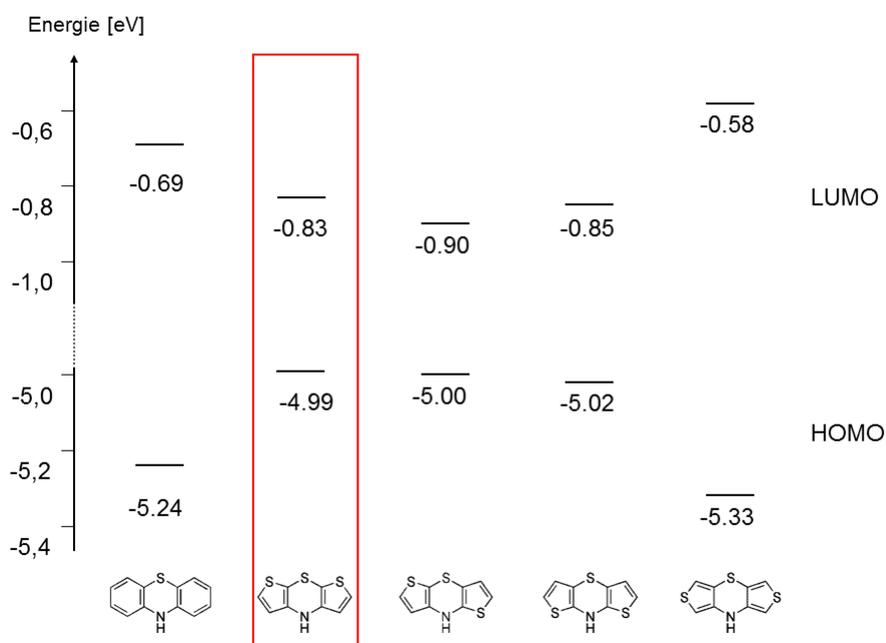
|        |  |
|--------|--|
| HR     | high resolution (hochaufgelöst)  |
| IR     | Infrarot   |
| $^nJ$  | Kopplungskonstante über n Bindungen  |
| L      | Ligand   |
| LDA    | Lithiumdiisopropylamid   |
| LiHMDS | Lithiumhexamethyldisilazan   |
| LM     | Lösemittel   |
| LUMO   | lowest unoccupied molecular orbital (niedrigstes unbesetztes Molekülorbital) |
| Me     | Methyl   |
| MALDI  | matrix-assisted laser desorption/ionization                                  |
| MS     | Massenspektrometrie  |
| Mult.  | Multiplicität  |
| NBS    | <i>N</i> -Bromsuccinimid   |
| NMP    | <i>N</i> -Methyl-2-pyrrolidon  |
| NMR    | nuclear magnetic resonance (Kernspinresonanz)                                |
| Ph     | Phenyl   |
| Pr     | Propyl   |
| ORTEP  | oakridge thermal ellipsoid plot  |
| R      | Rest   |
| $R_f$  | Retentionsfaktor   |
| RT     | Raumtemperatur   |
| sh     | shoulder (Schulter)  |
| Smp    | Schmelzpunkt   |
| TD     | time-dependent (zeitabhängig)  |
| Tert   | tertiär  |
| THF    | Tetrahydrofuran  |
| TMEDA  | Tetramethylethyldiamin   |
| TOF    | time of flight (Flugzeit)  |
| Tol    | Tolyl  |
| UV     | ultraviolett   |
| Vis    | visible (sichtbar)   |

# 1 Zusammenfassung und Summary

## 1.1 Zusammenfassung

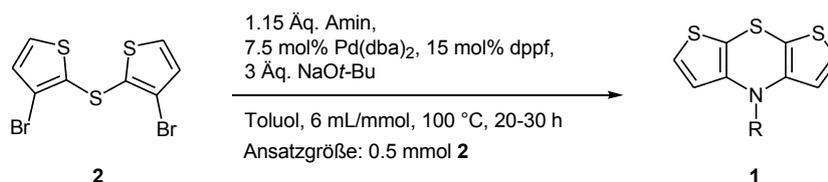
Phenothiazine stellen eine reizvolle Stoffklasse für die Entwicklung funktionaler Moleküle in den Materialwissenschaften dar, weil sie außergewöhnliche elektronische Eigenschaften besitzen, zu denen ihr niedriges erstes Oxidationspotential zählt. Der Gedanke die Elektronendichte dieses Systems zu erhöhen, führte zu Dithienothiazinen als noch elektronenreicheren Systemen.

Im Rahmen dieser Arbeit konnte aus vier verschiedenen Dithienothiazinen anhand von DFT-Rechnungen zunächst das elektronenreichste Konstitutionsisomer identifiziert werden (Abb. 1.1). Aufgrund der höchsten Energie für sein HOMO handelt es sich um das Isomer, bei dem alle drei Schwefelatome *syn* zueinander stehen.



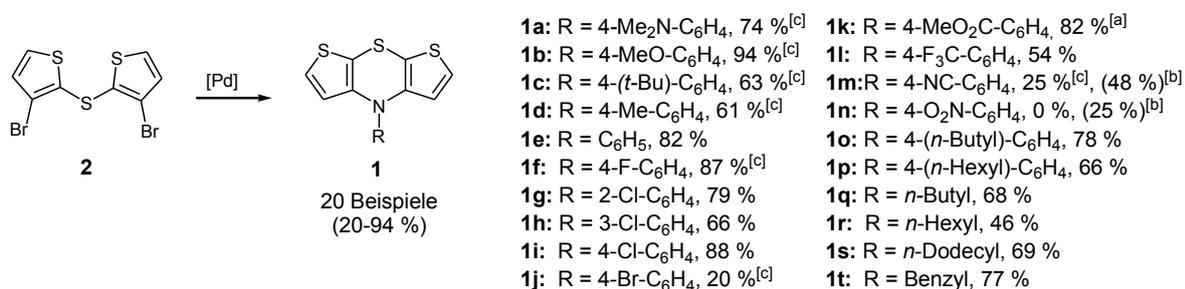
**Abb. 1.1:** Berechnete Energien der Grenzorbitale von Phenothiazin und von vier Konstitutionsisomeren von Dithienothiazin. Rechnungen wurden mit dem Programmpaket gaussian 03<sup>1</sup> unter Verwendung des B3LYP-Funktional<sup>2</sup> und 6-311G\* als Basissatz<sup>3</sup> durchgeführt.

Nach der Identifizierung des elektronenreichsten Konstitutionsisomers konnte ein zuverlässiger Zugang zu dieser nahezu unerforschten Stoffklasse mittels einer Folge aus inter- und intramolekularer *Buchwald-Hartwig*-Aminierung etabliert werden (Schema 1.1).



**Schema 1.1:** Optimierte Bedingungen der Dithienothiazin-Synthese.

Mit diesen Bedingungen war durch Variation der Aminkomponente eine Vielzahl an *N*-substituierten Dithienothiazinen zugänglich (Schema 1.2). In nur zwei Fällen (Verbindung **1m** und **1n**) war eine Anpassung der Reaktionsbedingungen nötig, welche in der Verwendung einer anderen Base oder im Ersatz des konventionellen Erhitzens durch dielektrisches Heizen bestand.



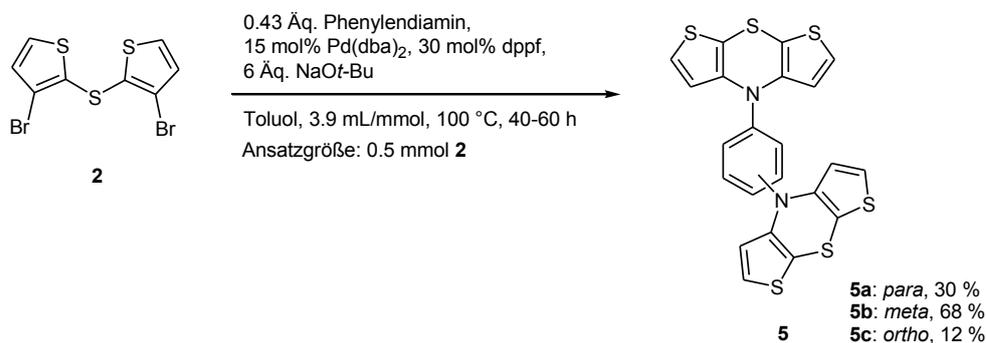
[a] Anstelle von NaOt-Bu wurden 3 Äq. Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> als Base verwendet.

[b] Das Experiment wurde 2 h lang unter dielektrischem Heizen bei 160 °C durchgeführt.

[c] Die Verbindung wurde von der Bachelor-Studentin Claudia Wanstrath unter meiner Anleitung hergestellt.

**Schema 1.2:** Synthese *N*-substituierter Dithienothiazine.

Abgesehen von einfachen Aminen ließen sich auch Diamine über eine vierfache *Buchwald-Hartwig*-Aminierung erfolgreich zu Dithienothiazin-Dimeren umsetzen, wozu nur eine leichte Anpassung der Reaktionsbedingungen notwendig war (Schema 1.3).



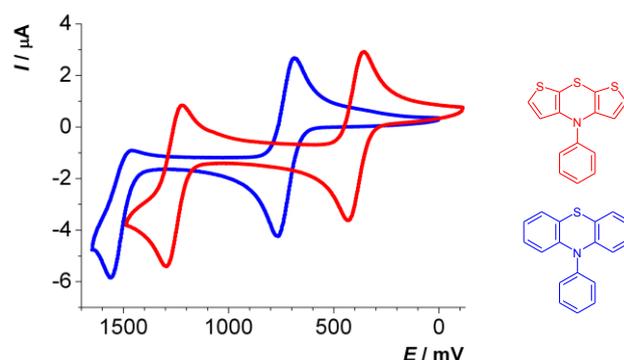
Verbindungen wurden von der Bachelor-Studentin Claudia Wanstrath unter meiner Anleitung hergestellt.

**Schema 1.3:** Versuchsbedingungen der Synthese von Dithienothiazin-Dimeren.

Durch Untersuchungen der Struktur und der elektronischen Eigenschaften konnte ein umfassendes Bild dieser neuen Stoffklasse gewonnen werden. Anhand der

Kristallstrukturdaten von Verbindungen **1e** und **1m** wurde herausgefunden, dass Dithienothiazine eine durch den mittleren Thiazinring gefaltete Struktur besitzen. Dieses Ergebnis ließ sich durch Geometrieoptimierung auf DFT-Niveau reproduzieren.

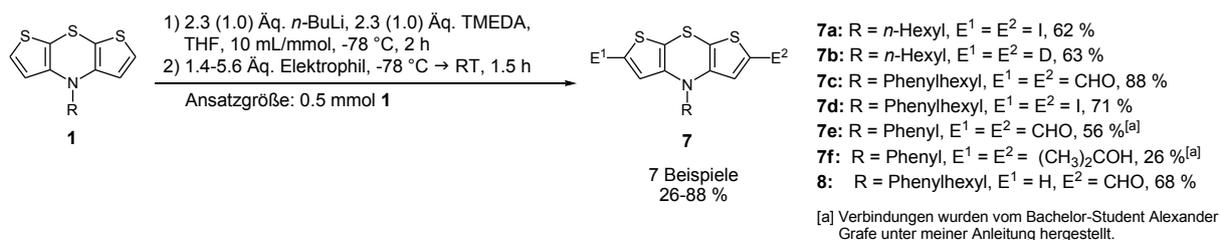
Eine Optimierung der Geometrie des Radikalkations lieferte den Hinweis auf eine Planarisierung der Struktur durch Oxidation zum Radikalkation. Die Untersuchung der Absorptionseigenschaften der *N*-substituierten Dithienothiazine **1** zeigte, dass die gelbgefärbten Verbindungen eine intensitätsstarke Bande bei einer Wellenlänge von 250 nm aufweisen und eine weitere intensitätsschwächere Absorptionsbande bei ungefähr 320 nm besitzen. Darüber hinaus zeichnen sich *N*-substituierte Dithienothiazine **1** durch das Fehlen von detektierbarer Fluoreszenz aus. Die Untersuchung der elektrochemischen Eigenschaften ergab, dass *N*-substituierte Dithienothiazine sich leicht oxidieren lassen und in fast allen Fällen zwei reversible Oxidationssignale mit *Nernst*schem Verhalten zeigen. Die Oxidationspotentiale von *para*-substituierten *N*-Aryldithienothiazinen sind durch Variation des Substituenten innerhalb eines Fensters von 300-600 mV beliebig einstellbar. Ein Vergleich der Oxidationspotentiale von *N*-Phenylphenothiazin und *N*-Phenyldithienothiazin zeigte, dass das erste Oxidationspotential des Dithienothiazins um mehr als 300 mV kathodisch gegenüber dem Signal des analogen Phenothiazins verschoben ist (Abb. 1.2).



**Abb. 1.2:** Cyclovoltammogramme von Verbindung **1e** (rot) und Verbindung **6** (blau) im Vergleich ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , RT, 0.1 M [*n*-Bu<sub>4</sub>N][PF<sub>6</sub>],  $\nu = 100$  mV/s, Pt-Arbeits-, Ag/AgCl-Referenz- und Pt-Gegenelektrode).

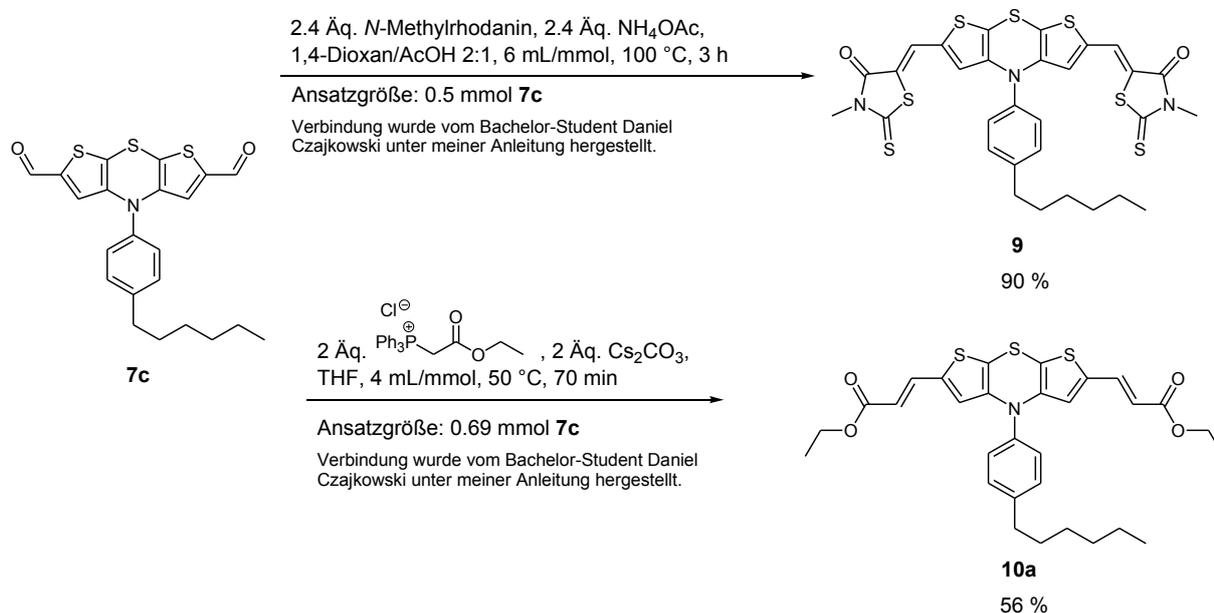
Darüber hinaus konnte gezeigt werden, dass Dithienothiazine sich mit *n*-BuLi selektiv in  $\alpha$ -Position deprotonieren lassen. Durch anschließende Abfangreaktionen mit verschiedenen Elektrophilen ließen sich 2,6-difunktionalisierte Dithienothiazine in moderaten bis guten Ausbeuten synthetisieren (Schema 1.4). Eine Anpassung der Stöchiometrie ermöglichte den Zugang zur unsymmetrisch substituierten Verbindung **8** mit der gleichen Methode in guter Ausbeute (Schema 1.4).

# 1 Zusammenfassung und Summary



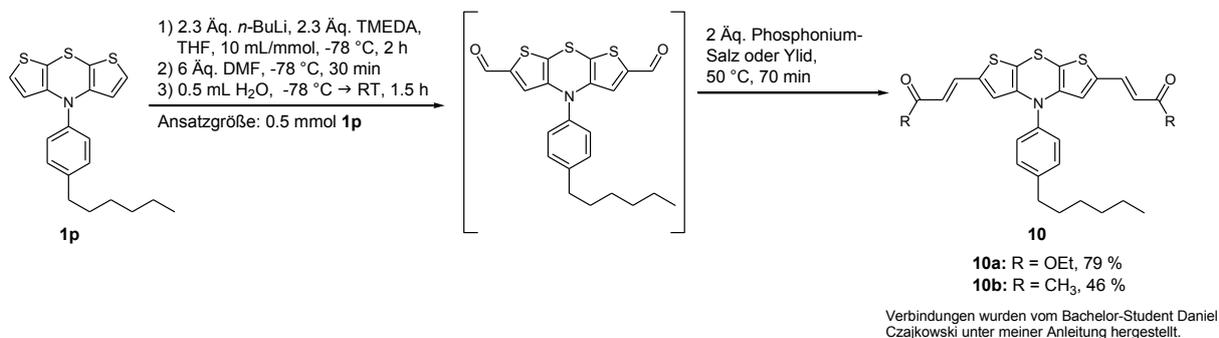
**Schema 1.4:** Synthese von 2-mono- und 2,6-difunktionalisierten Dithienothiazinen.

Zur Demonstration der synthetischen Bedeutung von Verbindungen mit Aldehydfunktionalitäten konnte Verbindung **7c** sowohl in einer *Knoevenagel*-Kondensation als auch in einer *Wittig*-Reaktion erfolgreich weiter umgesetzt werden (Schema 1.5).



**Schema 1.5:** Umsetzung des Dialdehyds **7c** in einer *Knoevenagel*-Kondensation und einer *Wittig*-Reaktion.

Nach der erfolgreichen Umsetzung des Dialdehyds **7c** in einer *Wittig*-Reaktion, konnte an diesen Ergebnissen anknüpfend eine Ein-Topf-Reaktion aus Formylierung und anschließender *Wittig*-Reaktion entwickelt werden (Schema 1.6).



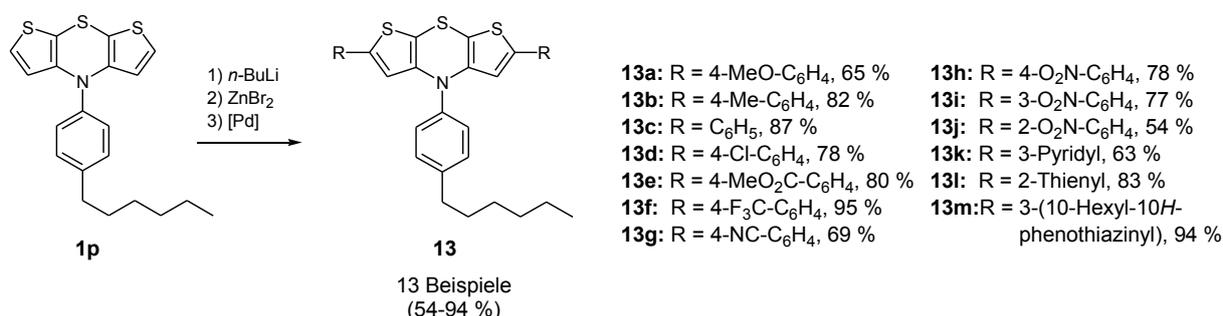
**Schema 1.6:** Synthese von Verbindungen **10a** und **10b** in einer Ein-Topf-Reaktion.

Durch die Untersuchung der funktionalisierten Verbindungen mittels Absorptions- und Emissionsspektroskopie sowie anhand von Cyclovoltammetrie konnte der Einfluss von elektronenziehenden Substituenten auf die elektronischen Eigenschaften der Dithienothiazine ermittelt werden. So bewirkte eine Vergrößerung des  $\pi$ -Systems um eine oder zwei Carbonylfunktionalitäten oder zwei *Michael*-Systeme eine Intensivierung des Farbeindrucks von gelb zu dunkelrot. In der Absorptionsspektroskopie machte sich dies in Form von stark bathochrom verschobenen Absorptionsbanden bemerkbar, welche ihr Maximum im Fall der Substitution mit *N*-Methylrhodanin erreichten, denn die dunkelblau erscheinende Verbindung **9** zeigte ihr langwelligstes Absorptionsmaximum bei einer Wellenlänge von 607 nm und absorbiert somit fast den gesamten Bereich des sichtbaren Lichts.

Auch durch die Einführung von stark elektronenziehenden Substituenten lässt sich in den nicht fluoreszenten Dithienothiazinen keine Fluoreszenz induzieren.

Das Einbringen von elektronenziehenden Substituenten bewirkt die erwartete anodische Verschiebung der Oxidationspotentiale. Der größte Effekt konnte durch die Einführung von zwei Aldehydfunktionalitäten erreicht werden, denn in diesem Fall zeigt sich das erste Oxidationspotential gegenüber der unsubstituierten Verbindung um  $\Delta E_0^{0/+1} = 380$  mV anodisch verschoben.

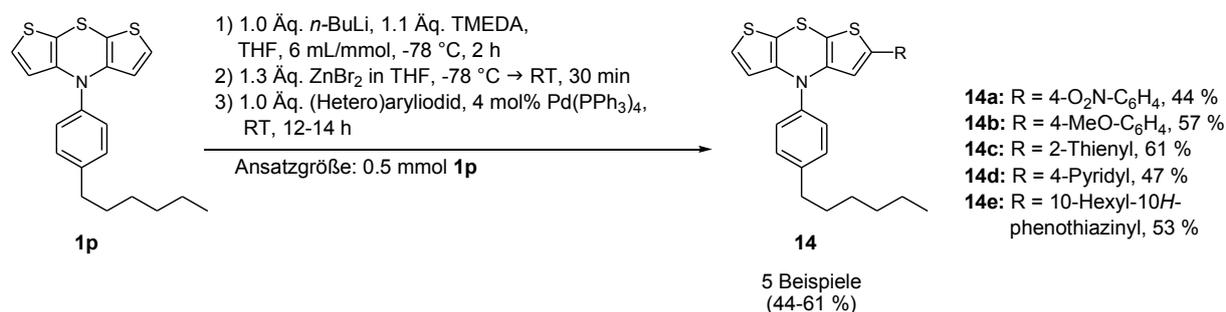
Zusätzlich gelang die Synthese von 2,6-Di(hetero)aryldithienothiazinen **13**, indem Dithienothiazin **1p** zunächst mit *n*-BuLi selektiv in  $\alpha$ -Position deprotoniert und anschließend durch Verwendung von Zinkbromid als Elektrophil zum Zinkorganyl umgesetzt wurde, welches in einem letzten Schritt in einer *Negishi*-Kupplung eingesetzt wurde. Diese Synthesesequenz ließ sich problemlos in einer Ein-Topf-Reaktion realisieren und lieferte 2,6-Di(hetero)aryldithienothiazine **13** in moderaten bis sehr guten Ausbeuten (Schema 1.7).



**Schema 1.7:** Synthese von 2,6-di(hetero)arylsubstituierten Dithienothiazinen.

Neben der Synthese von symmetrisch substituierten Diarylverbindungen ließ sich das gleiche Synthesekonzept zur Synthese unsymmetrisch substituierter Mono(hetero)arylverbindungen **14** nutzen. Anstelle von zwei Äquivalenten *n*-BuLi, Zinkbromid und Aryliodid wurde jeweils nur ein Äquivalent verwendet. Die Reinigung dieser Verbindungen

von Eduktresten und Nebenprodukten war eher schwierig, so dass nur fünf Beispiele mit moderaten Ausbeuten hergestellt wurden (Schema 1.8).



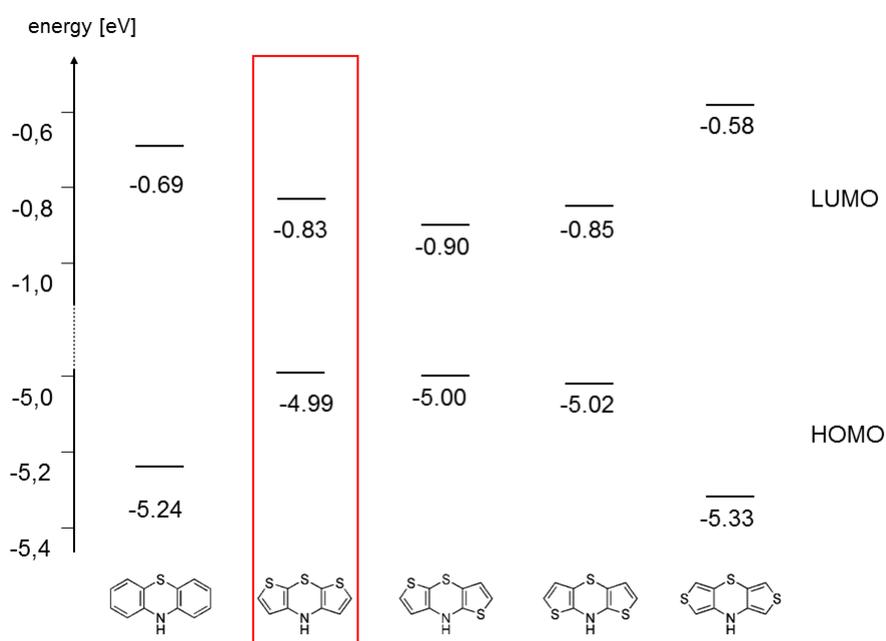
**Schema 1.8:** Synthese von 2-(hetero)arylsubstituierten Dithienothiazinen.

Nach der erfolgreichen Synthese wurden die Eigenschaften dieser neuartigen (di)(hetero)arylsubstituierten Dithienothiazine untersucht, so dass ein umfassendes Bild ihrer elektronischen Eigenschaften erhalten werden konnte. Bei der Untersuchung der Absorptionseigenschaften zeigte sich, dass eine Vergrößerung des  $\pi$ -Systems um ein oder zwei (Hetero)-Arylsubstituenten für eine Intensivierung des Farbeindrucks sorgte. So ließ sich bei den meisten Verbindungen eine intensive Absorptionsbande bei einer Wellenlänge von ungefähr 300 nm erkennen und eine weitere intensitätsschwächere Bande zeigte sich bei einer Wellenlänge von 367-525 nm. Bei einer näheren Untersuchung der Absorptionseigenschaften ergab sich, dass die Farbe der (hetero)arylsubstituierten Dithienothiazine **13** durch Variation des Substituenten zwischen gelb und violett eingestellt werden kann. Bei der Untersuchung der Emissionseigenschaften der (di)(hetero)arylsubstituierten Dithienothiazine ließ sich im Fall einer Arylsubstitution keine Fluoreszenz beobachten. Mit der Einführung heteroaromatischer Substituenten ließ sich hingegen Fluoreszenz in den nicht fluoreszenten Dithienothiazinen induzieren. Die Untersuchung der elektrochemischen Eigenschaften ergab, dass in fast allen Fällen zwei reversible Oxidationen mit *Nernstschem* Verhalten zu erkennen sind. Durch Variation der Substituenten ließ sich das erste Oxidationspotential in einem Fenster zwischen 270 mV und 500 mV frei variieren, während sich das zweite Oxidationspotential zwischen 1000 mV und 1250 mV einstellen ließ.

## 1.2 Summary

Phenothiazines are an attractive class of materials for the development of functional molecules in materials science because of having unique electronic properties, including their low first oxidation potential. The idea of increasing the electron density of this system leads to dithienothiazines as even more electron-rich redox systems.

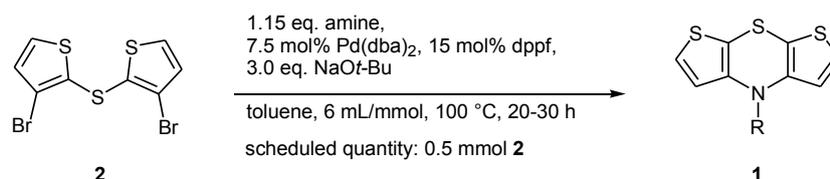
In this work the most electron-rich dithienothiazine could be identified out of four constitutional isomers by DFT calculations of the frontier molecular orbital energies (fig. 1.1). According to these calculations the isomer with all sulfur atoms *syn* to each other possesses the highest energy HOMO.



**Fig. 1.1:** Calculated energies of the frontier molecular orbitals of phenothiazine and of four constitutional isomers of dithienothiazine. Calculations were performed with the program gaussian 03<sup>1</sup> using the B3LYP-functional<sup>2</sup> and 6-311G\* as basis set.<sup>3</sup>

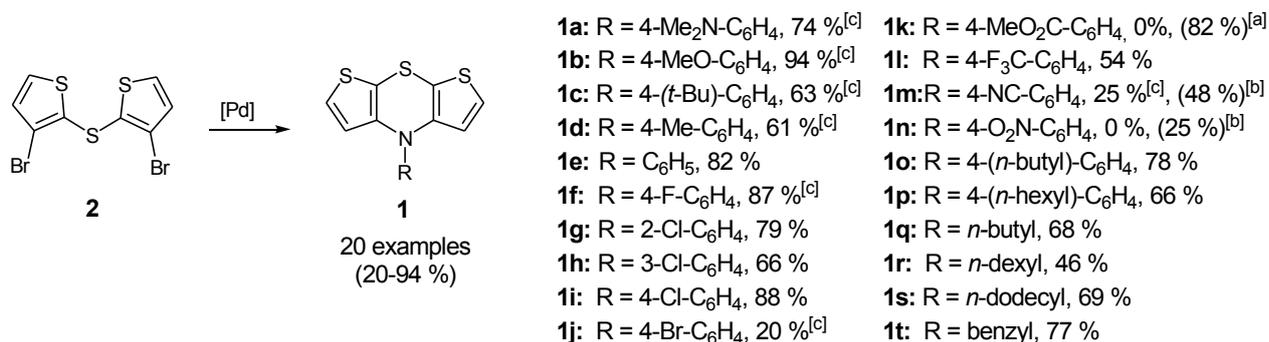
After identification of the most electron-rich constitutional isomer a reliable access to this practically unexplored class of compounds could be established via a sequence of inter- and intramolecular *Buchwald-Hartwig* amination (scheme 1.1).

## 1 Zusammenfassung und Summary



**Scheme 1.1:** Optimized conditions of the dithienothiazine synthesis.

These conditions allowed the synthesis of a multitude of *N*-substituted dithienothiazines through variation of the amine (scheme 1.2). Only in two cases (compounds **1m** and **1n**) a modification of the conditions consisting in a replacement of the base and using dielectric heating instead of conventional heating was necessary to obtain the desired product.



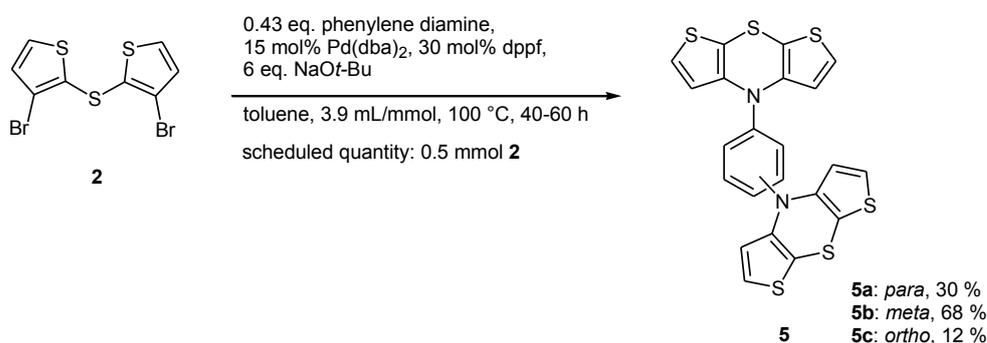
[a] Instead of NaOt-Bu 3 eq. Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> were used as base.

[b] The experiment was performed during 2 h under dielectric heating at 160 °C.

[c] Compounds were synthesized by bachelor student Claudia Wanstrath under my instruction.

**Scheme 1.2:** Synthesis of *N*-substituted dithienothiazines.

Apart from simple amines diamines could also be successfully implemented on a quadruple *Buchwald-Hartwig* amination to dithienothiazine dimers requiring only a slight modification of the reaction conditions (scheme 1.3).

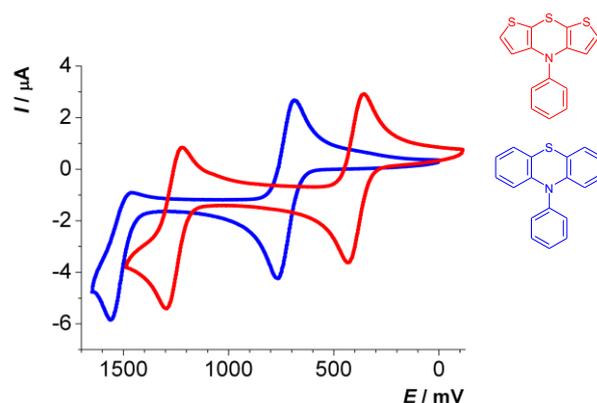


Compounds were synthesized by bachelor student Claudia Wanstrath under my instruction.

**Scheme 1.3:** Reaction conditions of the synthesis of dithienothiazine dimers.

By investigations of the structure and electronic properties a comprehensive characterization of this new class of compounds could be obtained. On the basis of crystal structure data of 12

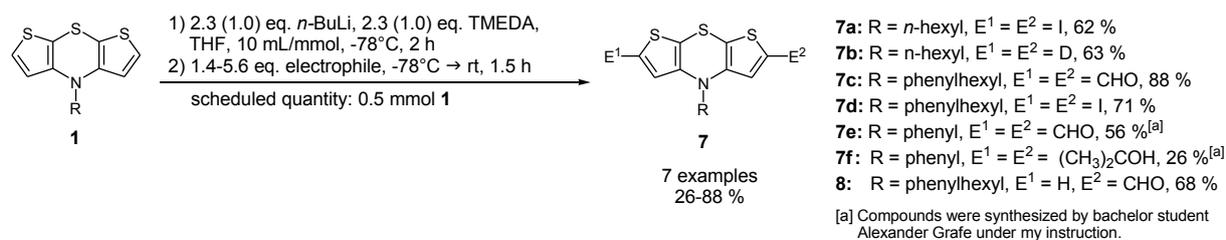
compounds **1e** and **1m** it was found out that dithienothiazines display a butterfly conformation folded through the thiazine ring. This result was reproduced by geometry optimization on the DFT level. An optimization of the geometry of the radical cation provided evidence for a planarization of the structure upon oxidation to the radical cation. The investigation of the absorption properties of the *N*-substituted dithienothiazines **1** showed that the yellow-colored compounds have a strong absorption band at a wavelength of 250 nm and another band with lower extinction coefficient at around 320 nm. Furthermore, *N*-substituted dithienothiazines are characterized by the absence of detectable fluorescence. The investigation of the electrochemical properties showed that *N*-substituted dithienothiazines are easily oxidized and in almost all cases two reversible oxidation signals with *Nernstian* behavior are found. The oxidation potentials of the *para*-substituted *N*-aryl dithienothiazines are within a range of 300–600 mV arbitrarily adjustable by variation of the substituents. A comparison of the oxidation potentials of *N*-phenylphenothiazine and *N*-phenyldithienothiazine showed that the oxidation potentials of the dithienothiazine are more than 300 mV cathodically shifted in comparison with the analogous phenothiazine (fig. 1.2).



**Fig. 1.2:** Cyclic voltammograms of compound **1e** (red) and compound **6** (blue) ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , rt, 0.1 M  $[\text{n-Bu}_4\text{N}][\text{PF}_6]$ ,  $\nu = 100$  mV/s, Pt-working, Ag/AgCl-reference and Pt-counter electrode).

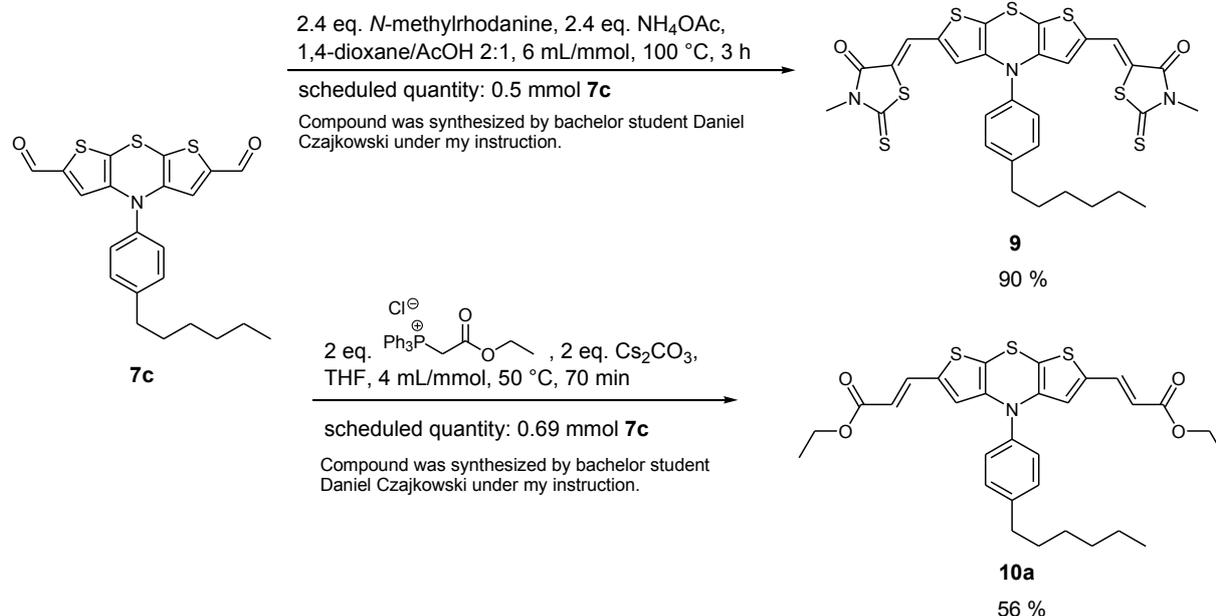
Moreover, it was shown that dithienothiazines can be selectively deprotonated with *n*-BuLi in  $\alpha$ -position. By subsequent trapping with various electrophiles 2,6-difunctionalized dithienothiazines were accessible in moderate to good yield (scheme 1.4). An adjustment of the stoichiometry gave access to the unsymmetrically substituted compound **8** with the same method in good yield (scheme 1.4).

## 1 Zusammenfassung und Summary



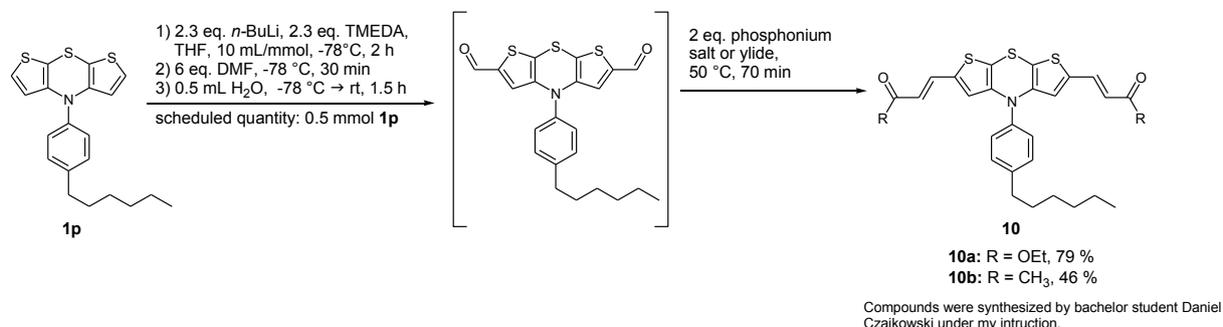
**Scheme 1.4:** Synthesis of 2-mono- and 2,6-difunctionalized dithienothiazines.

To demonstrate the synthetic importance of compounds with aldehyde functionalities compound **7c** could be successfully applied in a *Knoevenagel* condensation as well as in a *Wittig* reaction (scheme 1.5).



**Scheme 1.5:** Transformation of dialdehyde **7c** in a *Knoevenagel* condensation and a *Wittig* reaction.

After successful conversion of dialdehyde **7c** in a *Wittig* reaction, a one-pot reaction from formylation and *Wittig* reaction could be developed (scheme 1.6).



**Scheme 1.6:** Synthesis of compounds **10a** and **10b** in a one-pot fashion.

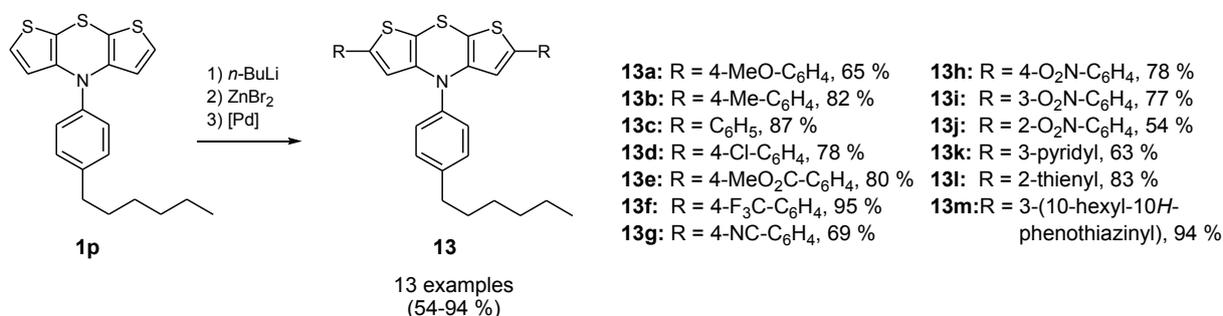
By examination of the functionalized compounds with absorption and emission spectroscopy as well as cyclic voltammetry the influence of electron-withdrawing substituents on the

electronic properties of dithienothiazines could be determined. Thus, an extension of the  $\pi$ -system by one or two carbonyl groups or two *Michael* systems resulted in an increase of the color from yellow to dark red. In absorption spectroscopy, this was reflected by strongly red-shifted absorption bands, which reached their maximum in the case of substitution with *N*-methylrhodanine. The dark blue compound **9** showed its longest-wave length absorption maximum at 607 nm and thus absorbs almost the entire range of visible light.

By substitution with strongly electron withdrawing substituents fluorescence could not be induced in the non-fluorescent dithienothiazines.

The introduction of electron-withdrawing substituents caused the expected anodic shifts of the oxidation potentials. The greatest effect was achieved by the introduction of two aldehyde functionalities. In this case the first oxidation potential was shifted  $\Delta E_0^{0/+1} = 380$  mV anodically in comparison with the unsubstituted compound.

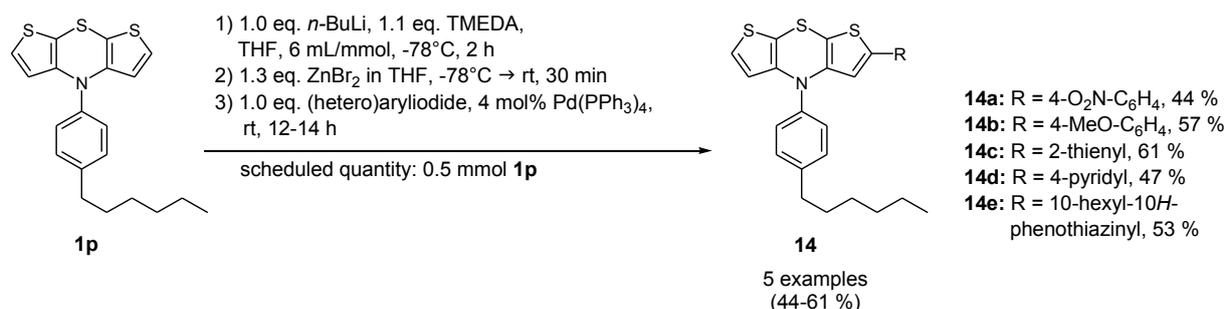
Additionally, the synthesis of 2,6-di(hetero)aryl dithienothiazines **13** was successful. Dithienothiazine **1p** was first selectively deprotonated with *n*-BuLi in  $\alpha$ -position and was subsequently transferred in an organo zinc compound by dual electrophilic trapping with zinc bromide. In a last step the organo zinc compound was used in a *Negishi* cross-coupling. This synthetic sequence could be easily realized in a one-pot fashion and yielded 2,6-di(hetero)aryl dithienothiazines **13** in moderate to very good yield (scheme 1.7).



**Scheme 1.7:** Synthesis of 2,6-di(hetero)arylsubstituted dithienothiazines.

Besides the synthesis of symmetrically substituted diaryl compounds the same synthetic concept could be used for the synthesis of unsymmetrically substituted mono(hetero)aryl dithienothiazines **14**. Instead of two equivalents of *n*-BuLi, zinc bromide and aryl iodide only one equivalent was used. The purification of these compounds from byproducts and rests of starting material was rather difficult, so only five examples were synthesized in moderate yield (scheme 1.8).

## 1 Zusammenfassung und Summary



**Scheme 1.8:** Synthesis of 2-(hetero)arylsubstituted dithienothiazines.

After the successful synthesis the properties of these novel (di)(hetero)aryl substituted dithienothiazines were investigated to obtain a comprehensive insight into their electronic properties. The examination of the absorption behavior showed that an extension of the  $\pi$ -system of one or two (hetero)aryl substituents provides an intensification of the color impression. Thus, most compounds showed an intense absorption band at a wavelength of about 300 nm and a further band with weaker intensity was found at a wavelength of 367-525 nm. A closer investigation of the absorption properties showed that the color of the (hetero)aryl substituted dithienothiazines **13** can be adjusted between yellow and violet by variation of the substituents. In the study of the emission properties of the (di)(hetero)aryl substituted dithienothiazines no emission was observed by aryl substitution. However, with the introduction of heteroaromatic substituents fluorescence could be introduced to the non-fluorescent dithienothiazines. The investigation of the electrochemical properties showed that in almost all cases, two reversible oxidations with *Nernstian* behavior can be seen. By variation of the substituents the first oxidation potential can be freely varied between 270 mV and 500 mV while the second oxidation potential can be adjusted between 1000 mV and 1250 mV.

## 2 Einleitung und Aufgabenstellung

Wir leben heute in einer Zeit, in der Klimawandel, Überalterung sowie Vereinzelung der Bevölkerung und Werteverfall zentrale Probleme darstellen, in der jeder Einzelne seinen Weg zwischen persönlichem Glück auf der einen Seite und gesellschaftlicher Verpflichtung auf der anderen Seite finden muss, welche aber auch von atemberaubenden Erfindungen und enormem technischen Fortschritt geprägt ist. Ein Feld auf dem fortlaufend gewaltige Fortschritte erzielt werden, besteht in der Elektronik, die unser Leben maßgeblich beeinflusst. Im größten Teil unseres Lebens verlassen wir uns blind auf diese Elektronik, denn sie erleichtert unseren Alltag enorm und ist daher nicht mehr wegzudenken. Erst wenn ein häufig genutztes Elektrogerät wie das Handy oder der Laptop beschädigt und daher nicht mehr nutzbar ist, lässt sich meist der wirkliche Wert erkennen.

Das aktive Schlüsselement der gesamten modernen Elektronik besteht in Transistoren, weshalb sie eine der bedeutendsten Erfindungen des 20. Jahrhunderts darstellen.<sup>4</sup> Den Grundstein für die Entwicklung von Transistoren haben 1947 *J. Bardeen*, *W. Shockley* und *W. Brattain* mit ihrer Untersuchung von Halbleitern und der Erforschung des Transistoreffektes gelegt, wofür sie 1956 mit dem Nobelpreis für Physik geehrt wurden. An ihren Ergebnissen anknüpfend ist auch heute noch der Großteil aller Transistoren auf Basis anorganischer Halbleiter gefertigt, wobei es sich meist um Silizium handelt.

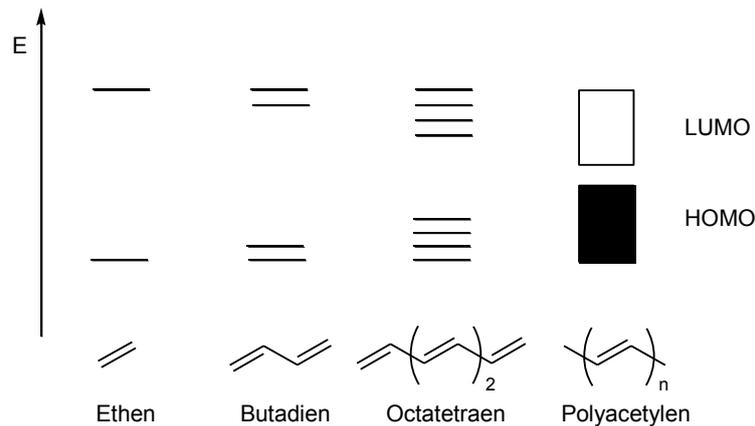
Aufgrund der gesteigerten Mobilität der Menschheit werden immer kleinere Geräte hergestellt, damit diese möglichst platzsparend mit sich geführt werden können. Bereits 1965 wurde von *G. Moore* die Theorie aufgestellt, dass sich die Transistorendichte auf Siliziummikrochips für Computer alle 18 Monate verdoppele.<sup>5</sup> Heute ist aber absehbar, dass diese Theorie nur noch zehn bis zwanzig Jahre lang erfüllt werden kann, da dann die obere physikalische Grenze bezüglich Rechenleistung, Speicher, Energieverbrauch, Wärmeableitung und Designkomplexität erreicht wird.<sup>6</sup> Aus diesem Grund stellt die Suche nach alternativen Ansätzen eine Herausforderung an die Forschung und Entwicklung dar.

Eine Alternative zu Silizium-basierter Elektronik besteht in molekularer Elektronik, bei welcher organische Verbindungen als Halbleiter zum Einsatz kommen. Diese Entwicklung wurde erst durch die Erkenntnis, dass organische Polymere unter besonderen Bedingungen elektrisch leitfähig werden können,<sup>7</sup> ermöglicht. Im Vergleich zu Silizium-haltigen Bauteilen zeichnen sich organisch-basierte Bauteile durch eine besonders niedrige Betriebstemperatur, eine preisgünstige Herstellung, die Eignung für Großflächenanwendung, ihre Flexibilität und ihr geringes Gewicht aus. Aus heutiger Sicht besitzt die molekulare Elektronik, unter der man sowohl Ansätze auf Molekülebene als auch in Form dünner Schichten versteht,<sup>8</sup> aber noch nicht das Potential Silizium-basierte Hochleistungsmikrochips

zu ersetzen, stattdessen können sie in Solarzellen, Displays, Sensoren, Speichern<sup>9</sup>, künstlichen Muskeln oder elektronischen Preisschildern<sup>10</sup> eingesetzt werden. Da organisch-basierte Elektronik die elektronischen Eigenschaften von anorganischen Materialien mit der einfachen Prozessierbarkeit von Kunststoffen vereint, lassen sich unzählige Anwendungsbereiche für diese Art der Elektronik finden.

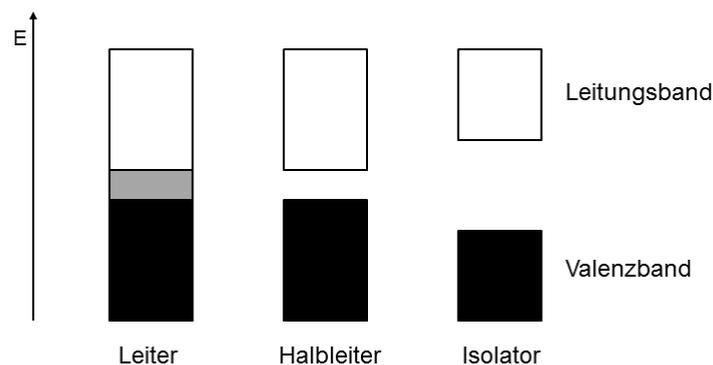
Die Erkenntnis, dass auch organische Moleküle elektrisch leitend sein können, läutete einen Paradigmenwechsel über elektrisch leitfähige Materialien ein und öffnete das Tor zu einer Welt der molekularen und Plastikelektronik, weshalb *Heeger*, *MacDiarmid* und *Shirakawa* im Jahr 2000 mit dem Nobelpreis für Chemie geehrt wurden. Während sich die drei Wissenschaftler hauptsächlich mit leitfähigen Polymeren beschäftigten, wurde später erkannt, dass kleine konjugierte Moleküle ebenfalls elektrisch leitfähig sein können und deren Ladungsträgermobilität meist sogar höher ist. Das Problem von Polymeren besteht in ihrer Struktur, denn meist bestehen sie neben mikrokristallinen Bereichen auch aus amorphen Bereichen, welche den Ladungstransport einschränken. Neben der Molmasse lassen sich organische Halbleiter ebenfalls anhand der transportierten Ladungsträger unterscheiden. Während in p-Typ Halbleitern überwiegend Löcher transportiert werden, werden von n-Typ Halbleitern vorwiegend Elektronen transportiert. Die große Mehrheit an organischen Halbleitern besteht in p-Typ Halbleitern und deren bekannteste Vertreter stellen Acene und Thiophenderivate dar. Im Vergleich dazu sind nur sehr wenige n-Typ Halbleiter bekannt, was an der ausgeprägten Empfindlichkeit von Carbanionen gegenüber Wasser oder Sauerstoff liegt. Daher müssen Bauteile mit n-leitenden Verbindungen aufwendig verkapselt werden, um sie vor störenden Einflüssen zu schützen.<sup>11</sup> Als Mischform zwischen diesen beiden Typen an Halbleitern gibt es darüber hinaus auch ambipolare Halbleiter, die in der Lage sind sowohl Löcher als auch Elektronen zu transportieren.<sup>9</sup>

Die Leitfähigkeit von organischen Materialien kann eine sehr große Bandbreite an Werten annehmen, was sich durch verschiedene Ladungstransportmechanismen erklären lässt. In konjugierten Polymeren erfolgt der Ladungstransport entlang des  $\pi$ -Systems. Während bei einzelnen Molekülen diskrete Molekülorbitale ausgebildet werden, liegen die Molekülorbitale in Polymeren so dicht beieinander, dass sich die einzelnen Energieniveaus praktisch nicht mehr unterscheiden lassen und sie in ihrer Gesamtheit als Orbitalbänder bezeichnet werden (Abb. 2.1). Da diese Orbitalbänder den Leitfähigkeitsbändern anorganischer Leiter entsprechen, lassen sich konjugierte Polymere ebenfalls in Leiter, Halbleiter und Isolatoren unterscheiden.



**Abb. 2.1:** MO-Schema zur Beschreibung des Übergangs von Monomeren zu Polymeren.

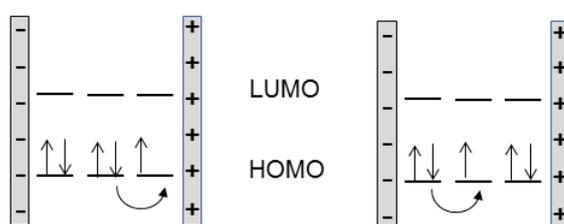
Im Bändermodell<sup>12</sup> wird zwischen Valenz- und Leitungsbandern unterschieden, wobei man unter Valenzband das Band versteht, in dem sich die Bindungselektronen befinden. Das nächst höhere, unbesetzte Band bezeichnet man als Leitungsband. Bei einem Leiter überlappen Valenz- und Leitungsband, in welchem Elektronen frei wandern können. Während Leiter den einen Grenzfall darstellen, besteht der andere Grenzfall in Isolatoren. Bei diesen sind Valenz- und Leitungsband durch eine große energetische Lücke voneinander getrennt und das Valenzband ist vollständig mit Elektronen besetzt, so dass keine Verschiebung von Elektronen möglich ist. Liegen hingegen Valenz- und Leitungsband engergetisch dicht beieinander und sind nur durch eine kleine Lücke getrennt, können Elektronen bei Zuführung thermischer Energie den Abstand zwischen Valenz- und Leitungsband überwinden (Abb. 2.2).



**Abb. 2.2:** Bändermodell zur Unterscheidung von Leitern, Halbleitern und Isolatoren.

Erfahrungsgemäß gibt es unter den konjugierten Polymeren sehr viele Isolatoren, wofür die Ursache in der *Peierls*-Verzerrung dieser Strukturen zu suchen ist, welche die Lokalisierung von Einfach- und Doppelbindungen bewirkt. Polyacetylen stellt ein Beispiel für ein solches Polymer dar, denn erst durch Dotierung erreicht dieses Material Leitfähigkeit.<sup>7</sup>

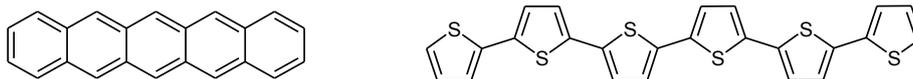
In kleinen konjugierten Molekülen erfolgt der Ladungstransport nach einem komplett unterschiedlichen Modell, da die Moleküle nur durch *van der Waals* Wechselwirkungen, Wasserstoffbrückenbindungen oder  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen als schwache intermolekulare Kräfte zusammengehalten werden. Allgemein akzeptiert ist, dass der Ladungstransfer zumindest bei Raumtemperatur durch einen thermisch aktivierten Hüpfprozess stattfindet. Dieser lässt sich als sequentieller Redoxprozess verstehen, bei dem im Fall von n-Typ Halbleitern Elektronen von Radikalanionen zu neutralen Molekülen über das LUMO transportiert werden und im Fall von p-Typ Halbleitern Elektronen von neutralen Molekülen zu Radikalkationen über das HOMO geleitet werden (Abb. 2.3).<sup>9</sup>



**Abb. 2.3:** Schematische Darstellung des Ladungstransfers in einem p-Typ Halbleiter.

Zur Beschreibung des Lochtransports mittels Hüpfprozessen wurden verschiedene mathematische Methoden entwickelt,<sup>11,13</sup> von denen das *Bässler-Modell* das konzeptionell einfachste und physikalisch am besten begründete Modell darstellt.<sup>14</sup> Diesem liegt ein Gittermodell zugrunde, bei welchem alle Gitterplätze von Molekülen besetzt sind. Es werden vier verschiedene Annahmen gemacht, von denen eine besagt, dass sich die Energie der am Transport beteiligten Moleküle durch eine *Gauß*-Funktion beschreiben lässt. Darüber hinaus wird angenommen, dass die Moleküle unterschiedliche Abstände und Orientierungen zueinander besitzen, dass Ladungssprünge von einem Molekül höherer Energie immer stattfinden können, während die Wahrscheinlichkeit für einen Sprung zu höherer Energie durch einen *Boltzmann*-Faktor gewichtet wird und dass die Elektron-Phonon-Kupplung klein genug ist, um polaronische Effekte zu vernachlässigen. Diese Annahmen führen dazu, dass sich die Abhängigkeit der Ladungsträgerbeweglichkeit von der Temperatur und der Feldstärke korrekt beschreiben lässt.

Zu Beginn dieser Einleitung wurde erklärt welche zentrale Rolle Elektronik in unserem Leben spielt, und dass ein Ansatz zur Nachfolge der bislang genutzten Silizium-basierten Technik im Ersatz durch molekulare Elektronik besteht. Bekannte Vertreter für organische Halbleiter bestehen in Acenen und Thiophenen (Abb. 2.4), wofür die Ursache in ihren ausgezeichneten Lochbeweglichkeiten zu suchen ist. Denn für Pentacen beträgt sie  $\geq 2,0 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ ,<sup>15</sup> während sie für Sexithiophen bei  $0,15 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ <sup>16</sup> liegt.

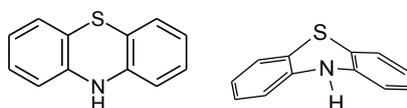


**Abb. 2.4:** Struktur der etablierten Lochleiter Pentacene (links) und Sexithiophen (rechts).

Neben seiner ausgezeichneten Ladungsträgerbeweglichkeit zeigt sich Pentacene sehr empfindlich gegenüber Sauerstoff, da dieser mit dem mittleren Ring in einer *Diels-Alder*-Reaktion reagieren kann, so dass Pentacene an Luft abgebaut wird. In mit Luft gesättigtem THF beträgt die Halbwertszeit von Pentacene unter Lichteinwirkung lediglich  $t_{1/2} = 10 \pm 3$  min,<sup>17</sup> was die Prozessierbarkeit stark limitiert. Im Gegensatz dazu ist Sexithiophen an Luft stabil, aber die Synthese ist mit einer Gesamtausbeute von 12 % über vier Stufen relativ aufwendig realisierbar.<sup>18</sup> Derivate von einfachem Sexithiophen sind nur mit noch größerem synthetischen Aufwand und kleinerer Ausbeute zugänglich. Obwohl Sexithiophene und Pentacene ausgezeichnete Lochleitungseigenschaften besitzen, schmälert die Empfindlichkeit gegenüber Luft bzw. die schlechte Zugänglichkeit die Attraktivität dieser Moleküle. Diese Schwachstellen bei den etablierten Molekülen stellen eine Herausforderung an die Materialwissenschaften dar neue Moleküle mit ähnlich guten Lochleitungseigenschaften zu synthetisieren, die sich darüber hinaus aber durch Stabilität gegenüber Luft und eine gute Zugänglichkeit auszeichnen und so den etablierten Pentacenen und Thiophenen überlegen sind. Mit dieser Herausforderung war das Ziel der vorliegenden Arbeit mit der Synthese und Charakterisierung neuartiger, organischer, potentieller Leiter definiert.

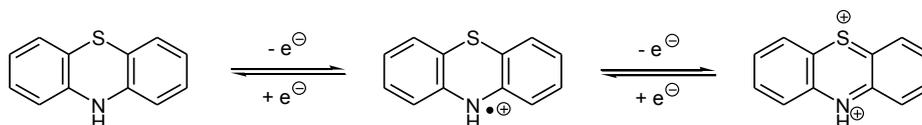
Zur Erreichung dieses Ziels war zunächst die Identifikation einer neuartigen Zielstruktur nötig. Ausgegangen wurde bei der Suche von dem Gedanken, dass Phenothiazine neben ihrer Bedeutung als Bestandteil einiger wichtiger pharmazeutischer Wirkstoffe<sup>19</sup> auch eine bedeutende Substanzklasse in den Materialwissenschaften darstellen. Die Ursache für beide Anwendungsbereiche liegt in den besonderen strukturellen und elektronischen Eigenschaften von Phenothiazin.

Als Phenothiazin bezeichnet man ein elektronenreiches, Stickstoff- und Schwefel-haltiges tricyclisches Molekül (Abb. 2.5). Bei 10*H*-Phenothiazin handelt es sich um einen gelben Feststoff, der besonders unter Lichtbestrahlung leicht oxidiert wird.<sup>19a</sup> Aufgrund ihrer elektronischen Natur liegen 10*H*-Phenothiazin und seine Derivate in einer entlang der SN-Achse des Thiazinrings gefalteten Konformation vor, welche auch als Schmetterlingsstruktur bezeichnet wird. Auf diese Weise weichen sie der Antiaromatizität durch Faltung aus.



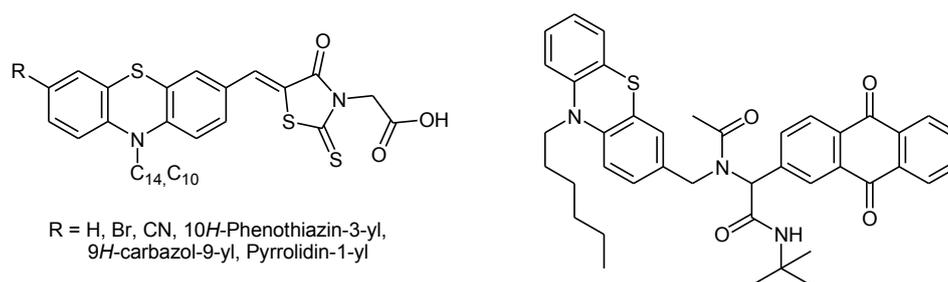
**Abb. 2.5:** Struktur von 10*H*-Phenothiazin.

In der UV-Spektroskopie zeigt 10*H*-Phenothiazin eine intensive Absorptionsbande bei einer Wellenlänge von 253 nm und eine weitere intensitätsschwächere Absorptionsbande bei 320 nm.<sup>20</sup> Anhand von cyclovoltammetrischen Messungen wurde herausgefunden, dass 10*H*-Phenothiazin zwei reversible Ein-Elektronen-Übergänge zeigt (Schema 2.1), von denen der erste zur Bildung eines Radikalkations führt. Durch weitere Oxidation können Dikationen erhalten werden, welche aber nicht stabil sind, sondern in Gegenwart von neutralem 10*H*-Phenothiazin zum Radikalkation komproportionieren. In Acetonitril mit Tetraethylammoniumperchlorat als Elektrolyt liegt das erste Oxidationspotential bei  $E_0^{0/+1} = 270$  mV, während das zweite Oxidationspotential einen Wert von  $E_0^{+1/+2} = 770$  mV besitzt.<sup>21</sup>



**Schema 2.1:** Stufenweise Ein-Elektronen-Oxidationen von 10*H*-Phenothiazin.

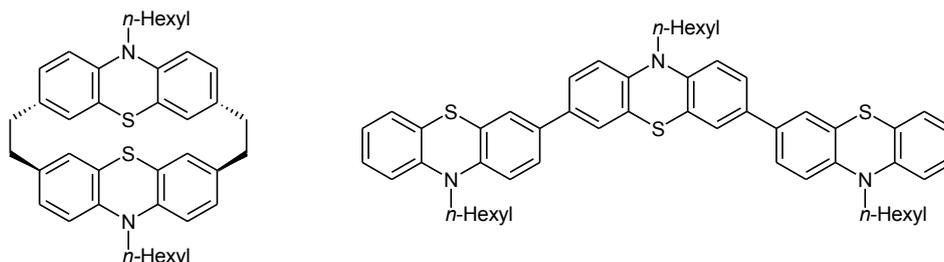
Aufgrund seiner besonderen elektronischen Eigenschaften wurde Phenothiazin in der Arbeitsgruppe Müller bereits häufig zur Bearbeitung materialwissenschaftlicher Fragestellungen verwendet. So wurden Donor-Akzeptor-Verbindungen auf Basis von Phenothiazin als Donor und Rhodaninessigsäure als Akzeptor hergestellt und bereits erfolgreich als Chromophore in farbstoffsensibilisierten Solarzellen verwendet, wodurch Wirkungsgrade von bis zu  $\eta = 1.9$  % erreicht werden konnten (Abb. 2.6, links).<sup>22</sup> Außerdem wurde eine Donor-Akzeptor-Verbindung, in welcher Phenothiazin als Donor und Anthrachinon als Akzeptor nicht konjugiert miteinander verbunden sind, als Modellverbindung für das Studium von photoinduziertem Elektronentransfer verwendet (Abb. 2.6, rechts).<sup>23</sup>



**Abb. 2.6:** Struktur von Donor-Akzeptor-Verbindungen auf Phenothiazin-Basis.

Die speziellen Eigenschaften von Phenothiazinen erlauben nicht nur eine Anwendung als Donor, sondern es lassen sich auch Phenothiazinophane herstellen (Abb. 2.7, links),<sup>24</sup> mit deren Hilfe sich die elektronische Kommunikation zwischen Redoxzentren durch *through space* Wechselwirkung studieren lässt. Ihre Redox Eigenschaften und die Tatsache, dass Phenothiazinophane im Kristall in eindimensionaler Richtung gestapelt angeordnet sind,

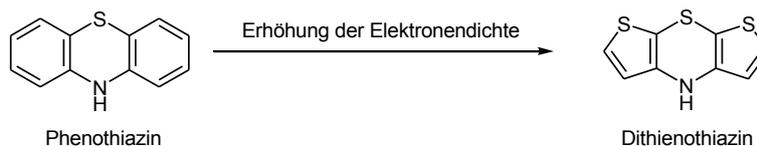
legen die Vermutung nahe, dass sie sich gut als Halbleitermaterialien in OFETs eignen. Außerdem wurde eine Reihe an Phenothiazin-Oligomeren mittels *Suzuki*-Kupplung zugänglich gemacht, welche sich durch eine starke Fluoreszenz und niedrige Oxidationspotentiale auszeichnen. In den höheren Oligomeren lässt sich eine intensive elektronische Kopplung der Oxidationen beobachten, weshalb die Halbleitereigenschaften eines Phenothiazin-Trimers untersucht wurden und seine Eignung als Lochleiter bestätigt werden konnte (Abb. 2.7, rechts).<sup>25</sup>



**Abb. 2.7:** Struktur von Lochleitern auf Phenothiazin-Basis.

Abgesehen von den speziellen Derivaten von Phenothiazin wurden auch die Leitungseigenschaften von *10H*-Phenothiazin selbst untersucht, wobei einerseits halbleitende Eigenschaften gefunden wurden und andererseits die Bandlücke zu 1.6 eV in einem Temperaturbereich von 50-150 °C bestimmt werden konnte.<sup>26</sup>

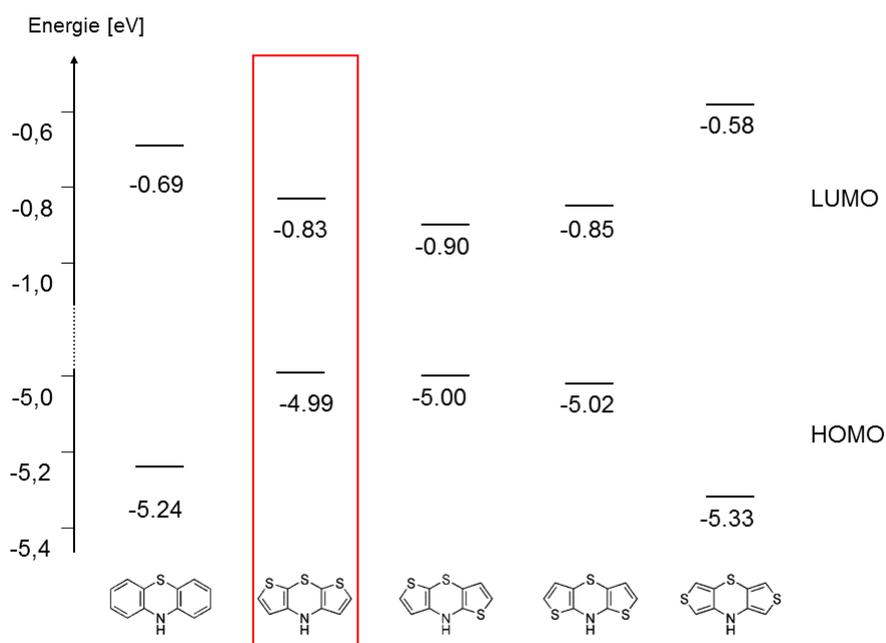
Da *10H*-Phenothiazin sowie bestimmte Derivate sich durch Halbleitereigenschaften auszeichnen, wurde diese Struktur als Ausgangspunkt für die Suche nach einem neuartigen Halbleiter genutzt. Sämtliche Beispiele für Phenothiazine als Halbleiter beschreiben diese Struktur als Lochleiter, so dass die Suche auf einen noch besseren Lochleiter fokussiert wurde. Gute Lochleiter zeichnen sich durch ein niedriges Oxidationspotential und eine geringe Elektronenaffinität sowie durch eine große Ladungsträgerbeweglichkeit aus. Daher musste nach einer Möglichkeit gesucht werden das Oxidationspotential von Phenothiazinen zu verringern, um einen besseren Lochleiter zu erhalten. Dies sollte durch Erhöhung der Elektronendichte geschehen. Die Idee die Phenylringe in Phenothiazin durch Thiophenringe zu ersetzen, führte zu Dithienothiazinen (Abb. 2.8).



**Abb. 2.8:** Erhalt von Dithienothiazinen durch Erhöhung der Elektronendichte von Phenothiazin.

Je nach Orientierung der Thiophenringe in Bezug auf den Thiazinring sind verschiedene Konstitutionsisomere vorstellbar. Um zu bestimmen in welchem von vier repräsentativen

Isomeren die Elektronendichte am höchsten ist und welches sich daher am leichtesten oxidieren lässt, wurde die Lage der Grenzorbitale für alle vier Konstitutionsisomere berechnet. Die erhaltenen Werte wurden anschließend untereinander sowie mit denen von Phenothiazin verglichen. Die DFT-Berechnung der Moleküle erfolgte mit Gaussian 03,<sup>1</sup> wobei zunächst die Geometrie optimiert wurde, ehe mit dem B3LYP-Funktional<sup>2</sup> und dem 6-311G\* Basissatz<sup>3</sup> die energetische Lage von HOMO und LUMO bestimmt wurde (Abb. 2.9).



**Abb. 2.9:** Berechnete Energien der Grenzorbitale von Phenothiazin und von vier Konstitutionsisomere von Dithienothiazin. Rechnungen wurden mit dem Programmpaket gaussian 03<sup>1</sup> unter Verwendung des B3LYP-Funktionals<sup>2</sup> und 6-311G\* als Basissatz<sup>3</sup> durchgeführt.

Hohe Werte für die HOMO-Energien deuten auf eine elektronenreiche Verbindung hin, die sich leicht oxidieren lässt. Vergleicht man nun die berechneten Werte miteinander, so stellt man fest, dass das Isomer mit *syn*-ständigen Schwefelatomen das energetisch höchst gelegene HOMO der vier Dithienothiazin-isomere besitzt. Zusätzlich liegt die HOMO-Energie deutlich höher als die von Phenothiazin, was auf ein sehr viel niedrigeres Oxidationspotential hindeutet.

Mit dem Auffinden von Dithienothiazin als geeigneter Zielstruktur für einen organischen Halbleiter ist das Ziel meiner Dissertation festgelegt. Zunächst soll ein synthetischer Zugang zu der noch nahezu unerforschten Stoffklasse der Dithienothiazine<sup>27</sup> entwickelt werden. Im Anschluss daran sollen Methoden zur Funktionalisierung gefunden werden, welche den Einsatz von Dithienothiazinen in Kreuzkupplungsreaktionen erlauben. Zusätzlich soll die Struktur dieser neuartigen Verbindungen untersucht werden. Systematische Studien der

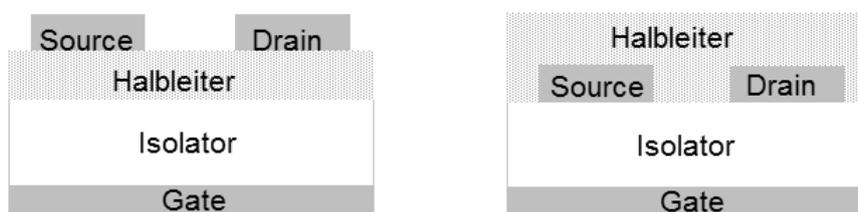
Struktur-Eigenschafts-Beziehungen mit experimentellen und theoretischen Methoden sollen die Charakterisierung dieser neuen Stoffklasse abrunden und ein umfassendes Verständnis der elektronischen Struktur schaffen sowie erste Hinweise auf die Eignung als Lochleiter liefern.

### 3 Allgemeiner Teil

#### 3.1 Anwendung von organischen Halbleitern in Feldeffekttransistoren<sup>28</sup>

Unser tägliches Leben beinhaltet die kontinuierliche Nutzung von Elektrogeräten, deren aktives Schlüsselement in Transistoren besteht. Während lange Zeit die meisten Transistoren Silizium-basiert waren, lassen sich nun auch vereinzelt Geräte finden, deren aktives Element in einem organischen Halbleiter besteht. Der Grundstein zu dieser Technik wurde 1986 mit der Entwicklung des ersten organischen Feldeffekttransistors (OFET) gelegt, bei welchem Polythiophen als Halbleiter verwendet wurde.<sup>29</sup> Vier Jahre später wurde Sexithiophen als erstes kleines, konjugiertes Molekül erfolgreich in einem organischen Feldeffekttransistor verbaut.<sup>30</sup> Seitdem hat sich die Leistungsfähigkeit der OFETs ständig erhöht und mittlerweile werden sogar Ladungsträgerbeweglichkeiten in der gleichen Größenordnung wie bei amorphem Silizium gemessen.<sup>31</sup>

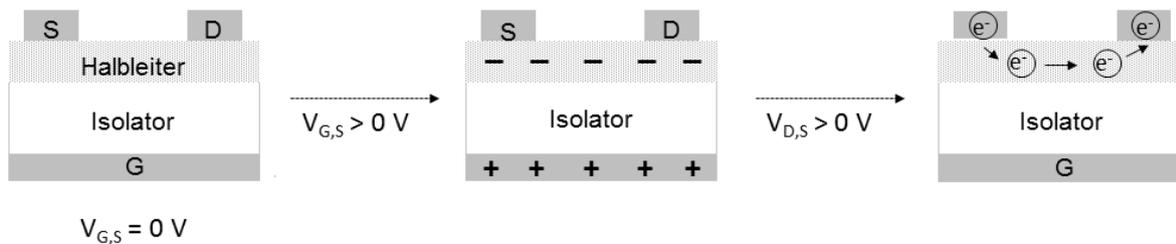
Bei einem Feldeffekttransistor handelt es sich um einen spannungsgesteuerten Schalter, mit dem sich Strom an- und ausschalten oder verstärken lässt. Ein organischer Feldeffekttransistor besteht aus drei Elektroden, welche Source-, Drain- und Gate-Elektrode genannt werden, einem Isolator sowie einem organischen Halbleiter. Je nach Anordnung dieser fünf Elemente zueinander wird zwischen *Top-contact* oder *Bottom-contact* Feldeffekttransistoren unterschieden. Bei beiden Bauweisen ist die Gate-Elektrode durch einen Isolator von den beiden anderen Elektroden getrennt. Bei einem *Top-Contact* Aufbau befindet sich auf der Isolatorschicht eine Schicht aus einem organischen Halbleiter, auf welcher Gate- und Source-Elektrode angebracht sind. Im Fall eines *Bottom-contact* Aufbaus befinden sich Source- und Drainelektrode direkt auf dem Isolator und sind von einer Halbleiterschicht umgeben (Abb. 3.1).



**Abb. 3.1:** Schematischer Aufbau eines *Top-contact* (links) oder *Bottom-contact* (rechts) Feldeffekttransistors.

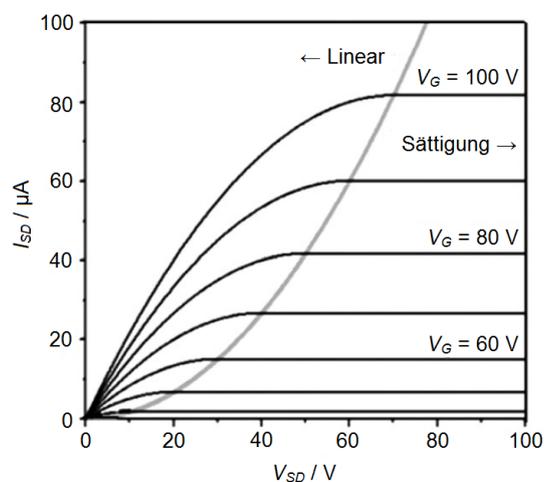
Als spannungsgesteuerter Schalter lässt sich ein organischer Feldeffekttransistor durch Anlegen einer Spannung zwischen Gate- und Source-Elektrode steuern. Im Fall, dass zwischen Gate- und Source-Elektrode keine Spannung anliegt, lässt sich zwischen Gate- und Drain-Elektrode nur ein minimaler Stromfluss messen, d. h. der Transistor befindet sich

im sogenannten off-Zustand. Durch Anlegen einer Spannung zwischen Gate- und Source-Elektrode entsteht ein elektrisches Feld und es sammeln sich Elektronen oder Löcher an der Grenzfläche von Halbleiter und Isolator. Durch Anlegen einer weiteren Spannung zwischen Source- und Drain-Elektrode kann nun ein Strom zwischen diesen beiden Elektroden fließen (Abb. 3.2). Dieser Modus wird als on-Zustand des Transistors bezeichnet.



**Abb. 3.2:** Funktionsweise eines n-Typ OFETs.

Misst man den Strom zwischen Source- und Drain-Elektrode in Abhängigkeit von den Spannungen zwischen Gate- und Source-Elektrode und zwischen Source- und Drain-Elektrode so ergeben sich charakteristische Strom-Spannungs-Kennlinien, welche aus zwei Bereichen bestehen (Abb. 3.3).



**Abb. 3.3:** Charakteristische Strom-Spannungs-Kennlinien für verschiedene Spannungen zwischen Gate- und Source-Elektrode. Die Grenze zwischen linearem und gesättigtem Bereich ist grau markiert.

Im ersten Bereich zeigt der Strom näherungsweise eine lineare Abhängigkeit von der angelegten Spannung, so dass dieser Bereich als linearer Bereich bezeichnet wird. Im zweiten Bereich, der auch gesättigter Bereich genannt wird, ist der Strom zwischen Drain- und Source-Elektrode unabhängig von der Spannung zwischen diesen beiden Elektroden. Die Ströme zwischen Source- und Drain-Elektrode  $I_{SD}$  lassen sich in beiden Transportbereichen durch die nachfolgenden Gleichungen (Gl. 3.1 und 3.2) beschreiben.

$$\text{Linearer Bereich: } I_{SD} = \frac{W}{L} \mu C V_{SC} \left( V_G - V_T - \frac{1}{2} V_{SD} \right) \quad (3.1)$$

$$\text{Gesättigter Bereich: } I_{SD} = \frac{W}{2L} \mu C (V_G - V_T)^2 \quad (3.2)$$

$W$ : Breite des Transistors,  $L$ : Länge des Transistors,  $\mu$ : Ladungsträgerbeweglichkeit,  $C$ : Kapazität des Isolators pro Flächeneinheit,  $V_T$ : Schwellspannung.

Die Leistung eines Halbleiters lässt sich anhand einiger Größen bewerten. Die wichtigste Größe besteht in der Ladungsträgerbeweglichkeit  $\mu$ , welche in Abhängigkeit von der Änderung des elektrischen Feldes gemessen wird. Eine weitere Größe ist die on/off-Rate, die sich aus dem Quotienten der Spannung zu Beginn und der Sättigungsspannung berechnet. Als letzte Größe gibt es noch die Schwellspannung  $V_T$ , die beschreibt, ab welcher an der Gate-Elektrode angelegten Spannung Stromfluss zwischen Source- und Drain-Elektrode zu beobachten ist.

Um eine gute Leistungsfähigkeit eines organischen Halbleiters zu erhalten, müssen einige Kriterien erfüllt sein. Zunächst muss bei Lochleitern die energetische Lage des HOMO's und bei Elektronenleitern die Lage des LUMO's so sein, dass Löcher bzw. Elektronen bei einem eher niedrigen elektrischen Feld induziert werden können. Die Kristallstruktur muss eine ausreichende Überlappung der Grenzorbitale benachbarter Moleküle erkennen lassen, damit Ladungsübertragung zwischen Nachbarmolekülen stattfinden kann. Außerdem darf eine Verbindung keine oder möglichst nur wenige Verunreinigungen enthalten, da Verunreinigungen als Fallen wirken können. Zusätzlich sollten die Kristalle perfekt ausgerichtet sein, weil Ladungstransport bevorzugt entlang von intermolekularen  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen verläuft. Als letzte Bedingung sollen die kristallinen Domänen des Halbleiters die Fläche zwischen Source- und Drain-Elektrode gleichmäßig ausfüllen und der Film idealerweise eine Morphologie besitzen, die Einkristallen nahe kommt.

Abgesehen von den Moleküleigenschaften hängt die Leistungsfähigkeit eines organischen Halbleiters auch in großem Maße von der Herstellungsweise des OFETs ab. In einem OFET gibt es zahlreiche Grenzflächen zwischen verschiedenen Schichten und auch zu den Elektroden, deren Beschaffenheiten großen Einfluss nehmen. Ein guter Kontakt zwischen den einzelnen Schichten verbessert die Ordnung der Moleküle, minimiert die Defekte und erleichtert den Ladungstransfer zwischen Source- und Drain-Elektrode. Daher kann durch Optimierung der Fabrikationsweise die Leistungsfähigkeit eines OFET enorm verbessert werden. Die am häufigsten genutzten Fabrikationstechniken umfassen derzeit lösungsprozessierte Techniken, Vakuumverdampfung, *Langmuir-Blodgett*-Technik, Mikrokontaktdruck-Techniken und Elektropolymerisation.

Eine der elegantesten Methoden zur Herstellung eines schönen Polymerfilms besteht in Lösungsabscheidung. Wenn diese Technik gut beherrscht wird, lassen sich mit ihr sehr homogene Filme mit einer perfekt kontrollierten Dicke auf großen Flächen realisieren, was eine kostengünstige Herstellung von OFETs erlaubt. Die einzige Bedingung zur Nutzung dieser Technik besteht in einer guten Löslichkeit der Polymere. Unglücklicherweise erfüllt eine relativ große Anzahl an Polymeren genau diese Bedingung nicht. Durch die Einführung von funktionellen Gruppen am Rückgrat des Polymers lässt sich dieses Problem aber meist lösen.

Mit kleinen Molekülen lässt sich Lösungsabscheidung nicht realisieren. Stattdessen lassen sie sich durch Vakuumverdampfung prozessieren, wobei ein Material unter reduziertem Druck erhitzt wird. Die Vorteile dieser Methode bestehen in der einfachen Kontrolle der Dicke der gebildeten Filme, in der großen Reinheit der Filme sowie in ihrer hohen Ordnung. Dem gegenüber steht als einziger Nachteil der große apparative Aufwand und die damit verbundenen hohen Kosten.

Ein alternativer Weg kleine Moleküle zu prozessieren, besteht in der *Langmuir-Blodgett*-Technik, einer Tauchtechnik. Mit ihr lassen sich sowohl die Filmdicke und als auch die Struktur der gebildeten Filme auf molekularer Ebene kontrollieren.<sup>32</sup> Die Ausführung dieser Technik ist aber auf amphiphile Moleküle beschränkt, so dass sie nicht besonders häufig genutzt werden kann. Trotzdem wurde diese Technik schon zur Herstellung einiger OFETs genutzt.<sup>33</sup>

Eine weitere Methode zur Herstellung von OFETs besteht im Mikrokontaktdruck. Bei dieser Technik wird ein flexibler Stempel genutzt um eine mikrostrukturierte Schicht, deren Größe von 30 bis 500 nm betragen kann, auf der Oberfläche eines Substrates anzubringen, welches sowohl ein Metall als auch ein Polymer oder eine andere organische Schicht sein kann. Der flexible Stempel besteht aus einem Elastomer, das meist Poly(dimethylsiloxan) ist. Dieser wird genutzt, um Moleküle aus einer konzentrierten Lösung durch Kontakt auf einem Substrat anzubringen. Nach Anbringen einer ersten Schicht lässt sich in den Lücken eine weitere Schicht anbringen, indem das Bauteil mit einer Lösung eines anderen Moleküls gespült wird. Die Attraktivität dieser Technik liegt in ihrer einfachen Durchführbarkeit, ihrer Flexibilität und den geringen Kosten. Zusätzlich lassen sich große Flächen in einem einzigen Schritt bearbeiten.

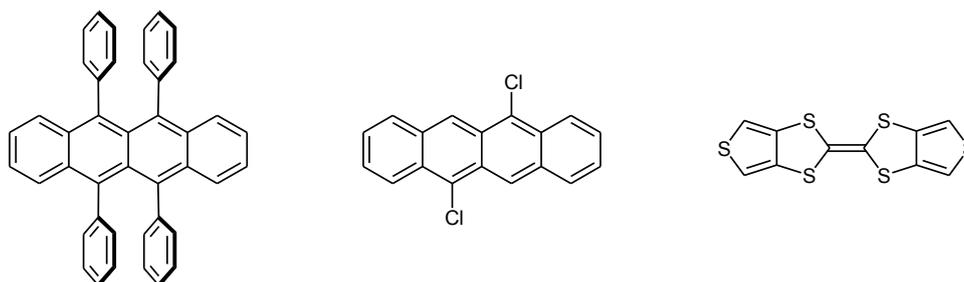
Zur Synthese leitfähiger Polymere stellt die Elektropolymerisation eine der führenden Methoden dar. Im Gegensatz dazu gibt es einige Nachteile bei ihrer Verwendung zur Herstellung von OFETs. Das erste Problem besteht darin, dass eine Elektropolymerisation lediglich mit leitenden Verbindungen möglich ist. Das entstehende Polymer liegt nach der Polymerisation in seiner leitenden, oxidierten Form vor und muss erst reduziert werden. Dies

führt häufig zu Defektstellen in der Polymerschicht. Ein weiteres Problem liegt darin, dass das Polymer von Drain- und Source-Elektrode ausgehend wächst. Die Ausdehnung des Polymers über den gesamten Isolator erfolgt durch laterale Expansion dieser Polymerisationskeime, wodurch häufig stark fehlgeordnete Filme entstehen. Aufgrund dieser Probleme wird die Elektropolymerisation eher selten zur Herstellung von OFETs verwendet.

Wie gerade bei der Herstellung organischer Feldeffekttransistoren beschrieben, werden gewöhnlich Polymere oder polykristalline Filme in OFETs verbaut. Die genaue Messung von deren charakteristischen Größen gestaltet sich oft schwierig, da in Abhängigkeit von der Beschaffenheit des Films sehr unterschiedliche Werte ermittelt werden können. Daher lassen sich die Eigenschaften von organischen Halbleitern am besten an Einzelkristallen messen, denn es existieren keine Korngrenzen und die Zahl der Fallen ist minimiert.<sup>34</sup> Dem gegenüber steht allerdings die Schwierigkeit Einkristalle ausreichender Größe zu züchten und einen guten elektrischen Kontakt zwischen dem Kristall und den Elektroden oder der Isolatorschicht herzustellen ohne den Kristall zu beschädigen oder Ladungsfallen an den Grenzflächen zu erzeugen. Aus diesem Grund werden auf Einkristallen basierende OFETs eher zu wissenschaftlichen als zu industriellen Zwecken genutzt.

Ein Beispiel für die Verwendung von Einkristallen für die Herstellung von OFETs besteht in Rubren (Abb. 3.4, links). Nach einer Optimierung der Herstellungstechnik des OFETs ließen sich mit Rubren als Halbleiter und Parylen als Isolator Lochbeweglichkeiten von bis zu  $\mu_H = 8 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$  und on/off-Raten von etwa  $10^5$  finden.<sup>35</sup> Durch Ersatz des Isolators mit Luft ließen sich sogar Lochbeweglichkeiten von  $\mu_H = 20 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$  finden.<sup>36</sup> Durch Verwendung von PMMA als Isolator und Silberpaste als Source- und Drain-Elektrode ließ sich ambipolares Verhalten des OFETs feststellen, wobei die Lochbeweglichkeit  $\mu_H = 1.8 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$  und die Elektronenbeweglichkeit  $\mu_E = 0.011 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$  betrug.<sup>37</sup> Darüber hinaus wurde anisotrope Ladungsmobilität gemessen, wobei festgestellt wurde, dass die höchste Mobilität entlang der Achse mit der größten Überlappung der  $\pi$ -Orbitale erfolgt.<sup>38</sup> Obwohl es aufgrund der außergewöhnlich hohen Lochleitereigenschaften interessant wäre, gibt es von Rubren bislang keine Möglichkeit Einkristall-basierte OFETs in großer Menge herzustellen. Zur Umgehung dieses Problems wurde eine Methode zur Herstellung polykristalliner Filme aus Rubren entwickelt. Bei dieser wird eine Lösung aus Rubren mit 45 wt% 5,12-Diphenylnaphthalin hergestellt, welches die Kristallisation verhindert. Nach Erhitzen dieser Lösung auf  $240 \text{ }^\circ\text{C}$  und anschließendem Abkühlen entmischen sich die beiden Feststoffe spontan und es bildet sich ein polykristalliner Film an Rubren aus, in dem alle Rubren-Moleküle parallel zur Substratoberfläche ausgerichtet sind. Werden die Eigenschaften dieser Filme charakterisiert, ergeben sich Lochbeweglichkeiten von bis zu  $\mu_H = 0.7 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$  und on/off-Raten von  $10^8$ .<sup>39</sup> Diese Herstellungsvariante von Rubren-basierten OFETs lässt sich auch im industriellen Maßstab realisieren.

Während Rubren-Einkristalle bislang ungeschlagene Ladungsbeweglichkeiten zeigen, lassen sich auch mit anderen Kristallen OFETs herstellen, deren Leistung allerdings schwächer ist. Ein Beispiel für ein solches Material stellt Tetracen dar. Bei Verwendung von Tetracen-Kristallen lassen sich in OFETs, die mit unterschiedlichen Fabrikationstechniken hergestellt wurden, Lochbeweglichkeiten von  $\mu_H = 0.1$  bis  $0.4 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$  messen.<sup>40</sup> Mit monosubstituierten Tetracenen lassen sich aufgrund des Fischgrätenmusters der Moleküle im Kristall nur noch Lochbeweglichkeiten zwischen  $\mu_H = 10^{-4}$  und  $0.3 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$  messen.<sup>41</sup> Erstaunlicherweise lassen sich in OFETs mit Kristallen aus 5,11-Dichlortetracen (Abb. 3.4, Mitte) als Halbleiter Ladungsbeweglichkeiten von bis zu  $\mu_H = 1.6 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$  messen, was sich über eine veränderte Kristallstruktur mit größerem  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungsanteil erklären lässt.<sup>41</sup> Ein weiteres Molekül, mit dem bereits auf Einkristallen basierende OFETs gebaut und vermessen wurden, besteht in einem Tetrathiafulvalen-Derivat (Abb. 3.4, rechts). Der OFET zeigte recht hohe Ladungsbeweglichkeit von  $\mu_H = 1.4 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$  und eine on/off-Rate von  $10^5$ . Die Herstellung von OFETs mit einem polykristallinen Film aus dem gleichen Material zeigte Lochbeweglichkeiten von  $\mu_H = 0.01$ - $0.1 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ .<sup>42</sup>



**Abb. 3.4:** Struktur von in OFETs verwendeten Einzelkristallen; Rubren (links), 5,11-Dichlortetracen (Mitte), [2,2']Bi[thieno[3,4-d][1,3]dithiolylen] (rechts).

Während OFETs auf Basis von Einzelkristallen eine eher ungewöhnliche Form darstellen, besteht die am weitesten verbreitete Form in OFETs mit polykristallinen oder amorphen Filmen. Die beiden Verbindungsklassen, die am intensivsten in solchen OFETs untersucht wurden, bestehen in Acenen und Thiophenen. Dabei wurde herausgefunden, dass die Leistung eines OFETs neben der chemischen Struktur des verwendeten Halbleiters maßgeblich von einer ganzen Reihe an Einflussfaktoren abhängt. So stellt die Grenzfläche zwischen Halbleiter und Isolator eine Größe mit immenser Bedeutung dar. Mit Pentacen (Abb. 3.5, P5) als Halbleiter wurden verschiedene OFETs gebaut, die sich im verwendeten Isolator unterscheiden (Tab. 3.1). Dabei zeigte sich, dass die Leistungsfähigkeit des OFETs stark vom verbauten Isolator abhängt, was durch die unterschiedliche Beschaffenheit der Grenzfläche zwischen Halbleiter und Isolator erklärt wurde.

**Tab. 3.1:** Leistung einiger OFETs mit unterschiedlichen Isolatoren und Pentacen als Halbleiter.<sup>28c</sup>

| Halbleiter auf Isolator               | $\mu_H / \text{cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ | $I_{\text{on/off}}$ |
|---------------------------------------|---|---------------------|
| P5 auf SiO <sub>2</sub>               | 1.5   | 10 <sup>8</sup>     |
| P5 auf PVP-CP                         | 2.9-3.0                                       | 10 <sup>5</sup>     |
| P5 auf Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0.06-0.1                                      | ~10 <sup>6</sup>    |
| P5 auf SiN <sub>x</sub>               | 0.2-0.4                                       | ~10 <sup>8</sup>    |
| P5 auf Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0.1   | 10 <sup>3</sup>     |

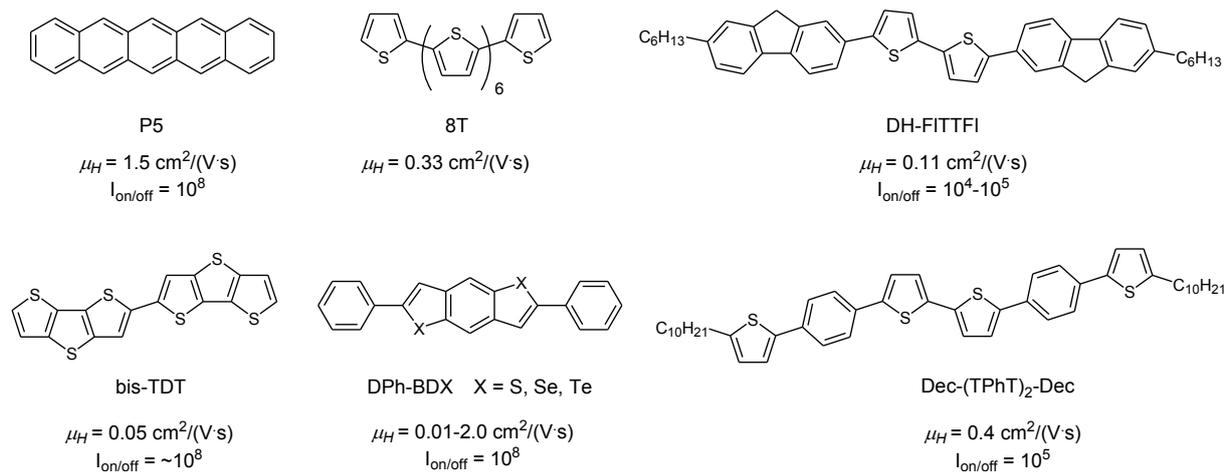
Neben der Grenzfläche zwischen Isolator und Halbleiter üben die Oberflächenfunktionalisierung, die strukturelle Oberflächenbeschaffenheit, die Herstellungsart des Halbleiterfilms und die Reinheit des Halbleiters Einfluss auf die Morphologie und Mikrostruktur des Halbleiterfilms und somit auf die Leistungsfähigkeit eines OFETs aus. Wegen des großen Einflusses so vieler Faktoren auf die Leistung eines OFET können die Ladungsträgerbeweglichkeiten und on/off-Raten von verschiedenen Materialien nur mit viel Bedacht verglichen werden.

Neben Acenen gibt es noch eine Vielzahl anderer niedermolekularer, organischer p-Typ Halbleiter, von denen nachfolgend eine Auswahl gezeigt ist (Abb. 3.5). Ein Beispiel besteht in Thiophen-basierten Halbleitern (Abb. 3.5, 8T). Höhere Oligomere von Thiophen besitzen eine lange Ausdehnung ihres  $\pi$ -Systems entlang der x-Achse und eine nahe Packung entlang der anderen Achsen, wodurch sich ihre hohen Lochbeweglichkeiten erklären lassen (vgl.  $\mu_H = 0.33 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$  für 8T).<sup>43</sup> Durch Einführen von  $\alpha,\omega$ -Hexylgruppen lässt sich die Leistung des OFET zusätzlich erhöhen, da eine ausgeprägtere Neigung zu Selbstorganisation vorhanden ist, die dafür sorgt, dass sehr geordnete Filme entstehen können.<sup>43</sup> Durch Substitution der Thiophenringe mit Alkylketten in  $\beta$ -Position lässt sich die Löslichkeit der Oligothiophene stark erhöhen, was eine vereinfachte Prozessierbarkeit zur Folge hat. Da diese Verbindungen aber verschlechterte Ladungsbeweglichkeit besitzen, wurde diese Idee nicht intensiv weiterverfolgt.

Abgesehen von Thiophen- und Acen-basierten p-Typ Halbleitern gibt es auch alternative niedermolekulare organische Halbleiter, wofür ein Beispiel in einem Oligomer aus Fluoren- und Thiophen-Einheiten (Abb. 3.5, DH-FITTFI) besteht. Da Fluorene ebenfalls als p-Typ Halbleiter agieren können, wurden bei diesem Molekül zwei Halbleitertypen miteinander verknüpft, um die Leistungsfähigkeit dieses neuartigen Lochleiters im Vergleich zu seinen Einzelbausteinen zu überprüfen. Dabei hat sich eine Lochbeweglichkeit von  $\mu_H = 0.11 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$  ergeben, welche die Lochbeweglichkeiten der beiden Einzelbausteine übertrifft.<sup>44</sup> Ein weiteres Beispiel für Thiophen-basierte Halbleiter stellt bis-TDT (Abb. 3.5) dar, welches aus zwei Einheiten an Thienodithiophen aufgebaut ist.<sup>45</sup> Der Einsatz von

Selenophen- oder Tellurophen-haltigen Verbindungen (Abb. 3.5, DPh-BDX) führt zu unerwartet hohen Lochbeweglichkeiten von  $\mu_H = 0.1\text{-}2.0 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ .<sup>46</sup>

In Thiophen-Oligomeren stellt die hohe energetische Lage des HOMOs ein Problem für die Stabilität dieser Verbindungen dar, weil sie sich sehr leicht oxidieren lassen. Eine Strategie zur Erniedrigung der HOMO-Energie bei Beibehaltung der strukturellen Eigenschaften besteht im Ersatz von Thiophen durch Phenylenringe (Abb. 3.5, Dec-(TPhT)<sub>2</sub>-Dec).<sup>47</sup>

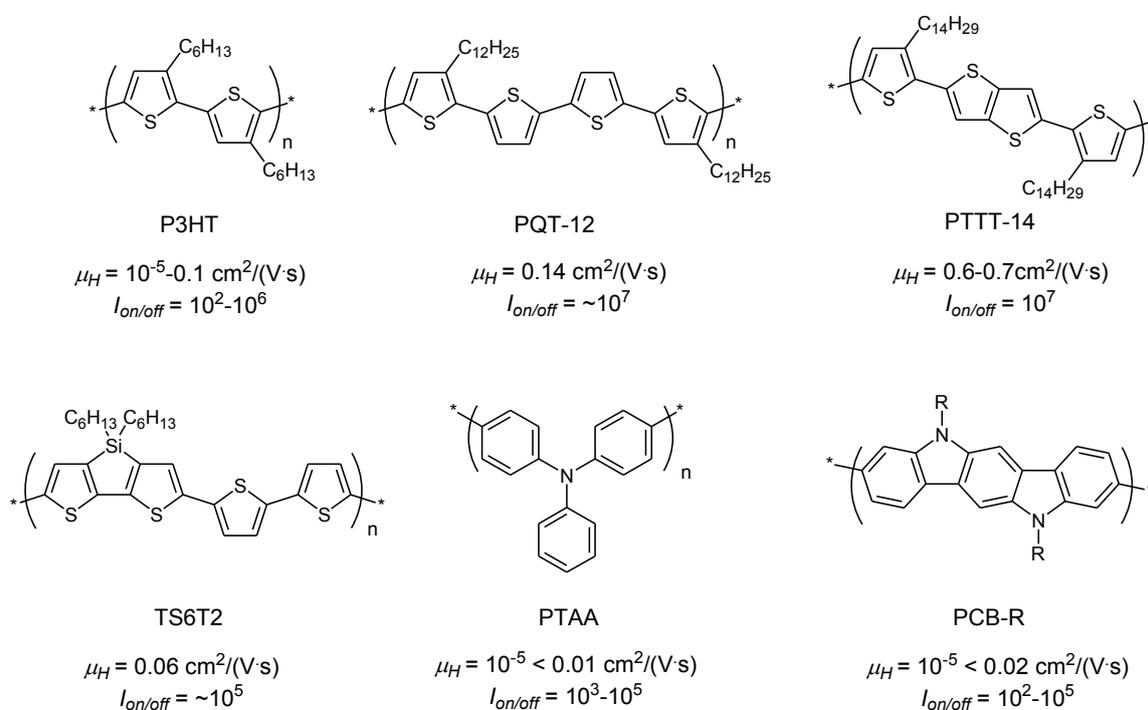


**Abb. 3.5:** Struktur und Leistung einiger niedermolekularer, organischer p-Typ Halbleiter in OFETs. In allen Fällen wurde  $\text{SiO}_2$  als Isolator verwendet.

Abgesehen von niedermolekularen Halbleitern werden auch polymere Halbleiter in OFETs verwendet. Meist zeigen polymere Halbleiter geringere Ladungsbeweglichkeiten, da ihre Struktur sich durch einen größeren Grad an Unordnung auszeichnet. 3-Substituierte Polythiophene (Abb. 3.6, P3HT) stellen aufgrund ihrer hohen Löslichkeit und der damit verbundenen guten Prozessierbarkeit die bestuntersuchte Klasse an polymeren Halbleitern dar.<sup>48</sup> So konnte festgestellt werden, dass die Lochbeweglichkeit von 3-Alkylpolythiophenen mit zunehmender Länge der Alkylkette abnimmt.<sup>49</sup> Darüber hinaus konnte gezeigt werden, dass 3-substituierte Polythiophene mit einer hohen Regioselektivität eine verbesserte Ladungsbeweglichkeit aufweisen, weil die mikrostrukturelle Ordnung stark erhöht ist.<sup>50</sup> Ein typisches Problem von Polythiophenen besteht in ihren niedrigen on/off-Raten, was an der ausgeprägten Empfindlichkeit gegenüber Sauerstoff aus der Umgebungsluft besteht. Dieser ist in der Lage Polythiophene zu oxidieren, so dass partiell leitende Polymere gebildet werden. Eine Möglichkeit zur Umgehung dieses Problems liegt in der Prozessierung unter Schutzgas.<sup>51</sup>

Eine weitere Methode zur Umgehung dieses Problems besteht in der Synthese neuer Polythiophenderivate, für welche Polyquaterthiophene (Abb. 3.6, PQT-12) ein Beispiel sind. Diese Struktur zeichnet sich nämlich durch eine gute Regioselektivität und daher durch eine

hohe strukturelle Regelmäßigkeit aus. Zudem ist die Stabilität gegenüber Sauerstoff stark erhöht, so dass on/off-Raten von  $I_{on/off} > 10^7$  an Luft gemessen wurden.<sup>52</sup> Die Synthese von von Polymeren aus Thienothiophenen und Thiophenen (Abb. 3.6, PTTT-14) stellt eine neue Weiterentwicklung von Polythiophenen dar. Neben einer hoch organisierten Morphologie mit großen kristallinen Bereichen zeichnet sich dieses flüssigkristalline Material durch eine hohe Stabilität und Leistung bei Herstellung und Betrieb des OFETs unter Stickstoff-Schutzgas aus. Ein Beispiel für einen weiteres Thiophen-basiertes Polymer stellt TS6T2 (Abb. 3.6) dar. Abgesehen von der großen Anzahl an Thiophen-basierten Polymeren gibt es auch polymere Halbleiter, die aus anderen Substrukturen aufgebaut sind. Beispiele für solche Polymere bestehen in Polytriphenylaminen und Polymeren aus Carbazol-Derivaten (Abb. 3.6, PTAA und PCB-R).<sup>53</sup>



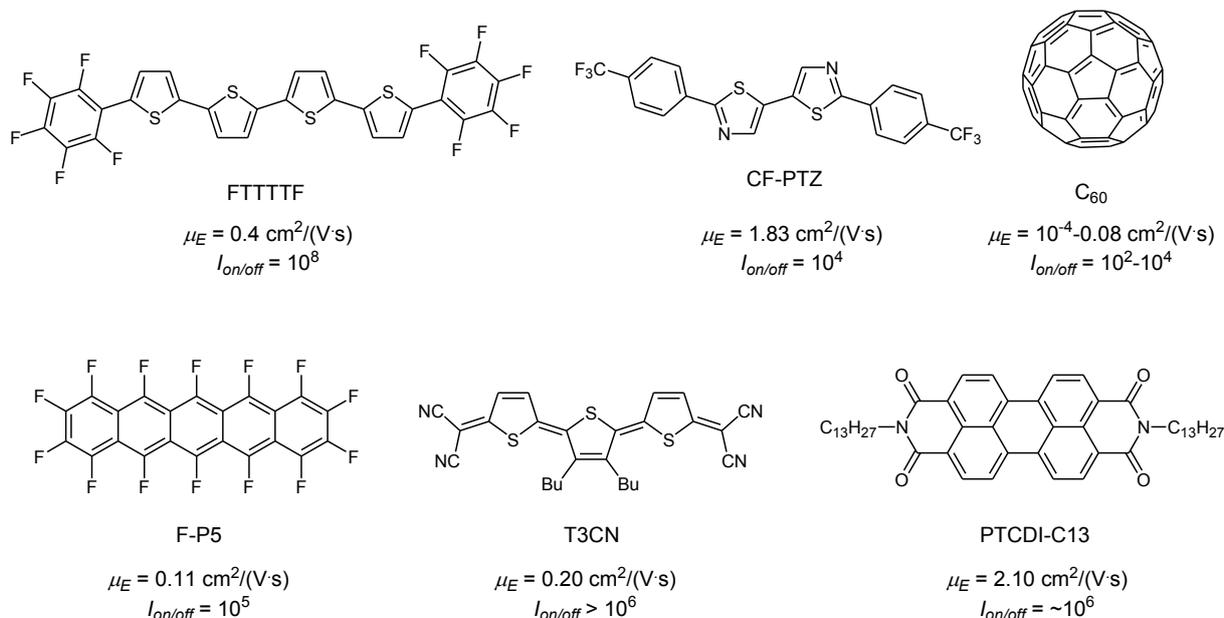
**Abb. 3.6:** Struktur und Leistung einiger polymerer p-Typ Halbleiter in OFETs.

Im Gegensatz zu organischen p-Typ Halbleitern sind nur sehr wenige organische n-Typ Halbleiter bekannt, was daran liegt, dass geeignete Strukturen viel schwerer zu identifizieren sind. Derzeit werden zwei verschiedene Strategien zum Auffinden neuer organischer Elektronenleiter verwendet. Die erste besteht in der Erniedrigung der energetischen Lage der Grenzorbitale von p-Typ Halbleitern durch Substitution mit stark elektronenziehenden Substituenten, während die zweite Methode in der Modifikation der Eigenschaften der Isolatoroberflächen zur Vermeidung von Fallen besteht. Die zweite Methode lässt sich besonders gut bei polymeren Halbleitern anwenden. In Analogie zu den niedermolekularen p-Typ Halbleitern werden oftmals oligomere Thiophene eingesetzt, die mit stark

elektronenziehenden Substituenten wie Cyano-, Perfluoralkyl- und -aryl- oder Carbonyl-Substituenten versehen sind. Ein Beispiel dafür stellt FTTTTF (Abb. 3.7) dar, welches sich durch hohe Elektronenbeweglichkeiten von  $\mu_E = \sim 0.5 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$  sowie hohe on/off-Raten von  $I_{\text{on/off}} = 10^8$  auszeichnet. Der Grund für diese gute Eignung als n-Typ Halbleiter besteht in der nahezu planaren Struktur der Verbindung. Durch intermolekulare  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen zwischen einem Perfluorphenylring und jeweils zwei Thiophenringen des benachbarten Moleküls entstehen große ineinander geschachtelte Lagen mit kleinen Abständen zu benachbarten Lagen.<sup>54</sup>

Ein weiteres Beispiel für einen niedermolekularen n-Typ Halbleiter besteht in CF-PTZ (Abb. 3.7). Diese Struktur weist bei Verwendung von Octadecyltrichlorsilan als Isolator in OFETs ganz hervorragende Elektronenleitungseigenschaften von  $\mu_E = 1.83 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$  auf. Eine Erklärung für diese Qualität der Elektronenleitung liefert die Ausbildung einer sehr geordneten, zweidimensionalen, säulenartigen Struktur mit großen intermolekularen  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen.<sup>55</sup>

Neben diesen beiden n-Typ Halbleitern stellt  $\text{C}_{60}$  (Abb. 3.7) strukturell gesehen eine sehr andere Klasse an Halbleitern dar. Aufgrund seiner Eigenschaft als isotroper Feststoff muss bei der Prozessierung nicht mühsam auf eine genaue Ausrichtung der Moleküle acht gegeben werden. Die Ladungsbeweglichkeit liegt mit einem Wert von  $\mu_E = 0.08 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$  unter der Elektronenbeweglichkeit von kristallinem Fulleren, was sich dadurch erklären lässt, dass der OFET nicht in einer Schutzgasatmosphäre hergestellt wurde. Daher haben Sauerstoffmoleküle die Chance als Elektronenfallen im Kristallgitter von  $\text{C}_{60}$  zu agieren.<sup>56</sup>



**Abb. 3.7:** Struktur und Leistung einiger niedermolekularer, organischer n-Typ Halbleiter in OFETs.

FP5 stellt ein schönes Beispiel für die Strategie der Einführung von elektronenziehenden Substituenten in einen p-Typ Halbleiter dar. So konnte durch die Einführung von 14 Fluorsubstituenten ein n-Typ Halbleiter erhalten werden.<sup>57</sup> Weitere Beispiele für niedermolekulare n-Typ Halbleiter bestehen in Thiophenderivaten oder Perylentetra-carboxydiimiden (Abb. 3.7).<sup>58</sup>

Seit ihrer Entdeckung 1986 wurde die Leistungsfähigkeit von OFETs enorm weiterentwickelt, so dass ebenso gute Leistungen wie bei auf amorphem Silizium basierenden FETs erreicht werden können. Trotzdem können drei Aspekte noch weiter verbessert werden. Grundsätzlich besteht immer Bedarf an Materialien, welche höhere Ladungsbeweglichkeiten als die bislang verwendeten Halbleiter aufweisen. Dieser Wunsch setzt eine gute Kenntnis der für organische Halbleiter geltenden Struktur/Eigenschaftsbeziehungen voraus. Außerdem sollte die Stabilität der eingesetzten Materialien erhöht werden. Die letzte Herausforderung besteht in der Verbesserung der Produktionsweise. Vielversprechende Methoden wie das Aufdrucken müssen daher weiter verbessert werden. Dessen ungeachtet bergen organische Materialien viele Vorteile wie ihr geringes Gewicht, ihre Flexibilität, ihre Transparenz und eine prinzipiell gute Prozessierbarkeit. Daher sollte noch ein wenig Energie in die Erforschung der organischen Halbleitertechnik investiert werden, um die Vorteile organischer Elektronik voll ausschöpfen zu können.

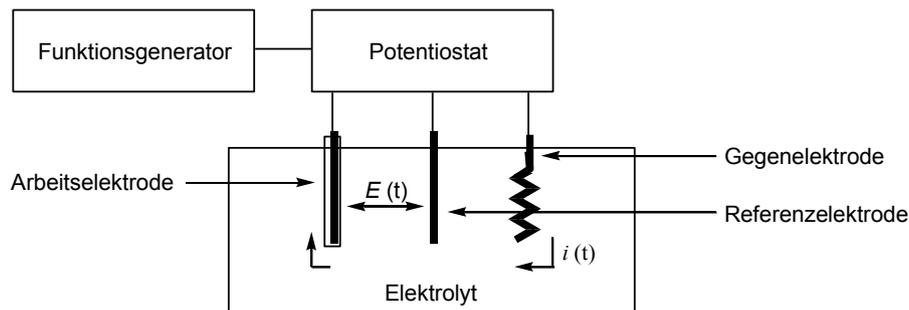
## 3.2 Methoden

### 3.2.1 Cyclovoltammetrie<sup>59</sup>

Cyclovoltammetrie stellt eine elektrochemische Messmethode dar, mit welcher einerseits die Thermodynamik von Redoxsystemen charakterisiert und andererseits die Kinetik von Elektrodenreaktionen untersucht werden kann. Aus diesem Grund umfasst ihr Anwendungsbereich die Untersuchung einfacher Redoxsysteme in der Anorganischen und Organischen Chemie sowie die Charakterisierung von Mehrelektronenübertragungen in der Biochemie oder Makromolekularen Chemie.

Bei einem cyclovoltammetrischen Experiment wird gewöhnlich eine Drei-Elektrodenanordnung verwendet, welche aus Arbeits-, Gegen- und Referenzelektrode besteht (Abb. 3.8). Bei der Durchführung einer Messung tauchen alle drei Elektroden in eine ruhende Elektrolytlösung ein. Zwischen Arbeits- und Referenzelektrode wird ein sich zeitlich linear änderndes Potential angelegt. Dieses startet bei einem Anfangspotential  $E_{Start}$ , steigt bis zum Erreichen des Umkehrpotentials  $E_{\lambda}$  linear an und kehrt anschließend ebenfalls linear zum Anfangspotential zurück. Bei einem Experiment werden meist mehrere solcher Cyclen

durchlaufen. Die Geschwindigkeit  $v = dE/dt$ , mit welcher sich das Potential ändert, nennt man Vorschubgeschwindigkeit und üblicherweise beträgt sie 10 bis 1000 mV/s. Während der Funktionsgenerator die Dreiecksspannung generiert, sorgt der Potentiostat dafür, dass sich zwischen Arbeits- und Referenzelektrode immer die vom Funktionsgenerator vorgegebene Spannung einstellt. Gemessen wird nun der Strom zwischen Arbeits- und Gegenelektrode in Abhängigkeit der sich ändernden Spannung, während die Referenzelektrode aufgrund ihrer großen Impedanz stromlos bleibt.



**Abb. 3.8:** Schematischer Aufbau einer elektrochemischen Messzelle mit Drei-Elektrodenanordnung.

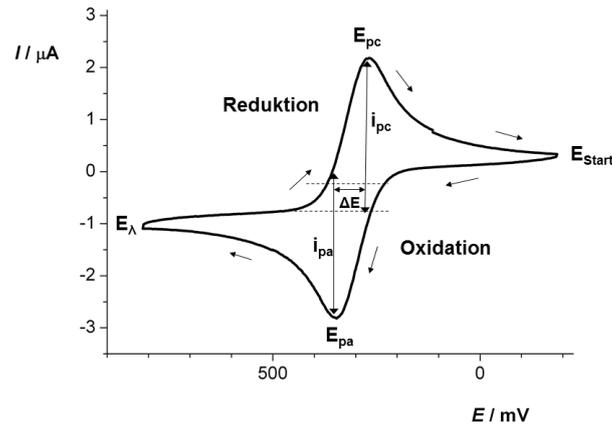
Da während des Experimentes nicht gerührt wird, erfolgt der Massentransport der elektroaktiven Spezies allein durch Diffusion. Zur Sicherung der Leitfähigkeit sowie der Vermeidung von Migrationsströmen wird dem Lösemittel ein Leitsalz in einer Konzentration von  $c = 0.1$  mol/L zugefügt. Aufgrund seiner äußerst hohen Zersetzungsspannung handelt es sich dabei oftmals um Tetra-*n*-butylammoniumhexafluorophosphat.

Falls das Standardpotential der in geringer Konzentration von  $c = 10^{-3}$ - $10^{-4}$  mol/L im Elektrolyten gelösten Substanz innerhalb des erfassbaren Messfensters liegt, fließt ein Strom, welcher in Form eines Cyclovoltammogramms mit charakteristischem Verlauf (Abb. 3.9) aufgezeichnet wird und das elektrochemische Äquivalent eines Spektrums in der klassischen Chemie darstellt.

Das Erscheinungsbild der in Abb. 3.9 gezeigten Strom-Spannungskurve hängt im einfachsten Fall der Übertragung eines Elektrons lediglich vom heterogenen Ladungstransfer sowie dem diffusionsbedingten Massentransport in der Lösung ab. Der heterogene Ladungstransfer zwischen Elektrode und Elektrolyt lässt sich durch die *Butler-Volmer*-Gleichung (3.3) beschreiben.

$$j_A(0,t) = \frac{i}{nFA} = C_A(0,t)k^0 \exp\left[-a \frac{nF}{RT}(E - E^0)\right] - C_B(0,t)k^0 \exp\left[(1-a) \frac{nF}{RT}(E - E^0)\right] \quad (3.3)$$

$k^0$ : Standardgeschwindigkeitskonstante des heterogenen Durchtritts,  $a$ : Durchtrittsfaktor,  $E^0$ : Standardpotential,  $A$ : Elektrodenfläche,  $j$ : Ladungsfluss an der Phasengrenze,  $F$ : Faraday-Konstante



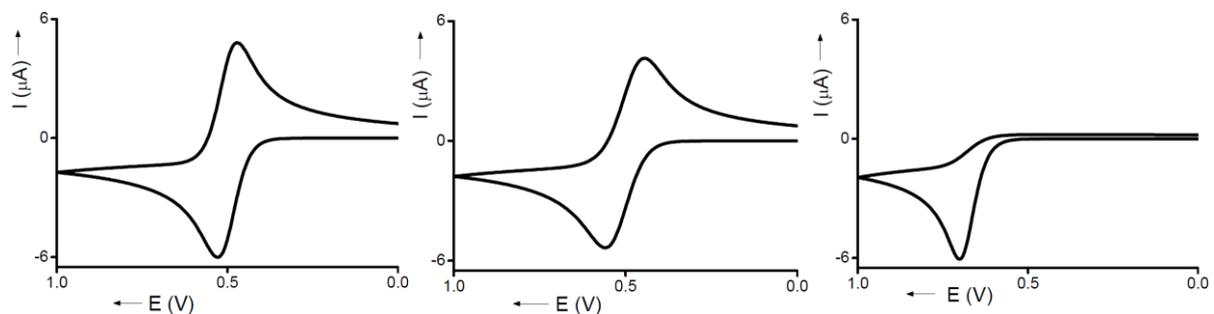
**Abb. 3.9:** Cyclovoltammogramm eines reversiblen Ladungstransfers;  $E_{pc}$ : kathodisches Spitzenpotential,  $E_{pa}$ : anodisches Spitzenpotential,  $E_{\lambda}$ : Umkehrpotential,  $i_{pc}$ : kathodischer Spitzenstrom,  $i_{pa}$ : anodischer Spitzenstrom,  $\Delta E = E_{pa} - E_{pc}$ : Spitzenpotentialaufspaltung.

In Abhängigkeit vom angelegten Potential ändern sich die Oberflächenkonzentrationen der oxidierten  $C_A(0,t)$  und reduzierten Spezies  $C_B(0,t)$  an der Elektrode, so dass ein Konzentrationsunterschied zwischen Elektrodenoberfläche und Lösung auftritt. Der Ausgleich dieses Konzentrationsunterschiedes erfolgt durch diffusionskontrollierten Massentransport, wobei sich die zeitliche Konzentrationsverteilung in der Diffusionsschicht der Dicke  $x$  durch das zweite Ficksche Gesetz (3.4) beschreiben lässt.

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = D_i \frac{\partial^2 c_i}{\partial x^2} \quad (3.4)$$

$D$ : Diffusionskoeffizient,  $i$ : oxidierte oder reduzierte Spezies

Aufgrund der charakteristischen Erscheinungsform der Cyclovoltammogramme und zugehöriger Kenngrößen lassen sich drei verschiedene Arten des Ladungstransfers unterscheiden, welche in reversiblen, quasireversiblen und irreversiblen Ladungstransfer bestehen (Abb. 3.10).



**Abb. 3.10:** Simulation eines Reversiblen (links), quasireversiblen (Mitte), irreversiblen (rechts) Ladungstransfers.<sup>60</sup>

Im Fall des reversiblen Ladungstransfers ist die Geschwindigkeit des heterogenen Ladungstransfers so groß, dass sich an der Phasengrenze ein dynamisches Gleichgewicht einstellt, wodurch sich die *Butler-Volmer*-Gleichung zur *Nernst*-Gleichung (3.5) vereinfacht.

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \left( \frac{c_{ox}}{c_{red}} \right) \quad (3.5)$$

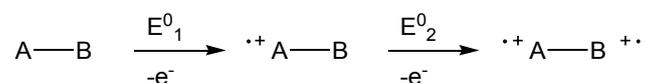
Der resultierende Stromfluss hängt im reversiblen Fall ausschließlich von Massentransport als langsamsten Schritt ab. Die charakteristische Form des Cyclovoltammogramms einer reversiblen Oxidation entsteht durch potentialabhängige Änderung der Konzentration der redoxaktiven Spezies an der Elektrodenfläche und den synchron ablaufenden Diffusionsprozessen. Bei steigendem Potential wird das neutrale Molekül zum Radikalkation oxidiert, wodurch die Konzentration der neutralen Verbindung an der Elektrodenoberfläche abnimmt. Als Folge bildet sich ein Konzentrationsgradient und es gelangen durch Diffusion weitere neutrale Moleküle zur Elektrode. Sobald die Oberflächenkonzentration der neutralen Moleküle sehr klein ist, wird das Strommaximum  $i_{pa}$  erreicht. Die sich ausdehnende Diffusionsschicht bewirkt nun einen Abfall des Konzentrationsgradienten an der Elektrode, wodurch als Folge der Strom  $i$  trotz weiterem Anstieg des Potentials abnimmt. Nach Überschreitung des Umkehrpotentials laufen analoge Prozesse in umgekehrter Richtung ab. Die Potentialdifferenz zwischen den beiden Spitzenströmen beträgt im Fall eines reversiblen Elektronentransfers  $\Delta E = 58 \text{ mV}$ .

Von reversiblen Elektronentransfer unterscheidet man quasireversiblen Elektronentransfer (Abb. 3.10, Mitte), bei welchem sowohl der heterogene Ladungstransfer als auch der diffusionsbedingte Massentransport Einfluss nehmen. Da die Geschwindigkeit von Diffusion und Ladungstransfer ähnlich groß ist, lässt sich die *Nernst*-Gleichung näherungsweise anwenden. Im Gegensatz zum reversiblen Ladungstransfer ist die Potentialdifferenz zwischen den Spitzenströmen größer als 58 mV und lässt sich durch eine Variation der Vorschubgeschwindigkeit ebenfalls verändern. Im Extremfall lassen sich so Elektrodenreaktionen durchführen, die entweder durchtritts- oder diffusionskontrolliert verlaufen.

Als letzten Fall gibt es irreversiblen Elektronentransfer (Abb. 3.10, rechts), bei welchem der Ladungstransfer extrem langsam abläuft. Dies hat zur Folge, dass der beobachtete Strom durch die Geschwindigkeit des Ladungstransfers kontrolliert wird, so dass die *Nernst*-Gleichung unter diesen Bedingungen nicht mehr gültig ist. Im Cyclovoltammogramm ist der Abstand zwischen anodischen und kathodischen Peakpotential sehr groß oder es ist im Grenzfall gar kein Gegenpeak auszumachen.

Abgesehen von einfachem Elektronentransfer gibt es auch Redoxsysteme, die mehrere Elektronen übertragen. Im Fall der Übertragung von zwei Elektronen spricht man von einem

EE-Mechanismus. Da die Übertragung von zwei Elektronen in einem Schritt aufgrund der hohen Aktivierungsenergie nur sehr selten auftritt, erfolgt die Zweielektronenübertragung gewöhnlich in zwei getrennten Schritten (Schema 3.1).



**Schema 3.1:** Zweielektronenübertragung in zwei getrennten Schritten.

In Abhängigkeit von der Lage der beiden Redoxpotentiale  $E_1^0$  und  $E_2^0$  zueinander lassen sich drei verschiedene Fälle unterscheiden. Ist die Potentialdifferenz beider Redoxzentren groß, so lassen sich zwei separierte Einelektronentransferstufen erkennen (Abb. 3.11, links). Abgesehen vom heterogenen Elektronentransfer zwischen Elektrode und Elektrolyt findet in Lösung schneller, homogener Elektronentransfer zwischen Substratmolekülen verschiedener Oxidationsstufen statt (Schema 3.2). Aus diesem Grund lässt sich jeder EE-Mechanismus auch als  $\text{EE}_{\text{Komp}}$ -Mechanismus deuten.



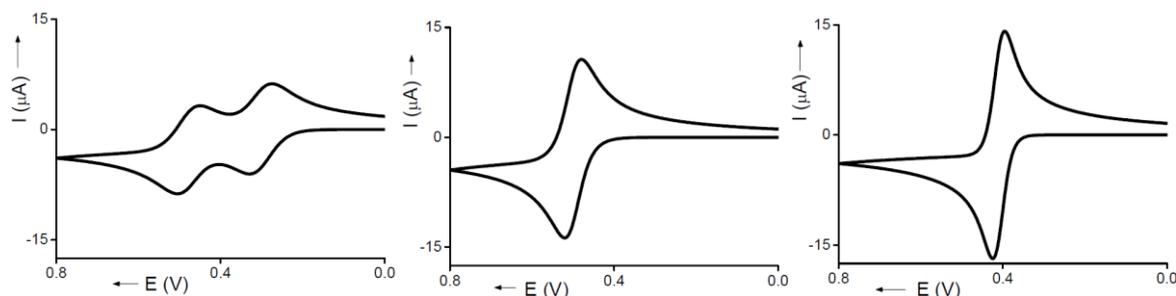
**Schema 3.2:** Komproportionierungsgleichgewicht.

Da es sich um sehr schnelle homogene Elektronentransferreaktionen handelt, ist das Komproportionierungsgleichgewicht bei voltammetrischen Messungen eingestellt. Daher lässt sich aus der Differenz der Standardpotentiale die Semichinonbildungskonstante  $K_{SEM}$  bestimmen (Gl. 3.6), anhand derer die Stabilität von Radikalkationen bewertet werden kann. So liefern große Werte einen Hinweis auf besonders stabile Radikalkationen.

$$K_{SEM} = 10^{\left| \frac{E_0^{+1/+2} - E_0^{0/+1}}{0,059} \right|} \quad (3.6)$$

Ein weiterer Fall entsteht, wenn die Potentialdifferenz zwischen den beiden Redoxzentren kleiner als 100 mV ist, denn dann lässt sich im Cyclovoltammogramm nur ein gemeinsames Signal erkennen, dessen Strom allerdings doppelt so hoch wie bei einem Einelektronentransfer ist (Abb. 3.11, Mitte).

Ganz selten ist der Energieaufwand für den zweiten Elektronentransfer geringer als für den ersten, was sich in den Cyclovoltammogrammen an einem 2.82 mal so hohen Strom und einer sehr geringen Verschiebung von Peak und Gegenpeak um  $\Delta E = 28$  mV erkennen lässt (Abb. 3.11, rechts).



**Abb. 3.11:** Großer (links), kein (Mitte) und negativer (rechts) Potentialabstand zwischen den einzelnen Redoxstufen. Simulation mit identischen homogenen und heterogenen Parametern.<sup>60</sup>

### 3.2.2 Quantitative Beschreibungsmöglichkeiten von Struktur-/Reaktivitäts-Beziehungen

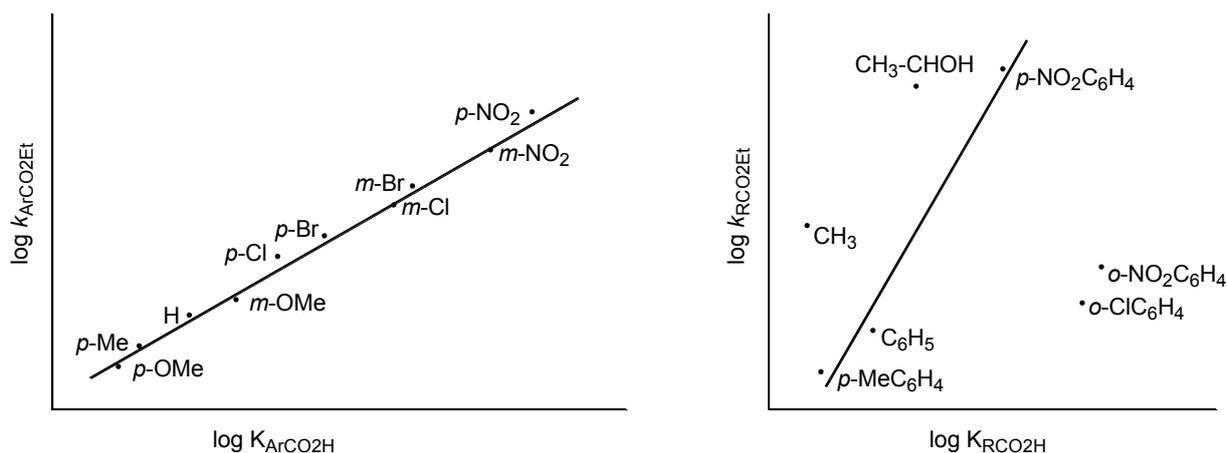
Ein fundamentales Konzept der Organischen Chemie besagt, dass ähnliche Substanzen auch ähnlich reagieren und dass Veränderungen der Struktur Veränderungen der Reaktivität nach sich ziehen. Mit der Frage ob und wie sich dieser qualitative Zusammenhang zwischen Struktur und Reaktivität quantifizieren lässt, haben sich Anfang des letzten Jahrhunderts viele Chemiker befasst. *Brønsted* und *Pedersen* untersuchten 1924 die basenkatalysierte Zersetzung von Nitramin<sup>61</sup> und fanden einen linearen Zusammenhang zwischen dem Logarithmus der Reaktionsrate  $k$  und der Basenstärke  $\log K$ . Das Bemerkenswerte an diesen Ergebnissen liegt im linearen Zusammenhang zwischen  $\log K$  und  $\log k$ , welcher auch die freie Standardenthalpie  $-RT \log K$  linear mit der freien Aktivierungsenthalpie  $-RT \log k$  verknüpft, so dass dieser Zusammenhang später auch als lineare Freie-Enthalpie-Beziehung<sup>62</sup> bezeichnet wurde.

In den darauffolgenden Jahren wurden auch bei anderen Reaktionen Zusammenhänge zwischen der Reaktionsrate und der Gleichgewichtskonstanten gefunden. *Hammett* und *Pfluger* gelang 1933 eine etwas hervorstechende Korrelation,<sup>63</sup> denn sie fanden einen linearen Zusammenhang zwischen dem Logarithmus der Geschwindigkeitskonstante einer Serie an Reaktionen mit dem Logarithmus der Gleichgewichtskonstante einer anderen Serie an Reaktionen, was einen neuen Ansatz darstellte. Bei dieser Arbeit betrachteten sie die Reaktion einer Serie an Methylestern mit Trimethylamin (Schema 3.3, A1) und korrelierten den Logarithmus der Reaktionsrate dieser Reaktionen mit dem Logarithmus der Gleichgewichtskonstante der Hydrolyse der entsprechenden Carbonsäure (Schema 3.3, B).



**Schema 3.3:** Von *Hammett* und *Pfluger* korrelierte Reaktionen.

Ein weiteres Beispiel für eine solche Korrelation wurde 1935 ebenfalls von *Hammett* veröffentlicht.<sup>64</sup> Bei diesem Versuch wurde die alkalische Hydrolyse von Ethylestern betrachtet (Schema 3.3, A2) und wieder der Logarithmus der Reaktionskonstante dieser Reaktion mit dem Logarithmus der Gleichgewichtskonstanten der Hydrolyse der entsprechenden Carbonsäuren korreliert (Schema 3.3, B). Dabei hat sich gezeigt, dass eine lineare Korrelation nur für *meta*- und *para*-substituierte Benzoesäureester möglich ist (Abb. 3.12, links). Enthält die Korrelation hingegen Werte für *ortho*-substituierte Benzoesäureester oder aliphatische Ethylester, so liegen diese außerhalb eines linearen Zusammenhangs (Abb. 3.12, rechts).



**Abb. 3.12:** Auftragung der logarithmierten Reaktionsrate gegen den Logarithmus der Gleichgewichtskonstante für die Hydrolyse von Ethylestern.

Der Grund für diese Abweichung von einem linearen Zusammenhang ist in sterischen Gründen zu suchen. Bei der basenkatalysierten Hydrolyse von Estern findet als erster und geschwindigkeitsbestimmender Schritt der nucleophile Angriff des Hydroxidions an das Carbonylkohlenstoffatom statt, welcher im Fall von *ortho*-Substitution oder aliphatischen Verbindungen aus sterischen Gründen erschwert ist.<sup>65</sup> An seinen Erfahrungen bei der Korrelation von Reaktionsraten und Gleichgewichtskonstanten anknüpfend wurde von *Hammett* ein System zur Quantifizierung von Substituenteneinflüssen entwickelt.<sup>66</sup> Für die Hydrolyse eines substituierten Ethylesters und die Reaktion einer gleichartig substituierten Benzoesäure gilt Zusammenhang (3.7).

$$\log k_X = \rho \log K_X + c \quad (3.7)$$

Wendet man den gleichen Zusammenhang zur Beschreibung der unsubstituierten Verbindungen an, so ergibt sich Gl. 3.8.

$$\log k_H = \rho \log K_H + c \quad (3.8)$$

Durch Subtraktion der Gl. 3.8 von 3.7 ergibt sich Zusammenhang (3.9).

$$\log\left(\frac{k_X}{k_H}\right) = \rho \log\left(\frac{K_X}{K_H}\right) = \rho\sigma \quad (3.9)$$

Nach ihrem Entwickler wird Gl. 3.9 heute als *Hammett-Gleichung* bezeichnet. Um sein Ziel der quantitativen Beschreibung von Struktur/Reaktivitätsbeziehungen zu erreichen, wählte *Hammett* die Hydrolyse von substituierten Benzoesäuren in Wasser bei einer Temperatur von 25 °C als Standardreaktion und definierte ihre Reaktionskonstante als  $\rho = 1$ .<sup>64</sup> Aus dieser Wahl ergibt sich die Definition der Substituenten-Konstante  $\sigma$  (3.10).

$$\sigma = \log\left(\frac{K_X}{K_H}\right) = pK_{a(H)} - pK_{a(X)} = \Delta pK_a \quad (3.10)$$

Lediglich mit Hilfe des  $pK_a$ -Wertes der entsprechend substituierten Benzoesäure lassen sich mit diesem Verfahren für eine Vielzahl an Substituenten die zugehörigen  $\sigma$ -Parameter bestimmen, von denen eine Auswahl in Tab. 3.2 zusammengestellt ist.

**Tab. 3.2:** Substituentenparameter<sup>67</sup> nach *Hammett* und ihre modifizierten Werte.<sup>68</sup>

| Substituent       | $\sigma_p$ | $\sigma_m$ | $\sigma_p^-$ | $\sigma_p^+$ |
|-------------------|------------|------------|--------------|--------------|
| NMe <sub>2</sub>  | -0.63      | -0.10      | -0.12        | -1.70        |
| OMe               | -0.28      | 0.10       | -0.26        | -0.78        |
| t-Bu              | -0.15      | -0.09      | -0.13        | -0.26        |
| Me                | -0.14      | -0.06      | -0.17        | -0.31        |
| H                 | 0          | 0          | 0            | 0            |
| F                 | 0.15       | 0.34       | -0.03        | -0.07        |
| Cl                | 0.24       | 0.37       | 0.18         | 0.11         |
| Br                | 0.26       | 0.37       | 1.25         | 0.15         |
| CO <sub>2</sub> R | 0.44       | 0.35       | 0.64         | 0.48         |
| CF <sub>3</sub>   | 0.54       | 0.43       | 0.65         | 0.61         |
| CN                | 0.65       | 0.61       | 1.00         | 0.66         |
| NO <sub>2</sub>   | 0.81       | 0.71       | 1.27         | 0.79         |

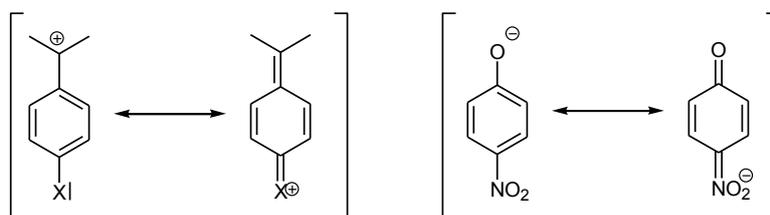
Bei einer Betrachtung der Tabelle zeigt sich zunächst, dass Wasserstoff als Substituent sowohl in *para*- als auch in *meta*-Position einen Koeffizienten von null besitzt, was an der Definition des  $\sigma$ -Parameters liegt. Darüber hinaus sticht ins Auge, dass elektronenziehende Substituenten positive Parameter ( $\sigma > 0$ ) besitzen, während elektronenschiebende Substituenten negative Parameter ( $\sigma < 0$ ) aufweisen. Die einzige Abweichung von dieser Beobachtung stellt der Methoxy-Substituent dar, denn sein  $\sigma_p$ -Parameter besitzt ein negatives Vorzeichen, wohingegen sein  $\sigma_m$ -Parameter ein positives Vorzeichen hat. Bei einem Vergleich der Werte der  $\sigma_p$ -Parametern mit den  $\sigma_m$ -Parametern bei gleichem Substituent fällt außerdem auf, dass die Werte teilweise erheblich voneinander abweichen. Die Erklärung dafür liegt in der Tatsache, dass sich die  $\sigma_p$ -Parameter als die Summe von induktiven und mesomeren Effekten verstehen, während die  $\sigma_m$ -Parameter von den induktiven Effekten dominiert werden. Eine Methoxy-Gruppe übt generell einen +M-Effekt und einen -I-Effekt aus, welche in unterschiedliche Richtungen wirken. Befindet sich der Methoxy-Substituent in *meta*-Position, so wirkt sich nur der elektronenziehende induktive Effekt des stark elektronegativen Sauerstoffs aus, wodurch ein positiver  $\sigma_m$ -Parameter zustande kommt. Befindet sich der gleiche Substituent aber in *para*-Position, so treten beide Effekte auf, von denen der elektronenschiebende +M-Effekt aber überwiegt. Aus diesem Grund besitzt der  $\sigma_p$ -Parameter des Methoxy-Substituenten ein negatives Vorzeichen.

Abgesehen vom Substituentenparameter  $\sigma$  kommt in Gl. 3.9 der Reaktionsparameter  $\rho$  vor, welcher in einem *Hammett*-Plot der Steigung entspricht. Die Werte für diesen Parameter spiegeln die Empfindlichkeit einer Reaktion gegenüber Substituenteneinflüssen relativ zur Standardreaktion wider (Tab. 3.3). Bei einem Reaktionsparameter von  $\rho = 0$  ist eine Reaktion insensitiv gegenüber Substituenteneinflüssen. Je größer der Betrag des Reaktionsparameters ist, desto stärker ist der Einfluss der Substituenten und desto stärker ist die Ladungsänderung im Übergangszustand. Besitzt ein Reaktionsparameter ein negatives Vorzeichen, so bedeutet dies, dass sich beim Übergangszustand des geschwindigkeitsbestimmenden Schritts der Reaktion ein Kation nahe des Reaktionszentrums oder an diesem befindet. Ist hingegen das Vorzeichen des Reaktionsparameters positiv, dann bildet sich im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Reaktion ein Anion nahe des Reaktionszentrums aus oder eine positive Ladung wird abstrahiert.

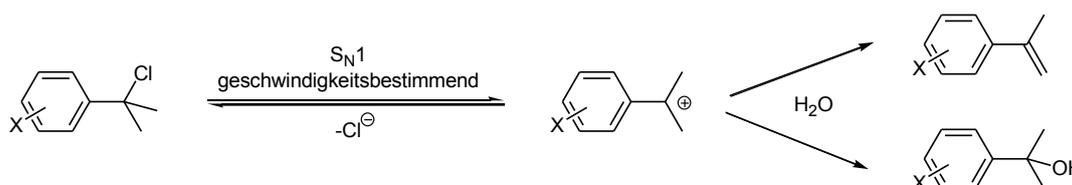
**Tab. 3.3:** Reaktionsparameter  $\rho$  für ausgewählte Reaktionen.<sup>69</sup>

| Eintrag | Reaktion  | Lösemittel            | Temperatur/°C | $\rho$ |
|---------|---|-----------------------|---------------|--------|
| 1       | $\text{ArH} + \text{NO}_2^{\oplus} \longrightarrow \text{ArNO}_2 + \text{H}^{\oplus}$                     | $\text{Ac}_2\text{O}$ | 18            | -5.93  |
| 2       | $\text{ArNH}_2 + \text{PhCOCl} \longrightarrow \text{PhCONHAr} + \text{HCl}$                              | Toluol                | 25            | -2.78  |
| 3       | $\text{ArCOOH} + \text{MeOH} \xrightarrow{\text{H}^{\oplus}} \text{ArCOOMe} + \text{H}_2\text{O}$         | MeOH                  | 25            | -0.23  |
| 4       | $\text{ArCO}_2\text{Et} + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{H}^{\oplus}} \text{ArCOOH} + \text{EtOH}$ | 60 % EtOH             | 100           | 0.14   |
| 5       | $\text{ArCOOH} \rightleftharpoons \text{ArCOO}^{\ominus} + \text{H}^{\oplus}$                             | $\text{H}_2\text{O}$  | 25            | 1.00   |
| 6       | $\text{ArNH}_3^{\oplus} \longrightarrow \text{ArNH}_2 + \text{H}^{\oplus}$                                | $\text{H}_2\text{O}$  | 25            | 2.77   |

Mit Hilfe der vorher beschriebenen  $\sigma$ -Parametern lässt sich bei vielen Reaktionen der elektronische Einfluss von verschiedenen Substituenten treffend beschreiben. Eine Ausnahme bilden Reaktionen, bei denen das Reaktionszentrum direkt an den Benzolring gebunden ist, so dass eine direkte Resonanz zwischen Substituent und Reaktionszentrum existiert (Schema 3.4).

**Schema 3.4:** Beispiele für direkte Resonanz zwischen Substituent und Reaktionszentrum.

Für eine gute Beschreibung solcher Reaktionen war die Entwicklung von neuen Substituentenparametern nötig, welche von *Brown* und *Okamoto* für elektronenschiebende Substituenten realisiert wurde.<sup>70</sup> Als Referenzreaktion diente ihnen die Hydrolyse von Cumylchlorid, in deren erstem Schritt nach einem  $\text{S}_{\text{N}}1$ -Mechanismus ein Chloridion unter Bildung eines Cumylkations abgespalten wird (Schema 3.5).

**Schema 3.5:** Hydrolyse von Cumylchlorid.

Im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt dieser Reaktion wird demnach ein Carbeniumion als Intermediat gebildet, was von elektronenschiebenden Substituenten stark beschleunigt

wird. Bei Darstellung der Ergebnisse für *meta*-substituierte Cumylchloride in Form eines *Hammett*-Plots stellt man fest, dass die Werte einem linearen Zusammenhang folgen. Dies liegt an der mangelnden Möglichkeit der Resonanz zwischen Substituent und Reaktionszentrum, so dass sich mittels dieser Daten reibungslos die Reaktionskonstante mit einem Wert von  $\rho = -4.620$  bestimmen lässt.<sup>70</sup> Bei Berücksichtigung der Tatsache, dass sich bei einer erfolgreichen Korrelation Werte für *meta*- und auch *para*-substituierte Verbindungen in einem einzigen linearen *Hammett*-Plott darstellen lassen (Abb. 3.12, rechts), lassen sich aus der Reaktionskonstante der *meta*-substituierten Verbindung neue Substituentenparameter für *para*-substituierte Verbindungen berechnen, welchen man den Namen  $\sigma_p^+$ -Parameter gegeben hat.

Ein analoges Vorgehen wurde von *Hammett* bei der Bestimmung der Substituentenparameter für elektronenziehende Substituenten verwendet, welche mit dem Reaktionszentrum über direkte Resonanz in Wechselwirkung treten.<sup>71</sup> Als Referenzreaktion wurde in diesem Fall die Solvolyse von Phenolen verwendet. Auf diese Weise wurden für verschiedenste Substituenten  $\sigma_p^-$ -Parameter bestimmt. In Tab. 3.2 sind für einige geläufige Substituenten  $\sigma_p^+$ - und  $\sigma_p^-$ -Parameter zusammenfassend dargestellt. Bei einem Vergleich dieser Parameter mit den entsprechenden  $\sigma_p$ -Parametern fällt auf, dass  $\sigma_p^- > \sigma_p$  und  $\sigma_p^+ < \sigma_p$ . Korreliert eine Reaktion besser mit den modifizierten als den ursprünglichen *Hammett*-Parametern, so lässt sich daran ablesen, dass das Reaktionszentrum in Resonanzwechselwirkung mit den Substituenten steht.

Bei Betrachtung einer großen Anzahl an Reaktionen lässt sich feststellen, dass die Werte für den Substituentenparameter für *p*-NMe<sub>2</sub> nicht den Parametern  $\sigma_p$  oder  $\sigma_p^+$  entsprechen, sondern Werte annehmen, die zwischen diesen beiden Extremen liegen. Dies liegt am unterschiedlichen Ausmaß der Änderung der Elektronendichte am Reaktionszentrum der jeweiligen Reaktion, was eine verschieden stark ausgeprägte Resonanzstabilisierung zur Folge hat. Von *Yukawa* und *Tsuno* wurde eine Methode zur Beschreibung des Ausmaßes der Resonanzstabilisierung entwickelt,<sup>72</sup> indem die lineare Freie-Enthalpie-Beziehung nach *Hammett* auf elektrophile Reaktionen angewendet wurde.

$$\log\left(\frac{k_x}{k_H}\right) = \rho[\sigma_p + r(\sigma_p^+ - \sigma_p)] \quad (3.11)$$

Der in Gleichung (3.11) enthaltene Term  $r(\sigma_p^+ - \sigma_p)$  beschreibt den Anteil der Resonanzstabilisierung quantitativ. Falls  $r = 0$  fällt der gesamte Korrekturterm weg und zur Beschreibung der Reaktion kann Parameter  $\sigma_p$  verwendet werden, was besagt, dass das Reaktionszentrum durch den Substituenten nur durch minimale Resonanzwechselwirkung stabilisiert wird. Für  $r = 1$  vereinfacht sich der Term in eckigen Klammern zu  $\sigma_p^+$ , was eine maximale Resonanzstabilisierung bedeutet. Bei gemessener Reaktionsrate für *meta*- und

*para*-substituierte Verbindungen lassen sich bei bekannten Substituentenparametern  $\sigma_p$  und  $\sigma_p^+$  die zugehörigen Werte für  $r$  einfach bestimmen. Reaktionen mit einem nucleophilen Angriff als geschwindigkeitsbestimmendem Schritt lassen sich mittels eines analogen Verfahrens ebenfalls genauer beschreiben (3.12).<sup>73</sup>

$$\log\left(\frac{k_x}{k_H}\right) = \rho[\sigma_p + r(\sigma_p^- - \sigma_p)] \quad (3.12)$$

Neben diesen Möglichkeiten den mesomeren Einfluss von Substituenten zu beschreiben, wurden im Gegenzug auch Systeme untersucht, mit deren Hilfe sich der induktive Effekt eines Substituenten quantifizieren lässt. Von *Roberts* und *Moreland* wurde die Hydrolyse von Bicyclooctancarbonsäuren in Wasser bei 25 °C als Standardreaktion zum Erhalt von induktiven Substituentenparametern vorgeschlagen (Schema 3.6),<sup>74</sup> denn in diesen starren Systemen können nur induktive Wechselwirkungen zwischen Substituent und Reaktionszentrum auftreten.



**Schema 3.6:** Standardreaktion nach *Roberts* und *Moreland* zum Erhalt von induktiven Substituentenparametern.

Analog zur ursprünglichen Methode nach *Hammett* können bei bekannten  $pK_a$ -Werten der Bicyclooctancarbonsäuren für jeden beliebigen Substituenten Parameter zur Beschreibung des induktiven Einflusses erhalten werden (Gl. 3.13).

$$\sigma_I = \log K_X - \log K_H = pK_{a(X)} - pK_{a(H)} = \Delta pK_a \quad (3.13)$$

Neben dieser Standardreaktion wurden noch viele weitere Reaktionen als Standardreaktion vorgeschlagen, so dass es eine Vielzahl leicht unterschiedlicher  $\sigma_I$ -Parameter gibt.<sup>68</sup> Als völlig alternativer Ansatz wurde auch die Verwendung chemischer Verschiebungen in der <sup>19</sup>F-NMR Spektroskopie von *meta*-substituierten Fluorbenzolen vorgeschlagen.<sup>75</sup>

Nachdem sich der induktive Einfluss eines Substituenten mittels  $\sigma_I$ -Parameter eindeutig quantifizieren ließ, wurde von *Roberts* und *Moreland* die Vorstellung entwickelt, dass sich der ursprüngliche *Hammett*-Parameter als Summe aus induktiven und mesomeren Effekten versteht (Gl. 3.14).<sup>74</sup>

$$\sigma = \sigma_I + \sigma_R \quad (3.14)$$

Unter induktivem Effekt ist der Einfluss eines Substituenten durch den Raum und über die Sigmabindungen zu verstehen. Im Gegensatz dazu versteht man unter mesomerem Effekt die Möglichkeit eines Substituenten über die  $\pi$ -Orbitale mit dem Reaktionszentrum in Wechselwirkung zu treten. Bei bekannten Werten für  $\sigma_{m/p}$  und  $\sigma_I$  lässt sich der

Resonanzparameter  $\sigma_R$  einfach berechnen, da es keine Methode gibt diesen Wert direkt zu messen. Mittels dieser beiden neuen Parameter wurde von *Taft* eine Gleichung mit zwei Substituentenkonstanten entwickelt (Gl. 3.15), die zur getrennten Betrachtung des Einflusses von induktiven Effekten und von mesomeren Effekten dient.<sup>76</sup>

$$\log\left(\frac{k}{k_0}\right) = \rho_I \sigma_I + \rho_R \sigma_R \quad (3.15)$$

Ein weiterer Vorschlag für die getrennte Betrachtung von induktiven und mesomeren Effekten stammt von *Swain* und *Lupton*<sup>77</sup>, denn auch sie führten einen Feldanteil  $F$  und einen Resonanzanteil  $R$  ein (Gl. 3.16).

$$\sigma = fF + rR \quad (3.16)$$

Zur Definition des Feldanteils  $F$  bedienten sie sich der von *Roberts* und *Moreland* entwickelten induktiven Substituentenparameter  $\sigma_I$  und der Vorstellung, dass die ursprünglichen *Hammett*-Parameter  $\sigma_m$  und  $\sigma_p$  zu einem gewissen Anteil aus den induktiven Substituentenparametern bestehen. Aufgrund dieser Annahmen definierten sie den Feldanteil als Linearkombination der *Hammett*-Parameter  $\sigma_m$  und  $\sigma_p$  (Gl. 3.17).

$$F = \sigma_I = a\sigma_m + b\sigma_p + c \quad (3.17)$$

Da für viele Substituenten die drei in Gl. 3.17 vorkommenden Parameter bekannt sind, lassen sich durch deren Nutzung die Konstanten  $a$ ,  $b$  und  $c$  bestimmen.

$$F = 2.18\sigma_m - 0.58\sigma_p - 0.01 \quad (3.18)$$

Ausgehend von der Annahme, dass bei *para*-substituierten Verbindungen der Resonanzanteil maximal groß ist, folgt  $r = 1$ , so dass sich Gl. 3.16 zu Gl. 3.19 vereinfacht.

$$\sigma_p = fF + R \quad (3.19)$$

Die Bestimmung des Feldanteils  $f$  wurde anhand des Substituenten  $\text{NMe}_3^+$  vorgenommen. *Swain* und *Lupton* nahmen an, dass dieser Substituent über keinen Resonanzanteil verfügt  $R = 0$ . Der  $\sigma_p$ -Parameter für diesen Substituenten beträgt  $\sigma_p = 0.82$  und der Feldanteil lässt sich mittels Gl. 3.18 zu  $F = 1.46$  berechnen. Mit diesen Daten lässt sich der Feldanteil  $f$  mit Gl. 3.19 einfach zu  $f = 0.56$  berechnen. Nach Umstellung von Gl. 3.18 lässt sich mit diesem Wissen für jeden denkbaren Substituenten der Resonanzanteil  $R$  berechnen (Gl. 3.20).

$$R = \sigma_p - 0.56F \quad (3.20)$$

Die *Swain-Lupton*-Parameter  $R$  und  $F$  werden häufig zur Korrelation verschiedener Daten verwendet, wobei der Korrelationskoeffizient verschieden gut ausfallen kann. Daher wurden die Parameter oft an zwei Punkten kritisiert. Zum einen wurden die Werte für den Feldanteil  $f$  oftmals nicht gemessen, sondern lediglich aus anderen Parametern berechnet und zum

anderen wurden die Werte für den Resonanzanteil  $R$  über die Annahme, dass  $\text{NMe}_3^+$  keine Resonanzstabilisierung ermöglicht, bestimmt. Diese Annahme wurde aber später widerlegt, denn dieser Substituent leistet einen kleinen elektronenschiebenden Resonanzanteil.

Neben den hier vorgestellten Ansätzen und Parametern gibt es noch viele weitere Vorschläge zur Beschreibung von Struktur/Eigenschaftsbeziehungen, zu denen z. B. eine von *Taft* entwickelte Methode zur Beschreibung aliphatischer Systeme gehört.<sup>78</sup> Dieser Text beschreibt die ursprünglichen und bekanntesten Parameter. Neben einer Korrelation der Geschwindigkeitskonstanten gegen die Substituentenparameter ist auch die Korrelation verschiedenster physikalischer Eigenschaften gegen die Substituentenparameter möglich. Eine lineare Korrelation gegen einen bestimmten Parameter zeigt, ob die physikalische Größe eher von induktiven oder mesomeren Effekten oder einer Mischung beider Effekte beeinflusst wird.

### 3.3 N-substituierte Dithienothiazine

#### 3.3.1 Literaturübersicht

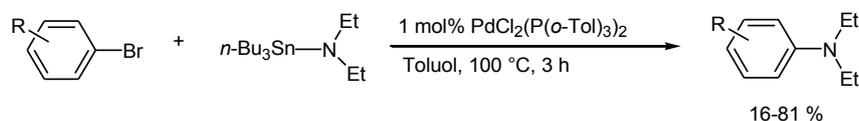
##### 3.3.1.1 *Buchwald-Hartwig-Aminierung*

Aromatische Amine stellen ein sehr häufig auftretendes Strukturelement dar, denn sie kommen in vielen biologisch aktiven Verbindungen vor<sup>79</sup> und finden daher sowohl in der Pharmazie<sup>80</sup> als auch in der Agrarchemie<sup>81</sup> Anwendung. Darüber hinaus zeigen aromatische Amine interessante elektronische und mechanische Eigenschaften,<sup>82</sup> lassen sich als Pigmente<sup>83</sup>, in der Fotografie<sup>84</sup> sowie Xerographie<sup>85</sup> verwenden,<sup>86</sup> werden beim Design neuer Liganden genutzt und kommen in Polymeren oder Flüssigkristallen<sup>79a</sup> vor. Aufgrund dieses breiten Anwendungsspektrums stellt ihre Synthese nicht nur für die akademische Welt sondern auch für die Industrie ein erstrebenswertes Ziel dar.<sup>79a,86</sup>

Den Grundstein zu einer effizienten, einfach durchführbaren Synthese von Arylaminen unter milden Bedingungen haben *Buchwald* und *Hartwig* mit ihrer unabhängigen Entdeckung der Aminierung von Arylbromiden<sup>87</sup> gelegt. Obwohl zu diesem Zeitpunkt durchaus Alternativen zum Palladium-katalysierten Ansatz vorhanden waren<sup>88</sup>, wurde die Entdeckung *Buchwalds* und *Hartwigs* von vielen Forschungsgruppen aufgegriffen und enorm vorangetrieben, so dass die *Buchwald-Hartwig-Aminierung* heute eine wichtige Methode der CN-Bindungsknüpfung mit einer immensen Anwendungsbreite darstellt.

Obwohl erste Palladium-katalysierte Verknüpfungen von Kohlenstoffatomen bereits in den 70er Jahren von *Corriu*<sup>89</sup>, *Negishi*<sup>90</sup> und *Sonogashira*<sup>91</sup> entwickelt wurden, erfolgte die Entwicklung der Palladium-katalysierten CN-Bindungsknüpfung erst später. Den ersten

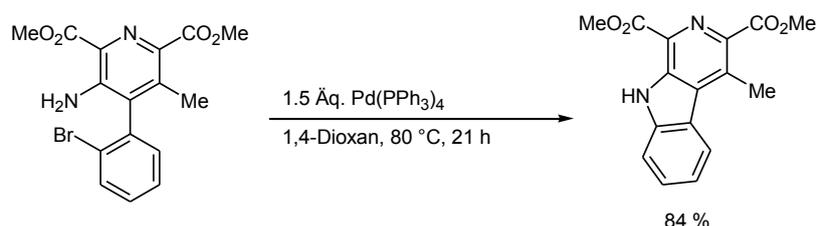
Meilenstein auf diesem Weg lieferten die Ergebnisse von *Migita* im Jahr 1983,<sup>92</sup> welcher die erste Palladium-katalysierte Synthese eines Arylamins durch Reaktion eines Zinnamids mit einem Arylbromid beschrieb (Schema 3.7).



**Schema 3.7:** Palladium-katalysierte Synthese von *N,N*-Diethylanilinen nach *Migita*.

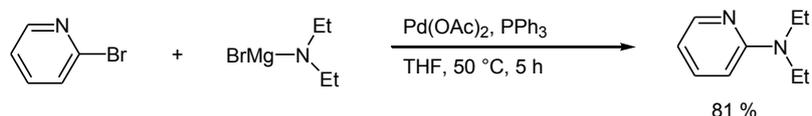
Auch wenn diese Synthese auf elegante Weise einen Zugang zu Arylaminen lieferte, so verhinderte der stöchiometrische Einsatz von giftigen, hydrolyseempfindlichen und schwer zu synthetisierenden Organozinnverbindungen den großen Durchbruch dieser Reaktion.

Nahezu zeitgleich wurde von *Boger* eine zinnfreie intramolekulare Variante der Arylaminierung vorgestellt (Schema 3.8).<sup>93</sup> Bei dieser Synthese wurde zum ersten Mal ein Arylbromid direkt aminiert, aber die Verwendung von stöchiometrischen Mengen an teurem Palladiumkatalysator und die erfolglose Übertragung auf intermolekulare Reaktionen unterband die weitere Entwicklung dieser Methode.



**Schema 3.8:** Intramolekulare Aminierung eines Arylbromids nach *Boger*.

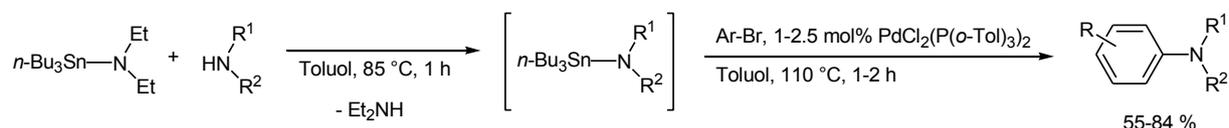
Eine weitere Entwicklungsstufe der Arylaminierung wurde durch den Ersatz von Zinnamid durch Magnesiumamid erreicht (Schema 3.9). Diese Reaktion wurde 1987 von *Dhemilev* entwickelt<sup>94</sup> und barg den enormen Vorteil, dass auf die Nutzung eines giftigen Zinnamids verzichtet werden konnte. Aber auch diese Methodik schaffte nicht den Durchbruch.



**Schema 3.9:** Arylaminierung mit Magnesiumamid nach *Dhemilev*.

In den darauffolgenden Jahren wurden keine weiteren Palladium-katalysierten Aminierungen beschrieben. Erst im Jahr 1994 veröffentlichten *Buchwald*<sup>95</sup> und *Hartwig*<sup>96</sup> jeweils eine Arbeit, welche an den ursprünglichen Ergebnissen von *Migita* anknüpfte. *Buchwald* publizierte eine Palladium-katalysierte Aminierung von Arylbromiden mit Zinnamiden. Der Unterschied zu

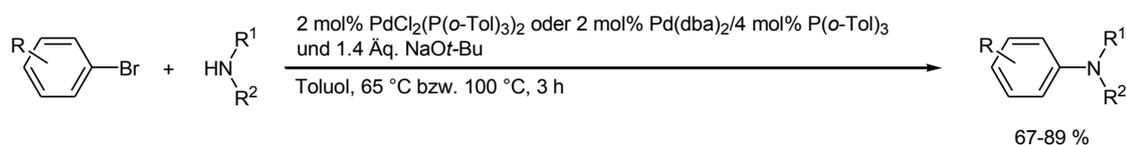
den Arbeiten von *Migita* bestand darin, dass eine Variation der Organozinnverbindungen möglich wurde. Diese wurden nämlich in einer vorgeschalteten Reaktion *in situ* über einen Metall-Wasserstoffaustausch aus sekundären Aminen und Tributylzinn-diethylamid zugänglich gemacht, wodurch auf die Isolierung der instabilen, sehr wasserempfindlichen Zinnorganyle verzichtet werden konnte (Schema 3.10).



**Schema 3.10:** Arylaminierung mit *in situ* generierten Zinnamiden nach *Buchwald*.

Während *Buchwald* sich eher mit einer synthetischen Methodenentwicklung befasste, beschäftigte sich *Hartwig* mit einer mechanistischen Untersuchung der Reaktion nach *Migita*, wobei er die Transmetallierung des Zinnamids und die reduktive Eliminierung des Arylamins als Schlüsselschritte des Katalysezyklus identifizierte.

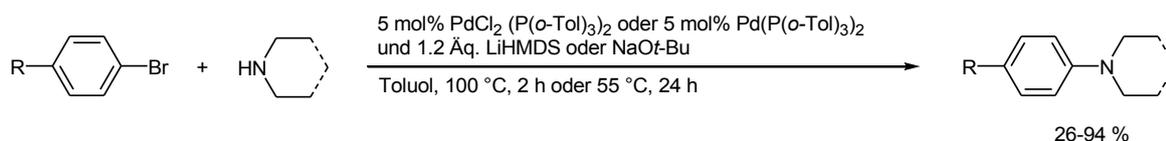
Bereits im darauffolgenden Jahr stellten sowohl *Buchwald*<sup>87a</sup> als auch *Hartwig*<sup>97</sup> eine zinnfreie Variante der Palladium-katalysierten Aminierung von Arylhalogeniden vor und ebneten dadurch den Weg für die explosionsartige Entwicklung der *Buchwald-Hartwig*-Aminierung. *Buchwald* zeigte, dass sich Arylbromide von verschiedenen aromatischen und aliphatischen Aminen in Gegenwart eines Palladiumkatalysators sowie Natrium-*tert*-butoxid als starker Base unter Erhalt eines Arylamins umsetzen lassen (Schema 3.11).



**Schema 3.11:** Zinnfreie Arylaminierung nach *Buchwald*.

*Hartwig* bewies in einer sehr ähnlichen Methode, dass sich Arylbromide mit sekundären, aliphatischen Aminen unter Palladiumkatalyse in Gegenwart von Lithiumbis(trimethylsilyl)amid oder Natrium-*tert*-butoxid als starker Base aminieren lassen (Schema 3.12). Neben der reinen Methodikentwicklung betrieb *Hartwig* wieder Studien zum Katalysezyklus der Reaktion und konnte die oxidative Addition des Arylbromids an PdL<sub>2</sub>, die Koordination und anschließende Deprotonierung des sekundärenamins sowie die abschließende reduktive Eliminierung eines tertiärenamins als Hauptschritte des Katalysezyklus nachweisen.

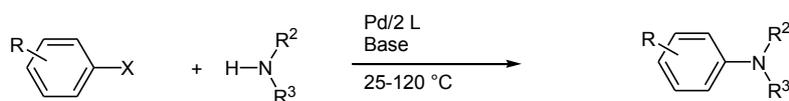
### 3 Allgemeiner Teil



**Schema 3.12:** Zinnfreie Arylaminierung nach *Hartwig*.

Mit diesen Ergebnissen von *Buchwald* und *Hartwig* wurde ein fantastischer Erfolg in der Synthese von Arylaminen erzielt, doch trotz allem litt ihre Methodik noch unter einigen Problemen. So neigten elektronenreiche Arylbromide zum Entstehen großer Mengen an Reduktionsprodukten, primäre und sekundäre acyclische Amine konnten lediglich mit geringen Ausbeuten umgesetzt werden, Aryltriflate ließen sich nicht verwenden und basenlabile Edukte konnten ebenfalls nicht eingesetzt werden.<sup>98</sup> In den darauffolgenden Jahren wurde die *Buchwald-Hartwig*-Aminierung von verschiedenen Forschungsgruppen in der akademischen Welt sowie in der Industrie mit gewaltigem Einsatz weiterentwickelt, so dass sich heute mit ihr ein äußerst breites Spektrum an Edukten umsetzen lässt. Neben den ursprünglich verwendeten Arylbromiden lassen sich nun auch Arylchloride, -iodide, -triflate und -tosylate umsetzen. Anstelle von Aromaten lassen sich auch halogenierte Heteroaromaten wie Pyridine, Thiophene, Chinoline, Thiazole und Indole einsetzen.<sup>86,99</sup>

Die Variationsbreite für die Aminkomponente ist noch größer, denn es lassen sich primäre aliphatische Amine, Aniline, cyclische und acyclische sekundäre Amine, Diarylamine und gemischte sekundäre Amine verwenden. Neben diesen Aminen lassen sich auch Amide, Carbamate, Harnstoffe, Sulfonamide, Sulfoximine, Hydrazine, Hydrazone, Guanidine, Hydrazide und Ammoniak als Aminkomponente einsetzen.<sup>99a</sup> Darüber hinaus ist auch der Einsatz von heterocyclischen Aminen wie Indolen, Pyrrolen, Carbazolen und Imidazolen möglich (Schema 3.13).<sup>100</sup>



Elektrophil:

Arylbromid, -iodid, -chlorid, -triflat, -tosylat

halogenierte Heteroaromaten: z.B. Pyridine, Thiophene, Chinoline, Thiazole, Indole

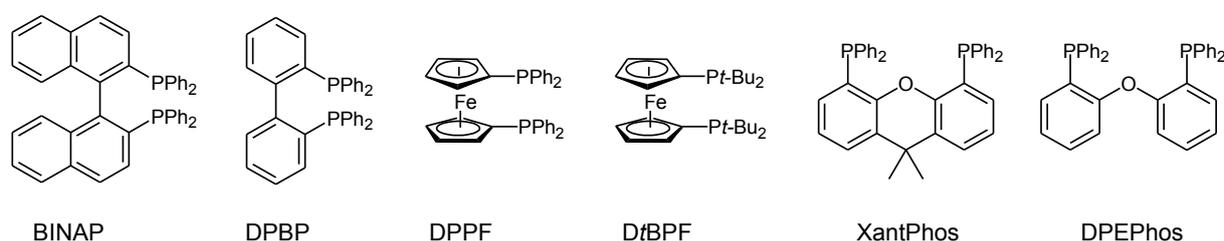
Nucleophil:

primäre Amine, Aniline, zyklische und azyklisch sekundäre Amine, gemischte sekundäre Amine, Diarylamine, Amide, Carbamate, Harnstoffe, Sulfonamide, Sulfoximine, Hydrazine, Hydrazone, Guanidine, Hydrazide, Ammoniak, Heteroaromaten: z.B. Indole, Pyrrole, Carbazole, Imidazole

**Schema 3.13:** Heutige Anwendungsbreite der *Buchwald-Hartwig*-Aminierung.

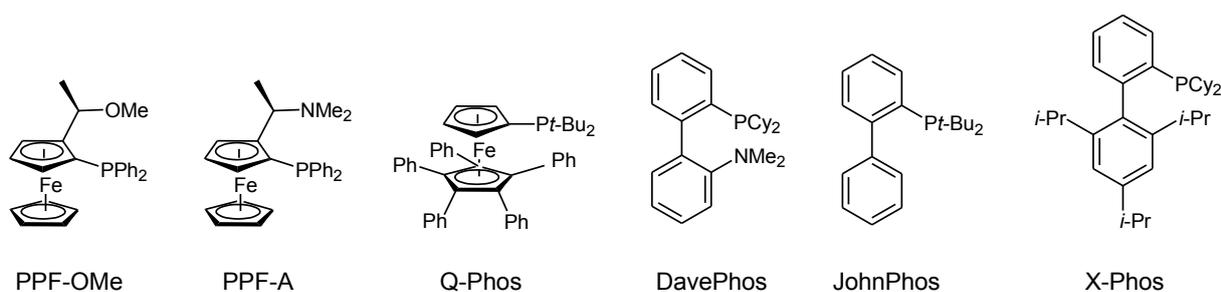
Um diese gewaltige Breite an möglichen Edukten zu realisieren, mussten die ursprünglichen Reaktionsbedingungen nach *Buchwald* und *Hartwig* ebenfalls enorm weiterentwickelt werden. Die Liganden wurden in besonderem Maße verändert, aber auch der

Palladiumprecursor, die Base, das Lösemittel und die Reaktionstemperatur wurden angepasst. Bei den ersten zinnfreien Arylaminierungen von *Buchwald* und *Hartwig* kam in Anlehnung an die Reaktionsbedingungen nach *Migita*  $P(o\text{-Tol})_3$  als Ligand zum Einsatz. Ausgehend von diesem Startpunkt führten mechanistische Studien des Katalysezyklus<sup>101</sup> sowie Ligandenscreenings<sup>102</sup> zum Einsatz von chelatisierenden Bisphosphanliganden wie BINAP oder DPPF. Neben diesen beiden Vertretern wurden weitere chelatisierende Liganden etabliert, wozu DPBP und DtBPF zählen. Außerdem gehören zu dieser Klasse an Liganden XantPhos und DPEPhos (Abb. 3.13), welche von *van Leeuwen* entwickelt wurden<sup>103</sup> und sich besonders zur Kupplung von Arylhalogeniden mit Amiden<sup>104</sup>, Hydrazinen<sup>105</sup>, Oxazolidinonen<sup>106</sup> oder Harnstoffen<sup>107</sup> eignen.



**Abb. 3.13:** In der *Buchwald-Hartwig*-Aminierung eingesetzte chelatisierende Bisphosphanliganden.

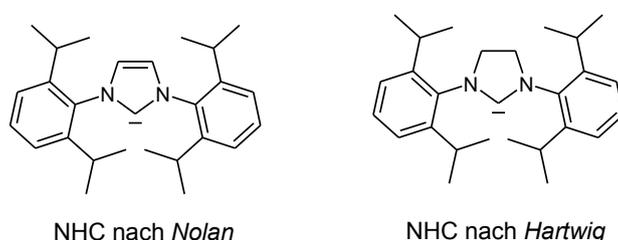
Neben den chelatisierenden Liganden auf Ferrocenbasis gibt es auch monodentate Liganden auf Ferrocenbasis wie PPF-OMe, PPF-A oder Q-Phos (Abb. 3.14). Palladiumkomplexe dieser Liganden katalysieren die Aminierung mit acyclischen sekundären Aminen und milden Basen besonders gut,<sup>108</sup> aber diese Reaktivität lässt sich nur teilweise auf andere Arten von Aminen übertragen. Darüber hinaus lassen sich Aryl- und Heteroarylchloride mit primären Aminen umsetzen.<sup>109</sup> Eine weitere Entwicklungsstufe der Liganden für die Arylaminierung stellen monodentate Phosphanliganden mit Biphenylrückgrat dar. Zu dieser Gruppe an Liganden gehören DavePhos, JohnPhos oder X-Phos (Abb. 3.14), welche als reaktivste Klasse an Liganden in der *Buchwald-Hartwig*-Aminierung bezeichnet werden,<sup>110</sup> denn mit DavePhos lassen sich Arylchloride<sup>111</sup> sogar bei Raumtemperatur<sup>112</sup> mit sekundären Aminen unter Verwendung von milden Basen koppeln. Mit X-Phos, dem vielleicht reaktivsten Liganden für Arylaminierungen,<sup>113</sup> lassen sich Arylmesylate umsetzen oder Reaktionen in Wasser durchführen,<sup>114</sup> was mit sonst kaum einem Liganden gelingt.



**Abb. 3.14:** In der *Buchwald-Hartwig*-Aminierung eingesetzte monodentate Phosphanliganden.

Neben den bisher vorgestellten Liganden gibt es noch viele weitere Liganden. Unter ihnen ist Tri-*tert*-butyl-phosphan, welches als elektronenreicher und sterisch sehr anspruchsvoller Ligand eine bedeutende Rolle spielt. Bereits 1997 wurde er von der japanischen Firma *Tosoh* entwickelt und patentiert.<sup>115</sup> Bis heute spielt er eine bedeutende Rolle in der Arylaminierung, weil sich mit ihm ein äußerst breites Spektrum an Edukten unter milden Bedingungen umsetzen lässt,<sup>116</sup> wozu sogar Arylchloride zählen.<sup>117</sup> Seine große Bedeutung wird aber etwas durch die sehr ausgeprägte Empfindlichkeit gegenüber Sauerstoff sowie seiner Neigung zur spontanen Entzündung an der Luft gedämpft. Um diese Probleme zu umgehen, wurde der Ligand von *Fu* in sein Tetrafluoroborat-Salz übergeführt<sup>118</sup> und wird oftmals als solches verwendet.

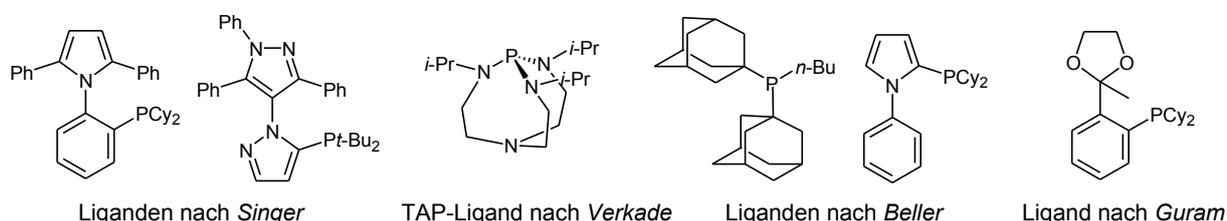
Eine weitere Klasse an Liganden für die Arylaminierung besteht in *N*-heterocyclischen Carbenen, welche sehr elektronenreich und sterisch relativ anspruchsvoll sind. Sie stellen ein Beispiel für Liganden dar, welche nicht über ein Phosphor- sondern ein Stickstoffatom an den Palladiumkatalysator koordinieren. Ein Vorteil gegenüber anderen Liganden liegt in ihrer eher kostengünstigen Herstellung,<sup>119</sup> da von preisgünstigen Edukten ausgegangen werden kann. Ein Beispiel für diese Ligandenklasse besteht in dem von *Nolan* entwickelten Carben (Abb. 3.15), mit welchem sich sowohl Piperidine als auch Arylchloride<sup>120</sup> umsetzen lassen. Das ungesättigte Derivat dieses Carbens wurde von *Hartwig* zur Kupplung von Arylchloriden bei Raumtemperatur verwendet.<sup>121</sup>



**Abb. 3.15:** In der *Buchwald-Hartwig*-Aminierung eingesetzte *N*-heterocyclische Carbene.

Neben diesen Liganden wurden besonders in letzter Zeit weitere Liganden vorgestellt, deren volles Anwendungsspektrum noch gar nicht ausgetestet wurde, so dass sich ihre Bedeutung noch nicht endgültig einordnen lässt. Eine wichtige Motivation für die Entwicklung neuer

Liganden besteht im umfassenden Patentschutz einiger Liganden. So stellte *Singer* von der Firma *Pfizer* in Anlehnung an die monodentaten Phosphanliganden auf Biphenylbasis nach *Buchwald* heterocyclische Analoga vor (Abb. 3.16). Diese Verbindungen sind leicht herzustellen und zeigen bei vielen Aminierungen vielversprechende katalytische Aktivität.<sup>122</sup> Von *Verkade* wurden aus der Motivation kostengünstige Liganden einzusetzen, welche die Verwendung von billigen Basen erlauben, Triaminophosphate (Abb. 3.16) entwickelt. Ein besonderer Vorteil dieser Liganden besteht in ihrem einfachen und kostengünstigen Zugang<sup>123</sup>, aber auch im großen Spektrum an verwendbaren Edukten und der Möglichkeit  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  als schwache Base zu verwenden, welche das Eduktspektrum noch um nitro- und esterhaltige Verbindungen erweitert. Ein weiterer besonders unter industriellen Gesichtspunkten interessanter Aspekt besteht in der Nutzbarkeit von Natriumhydroxid als kostengünstige Base mit kleiner molarer Masse.<sup>124</sup> *Beller* hat Phosphanliganden auf Basis von Adamantan, Arylpyrrolen, -imidazolen oder -indolen entwickelt (Abb. 3.16), mit welchen sich auch Aryl- und Heteroarylchloride mit sterisch anspruchsvollen Aminen bei Raumtemperatur umsetzen lassen.<sup>125</sup> Aufgrund der strukturellen Nähe zu den von *Singer* vorgestellten Liganden, können mit beiden Klassen an Liganden ähnliche Edukte umgesetzt werden. *Guram* stellte Phosphanliganden mit Phenylrückgrat für die Aminierung von Arylbromiden, -iodiden und auch -chloriden vor.



**Abb. 3.16:** In der Buchwald-Hartwig-Aminierung eingesetzte Liganden nach *Singer*, *Verkade*, *Beller* und *Guram*.

Im Vergleich zur Entwicklung der eingesetzten Liganden wurde die Palladiumquelle nur geringfügig weiterentwickelt, was daran liegt, dass der Ligand den größten Einfluss auf die Reaktivität des Katalysators besitzt.<sup>99a</sup> Der von *Buchwald* und *Hartwig* bei ihrer ersten zinnfreien Arylaminierung genutzte Palladiumkomplex Tris(dibenzylidenacetone)dipalladium wird neben Palladiumacetat auch gegenwärtig noch am häufigsten verwendet. Während das zentrale Palladiumatom in Tris(dibenzylidenacetone)dipalladium mit Pd(0) bereits die richtige Oxidationsstufe für die oxidative Addition als erstem Schritt des Katalysezyklus besitzt, muss bei Verwendung von Palladiumacetat zunächst Pd(II) zu Pd(0) reduziert werden, ehe die oxidative Addition des Arylhalogenids stattfinden kann. Die Reduktion des Palladiums kann auf mehreren Wegen erfolgen. Für gewöhnlich findet die Reduktion durch das Amin als Reduktionsmittel statt. Falls das Amin aber in  $\beta$ -Position keine Wasserstoffatome besitzt, muss die Reduktion der Palladiumquelle durch Zugabe einer katalytischen Menge an

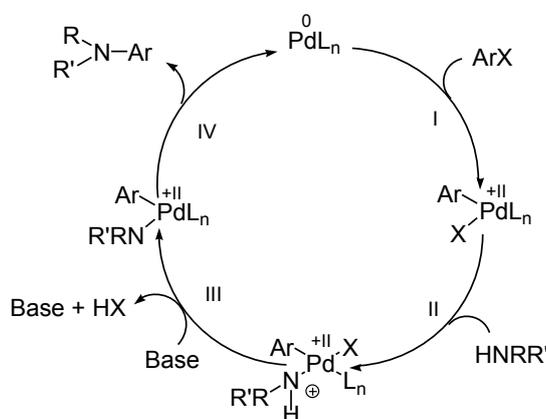
Phenylboronsäure oder eines reduzierbaren Amins erfolgen.<sup>126</sup> Bei Verwendung von Tris(dibenzylidenaceton)dipalladium oder Bis(dibenzylidenaceton)palladium ist die Reduktion des Katalysators nicht notwendig. Stattdessen kann der dba-Ligand die Reaktion aber sowohl erleichtern als auch inhibieren.<sup>127</sup> Neben den beiden gerade diskutierten Palladiumquellen, werden gelegentlich auch Alternativen wie Palladium(II)acetylacetonat oder Allylpalladium(II)chlorid verwendet. Darüber hinaus werden auch direkt Palladiumkomplexe mit dem geeigneten Liganden verwendet, statt Ligand und Palladiumsalz als einzelne Komponenten zu mischen und den Palladiumkomplex erst *in situ* zu generieren. Diese Vorgehensweise birgt die Vorteile, dass der Komplex meist stabiler als der isolierte Ligand und die Initiierungsperiode des Versuchs meist kürzer ist.<sup>99a</sup> Unabhängig vom eingesetzten Katalysator schwankt die typischerweise eingesetzte Menge an Katalysator stärker als bei anderen Kreuzkupplungsreaktionen. So reicht manchmal schon eine Menge von 0.01 mol% an Katalysator, während bei Optimierungsstudien routinemäßig 1-2 mol% Palladium verwendet werden.<sup>86</sup>

Neben den Liganden und der Palladiumquelle wurde ebenfalls die verwendete Base weiterentwickelt, denn nach den ursprünglichen Bedingungen von *Buchwald* und *Hartwig* war lediglich der Einsatz von starken Basen wie Natrium-*tert*-butoxid oder Lithium-hexamethyldisilazid zielführend. Die heute zur Verfügung stehenden Basen lassen sich grob in drei Gruppen einteilen. Zum einen ist der Einsatz von löslichen Alkoxidbasen wie Natrium-*tert*-butoxid, Kalium-*tert*-butoxid oder Natriummethanolat möglich. Zusätzlich ist auch die Verwendung von in unpolaren Lösemitteln schlecht löslichen Carbonaten, Phosphaten und Amiden möglich. Zu dieser Gruppe an Basen zählen Caesium- oder Kaliumcarbonat,<sup>108</sup> Kaliumphosphat<sup>128</sup> sowie Lithium- oder Natrium-hexamethyldisilazid. Als letzte Gruppe an Basen kommen Hydroxide wie Natrium- oder Kaliumhydroxid<sup>114,129</sup> als kostengünstige Variante in Frage. Bei der Auswahl der passenden Base gibt es mehrere Punkte zu beachten. Zunächst sollte die Toleranz gegenüber in den Edukten vorkommenden funktionellen Gruppen bedacht werden und des Weiteren sollte, mindestens bei Anwendungen im großen Maßstab, der Preis der Base beachtet werden. Falls man die falsche Base verwendet, kann es sogar zu völlig unerwarteten Reaktionen kommen,<sup>130</sup> weshalb die Wahl der Base eine bedeutende Rolle zum Gelingen der *Buchwald-Hartwig*-Aminierung spielen kann.

Darüber hinaus wurden Lösemittel und Reaktionstemperatur weiterentwickelt. War nach den ursprünglichen Bedingungen Toluol das Lösemittel der Wahl und eine Temperatur von um 100 °C gut geeignet, so wurden auch diese beiden Faktoren erheblich verändert. Nun sind Reaktionstemperaturen zwischen Raumtemperatur und 120 °C bei konventionellem Heizen möglich und bei dielektrischem Heizen werden sogar Temperaturen von 160 °C genutzt.<sup>131</sup> Neben Toluol als am häufigsten genutzten Lösemittel kommen THF, 1,4-Dioxan, DME, DMF,

NMP und DMSO meist aus Löslichkeitsgründen ebenfalls zum Einsatz. Auch die Nutzung eines Kosolvens wie *t*-BuOH<sup>132</sup> oder sogar Wasser<sup>133</sup> ist in manchen Fällen vorteilhaft. Abgesehen von diesen weit verbreiteten Lösemitteln lassen sich auch ungewöhnliche Varianten finden. So wurden *Buchwald-Hartwig*-Aminierungen auch schon in superkritischem CO<sub>2</sub>,<sup>134</sup> in Wasser als alleinigem Lösemittel<sup>135</sup> oder auch ganz ohne Lösemittel durchgeführt.<sup>136</sup>

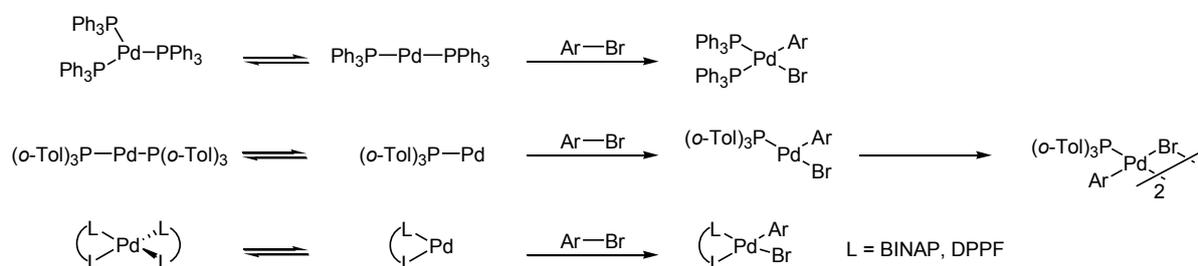
Zur effizienten Entwicklung neuer Reaktionsbedingungen ist das mechanistische Verständnis einer Reaktion unerlässlich. Aus diesem Grund wurden zahlreiche Untersuchungen zur Aufklärung des Katalysezyklus der *Buchwald-Hartwig*-Aminierung durchgeführt,<sup>137</sup> aus welchen sich ein heute allgemein akzeptierter Katalysezyklus mit vier Schritten erarbeiten ließ (Schema 3.14).<sup>100</sup>



**Schema 3.14:** Katalysezyklus der *Buchwald-Hartwig*-Aminierung.

Zunächst findet die oxidative Addition (I) des Arylhalogenids an den Palladium(0)komplex statt. Dieser Schritt ist geschwindigkeitsbestimmend, weshalb sich über ihn die Reaktionsrate der gesamten Kreuzkupplung steuern lässt. Als nächstes koordiniert das Amin an den Palladiumkomplex (II), ehe es dort von der verwendeten Base unter Erhalt eines Palladiumamids deprotoniert wird (III). Bei der reduktiven Eliminierung (IV) wird das Arylamin erhalten und der Katalysator wieder regeneriert (Schema 3.14). Ausbeute, Selektivität und Anwendungsbreite lassen sich durch die reduktive Eliminierung steuern, denn dieser Schritt muss möglichst schneller als etwaige Nebenreaktionen erfolgen.<sup>137b</sup> Jeder dieser vier Schritte stellt einen Prozess dar, welcher sich aus mehreren Teilschritten wie Ligandendissoziation zusammensetzt. Die genaue Art der Teilschritte hängt oft von der Klasse des verwendeten Liganden ab. So erfolgt die oxidative Addition bei Verwendung von Triphenylphosphan als Ligand erst nach Dissoziation eines Liganden vom dreifach koordinierten Palladiumkomplex  $Pd(PPh_3)_3$ . Ein sterisch extrem anspruchsvoller Ligand wie Tri-*ortho*-tolyphosphan koordiniert nur zweifach an Palladium. Ehe die oxidative Addition stattfinden kann, wird auch von diesem Komplex ein Ligand abgespalten. Der nach der

oxidativen Addition entstehende dreifach koordinierte Komplex dimerisiert unter Erhalt eines stabileren Produktes. Von zwei bidentaten Liganden wird Palladium vierfach koordiniert. Vor der oxidativen Addition wird ein Ligand vollständig abgespalten, was zu zwei freien Koordinationsstellen führt. Erst dann findet die oxidative Addition statt (Schema 3.15).<sup>137b</sup>



**Schema 3.15:** Mechanismus der oxidativen Addition bei Verwendung unterschiedlicher Liganden.

Weil der Reaktionsverlauf in Abhängigkeit vom verwendeten Liganden leicht variieren kann, ist es nahezu unmöglich einen allgemein gültigen und in allen Feinheiten genauen Reaktionsmechanismus aufzustellen. Trotz dieser Schwierigkeit stellt die *Buchwald-Hartwig*-Aminierung eine unglaublich vielseitig anwendbare Methode der Arylaminierung dar, deren Besonderheit in ihrer unheimlich schnellen Entwicklung besteht. Nach ihrer Entdeckung wurde sie schnell in der Pharmaindustrie zur Synthese biologisch aktiver Zielstrukturen verwendet und einige Zeit später wurde sie schon routinemäßig von der Industrie in Großprozessen eingesetzt. Ihren Erfolg verdankt die *Buchwald-Hartwig*-Aminierung vor allem der riesigen Variationsbreite der eingesetzten Edukte sowie ihrer großen Verlässlichkeit und Reproduzierbarkeit auch im industriellen Maßstab.<sup>86</sup>

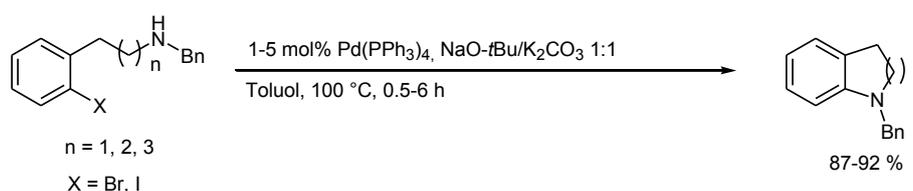
### 3.3.1.2 Anwendung der *Buchwald-Hartwig*-Aminierung im Cyclisierungsschritt stickstoffhaltiger Heterocyclen

Betrachtet man die Anwendungsmöglichkeiten der *Buchwald-Hartwig*-Aminierung, so ergibt sich aus konzeptioneller Sicht auch ihre Nutzung zum Aufbau stickstoffhaltiger Heterocyclen. Sowohl aromatische als auch gesättigte Ringsysteme verschiedener Größe lassen sich herstellen. Neben der intramolekularen Reaktion wurden besonders in letzter Zeit auch Folgen aus inter- und intramolekularer Reaktion vorgestellt, welche oftmals zur Synthese von elektronisch aktiven Materialien genutzt wurden.

Noch vor der eigentlichen Entdeckung der zinnfreien Arylaminierung wurde bei der von *Boger* vorgestellten Totalsynthese von Lavendamycin,<sup>93</sup> einem Zytostatikum, eine intramolekulare Arylaminierung als Schlüsselschritt zum Aufbau des  $\beta$ -Carbolin-Ringsystems

verwendet (Schema 3.8). Zu diesem Zeitpunkt war noch ein stöchiometrischer Einsatz an Palladium-Katalysator für die erfolgreiche Durchführung nötig.

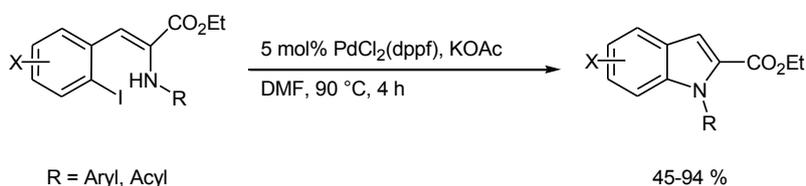
Schon bei seiner ersten Vorstellung der zinnfreien Arylaminierung<sup>87a</sup> zeigte *Buchwald* die Anwendung seiner Methodik bei der Heterocyclensynthese. So gelang ihm die Synthese von stickstoffhaltigen, benzoannelierten Fünf-, Sechs- und Siebenringen in guten Ausbeuten (Schema 3.16). Bei diesen Versuchen konnte festgestellt werden, dass Aryliodide intramolekular schneller als Arylbromide reagieren und  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  ein geeigneter Katalysator für diesen Prozess darstellt. Diese Beobachtungen waren den Ergebnissen für die intermolekulare Arylaminierung genau entgegengerichtet.



**Schema 3.16:** Intramolekulare Variante der *Buchwald-Hartwig*-Aminierung nach *Buchwald*.

Seine Methode entwickelte *Buchwald* in der darauffolgenden Zeit weiter, so dass sich nun auch Benzolactame herstellen lassen und am Stickstoff verschiedenste Substituenten möglich sind.<sup>138</sup>

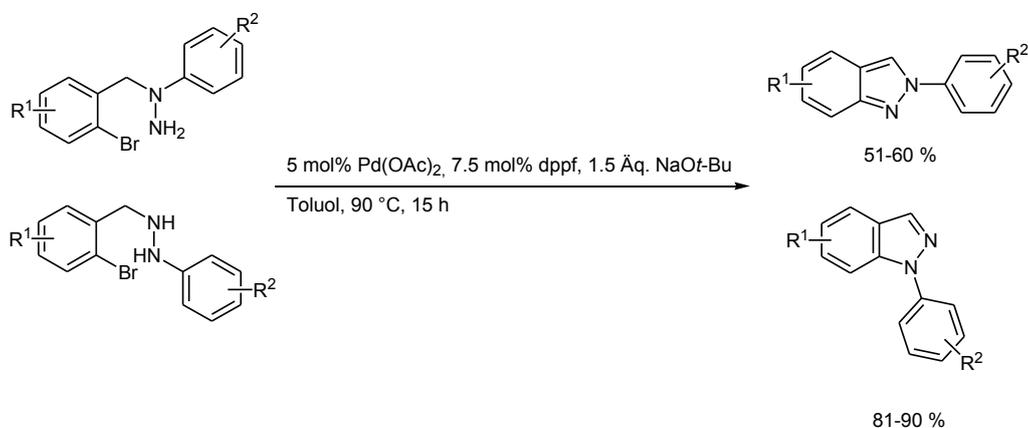
Inspiriert von diesen ersten intramolekularen Arylaminierungen wurden danach von verschiedenen Forschungsgruppen intramolekulare *Buchwald-Hartwig*-Aminierungen beschrieben. Methoden zum Aufbau von aromatischen Stickstoffheterocyclen mittels intramolekularer Arylaminierung wurden von *Brown* und *Song* beschrieben. *Brown* fand eine Methode zum Aufbau von *N*-Aryl- und *N*-Acylindol-2-carboxylaten mittels Palladium-katalysierter Arylaminierung (Schema 3.17). Die Ausbeute dieser Indolsynthese war in den meisten Fällen ausgezeichnet und es ließen sich sowohl elektronenarme als auch elektronenreiche Substituenten am Indolkern erfolgreich umsetzen.



**Schema 3.17:** Synthese von Aryl- und Acylindol-2-carboxylaten nach *Brown*.

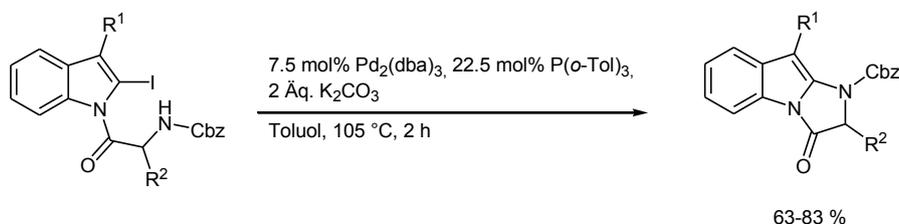
*Song* demonstrierte, dass sich sowohl 1-Aryl-1*H*-indazole als auch 2-Aryl-2*H*-indazole mittels intramolekularer *Buchwald-Hartwig*-Aminierung und anschließender spontaner Aromatisierung synthetisieren lassen (Schema 3.18).<sup>139</sup> Mit seiner Methode lässt sich gezielt in mittleren bis guten Ausbeuten das gewünschte Regioisomer herstellen, was durch direkte

*N*-Arylierung nicht möglich war.<sup>140</sup> Die elektronische Natur des Eduktes hat keinen Einfluss auf die Ausbeute der Reaktion, so dass viele unterschiedlich substituierte Indazole zugänglich sind.



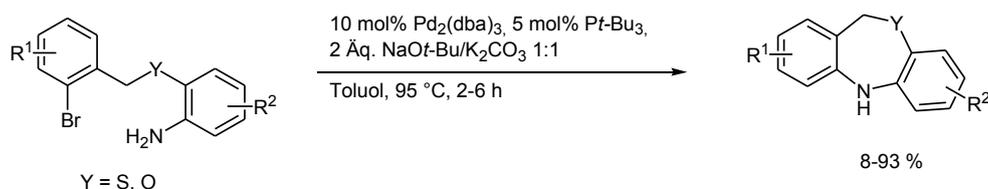
**Schema 3.18:** Palladium-katalysierte Arylindazolsynthese nach *Song*.

Neben aromatischen Stickstoffheterocyclen lassen sich auch nichtaromatische stickstoffhaltige Heterocyclen mittels intramolekularer *Buchwald-Hartwig-Aminierung* darstellen. Ein Beispiel dafür besteht in Imidazoindolon, welches ein Strukturelement der Naturstoffe (-)-Fumiquinazolin A, B und I sowie (-)-Asperlicin ist. Bei der Totalsynthese dieser vier Naturstoffe setzte *Snider* als einen Schlüsselschritt jeweils eine Palladium-katalysierte intramolekulare Cycloaminierung ein (Schema 3.19).<sup>141</sup>



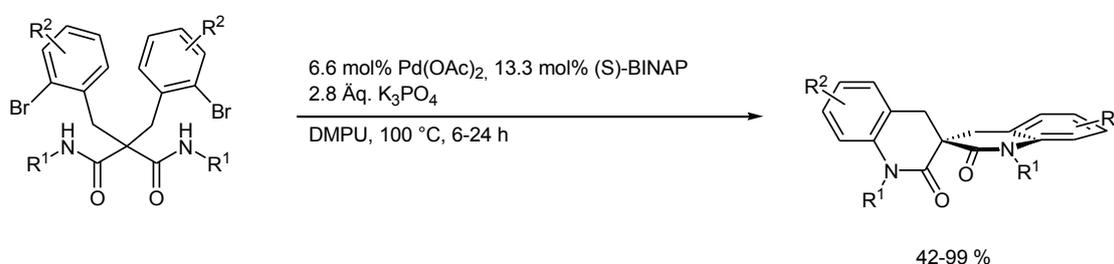
**Schema 3.19:** Palladium-katalysierte Imidazoindolonsynthese nach *Snider*.

Abgesehen von Imidazoindolonen lassen sich auch Heterobenzazepine mit Hilfe intramolekularer Palladium-katalysierter Aminierung cyclisieren.<sup>142</sup> Die dadurch in nur zwei Schritten zugänglichen tricyclischen Oxazepine und Thiazepine kommen als Substruktur in zahlreichen Medikamenten wie Antiarhythmika<sup>143</sup> oder Spasmolytika<sup>144</sup> vor, so dass eine kurze und effiziente Synthese dieser Zielstrukturen aus pharmazeutischer Sicht sehr erstrebenswert ist. *Rogers* beschrieb eine solche Synthese (Schema 3.20) und zeigte, dass sich der Prozess problemlos hochskalieren lässt und verschiedenste Substituenten an beiden Benzolringen toleriert werden.



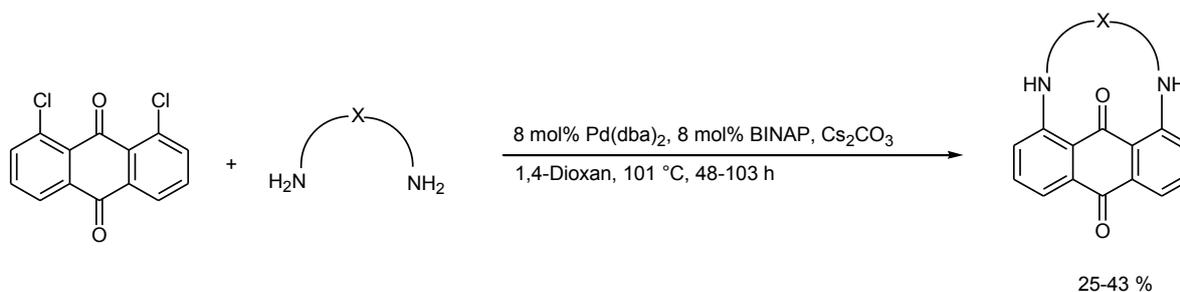
**Schema 3.20:** Palladium-katalysierte Heterobenzazepinsynthese nach *Rogers*.

Die intramolekulare *Buchwald-Hartwig-Aminierung* lässt sich nicht nur zum Aufbau eines einzigen Heterocyclus verwenden, sondern sie birgt auch das Potential zum Aufbau C<sub>2</sub>-symmetrischer Spirolactame durch zweifache Amidierung. Eine solche Reaktion wurde von *Sasai* beschrieben,<sup>145</sup> dem es gelang Spirolactame stereoselektiv aufzubauen (Schema 3.21). Spirolactame lassen sich aufgrund ihrer rigiden, perfekt asymmetrischen Umgebung als chirale Liganden oder in der Organokatalyse anwenden.



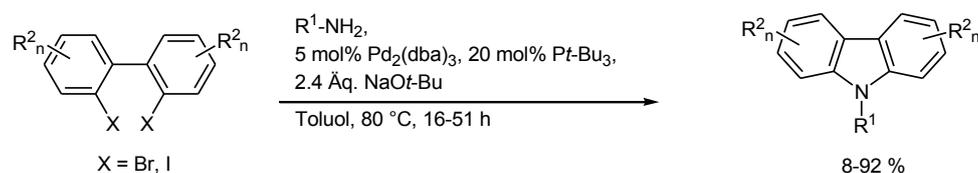
**Schema 3.21:** Zweifache Palladium-katalysierte Cycloamidierung zum Aufbau von Spirolactamen nach *Sasai*.

Mit zweifacher *Buchwald-Hartwig-Aminierung* ist nicht nur der Aufbau von zwei Heterocyclen möglich, sondern durch eine Folge an inter- und intramolekularer Reaktion lassen sich bei Verwendung von Diaminen auch Azamakrocyclen aufbauen. *Guilard* und *Beletskaya* beschreiben den Aufbau von anthracen- oder anthrachinonhaltiger Polyazamakrocyclen<sup>146</sup> durch diese Strategie (Schema 3.22). Die Produkte dieser Reaktionen lassen sich aufgrund ihrer fluoreszenten Einheiten als Chemosensor beim Nachweis von Metallkationen verwenden.<sup>147</sup> Neben den vorgestellten Azamakrocyclen lassen sich mit diesem Konzept noch eine große Anzahl weiterer Polyazamakrocyclen für verschiedenste Anwendungen herstellen.<sup>147</sup>



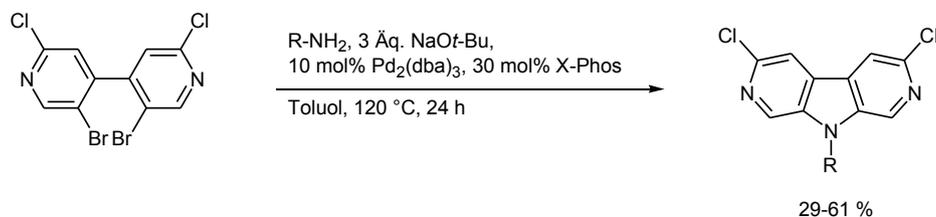
**Schema 3.22:** Zweifache Palladium-katalysierte Synthese von Polyazamakrocyclen nach *Guilard* und *Beletskaya*.

Die Strategie stickstoffhaltige Heterocyclen durch eine Folge aus inter- und intramolekularer *Buchwald-Hartwig*-Aminierung aufzubauen, lässt sich nicht nur mit Diaminen verfolgen. Verwendet man anstelle des Diamins ein primäres Amin, so baut man durch zweifache Arylaminiierung Heterocyclen mit nur einem Stickstoffatom auf. Ein Beispiel für diese Vorgehensweise stellt die Carbazolsynthese nach *Nozaki* dar,<sup>148</sup> welcher aus Dibrombiphenylen mit primären Aminen unterschiedlich substituierte Carbazole aufbaut (Schema 3.23). Als Aminkomponente lassen sich sowohl aromatische als auch aliphatische Amine einsetzen und am Biphenyl sowie am Amin ist die Substitution mit elektronenarmen und -reichen Substituenten möglich.



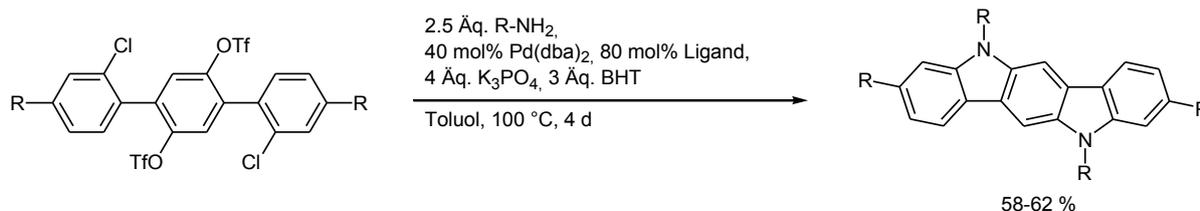
**Schema 3.23:** Carbazolsynthese durch zweifache Palladium-katalysierte Cycloaminierung nach *Nozaki*.

Neben Carbazolen lassen sich mit dem gleichen Konzept auch Diazacarbazole herstellen. Obwohl sich diese Stoffklasse durch interessante biologische<sup>149</sup> und fotophysikalische<sup>150</sup> Eigenschaften auszeichnet, ist sie weitgehend unerforscht. Nach einer von *Mamane* entwickelten Methode lassen sich jedoch halogenierte 4,4'-Bipyridine mit primären aromatischen Aminen zu Diazacarbazolen umsetzen (Schema 3.24).<sup>150</sup>



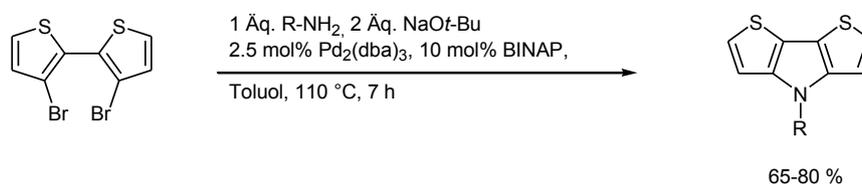
**Schema 3.24:** Palladium-katalysierte Diazacarbazolsynthese nach *Mamane*.

Als weiteres Carbazolderivat lassen sich auch leiterförmige Heteroacene wie Indolocarbazole mittels vierfacher *Buchwald-Hartwig*-Aminierung aufbauen. Genau wie Acene lassen sich diese Materialien als Lochleiter in organischen Feldeffekttransistoren verwenden, da sie eine besonders hohe Ladungsträgerbeweglichkeit aufweisen. Ausgehend von substituierten Terphenylen lassen sich nach *Nakano* und *Nozaki* durch zwei doppelte Arylaminiierungen Heteroacene in guten Ausbeuten herstellen (Schema 3.25).<sup>151</sup> Als Aminkomponente lassen sich in dieser Reaktion neben aromatischen Aminen auch aliphatische Amine verwenden.



**Schema 3.25:** Palladium-katalysierte Synthese von Indolocarbazolen nach *Nakano* und *Nozaki*.

Abgesehen von den gerade vorgestellten Carbazol-basierten Strukturen lassen sich durch eine Folge an inter- und intramolekularer *Buchwald-Hartwig*-Aminierung auch andere Stoffklassen aufbauen. Ein Beispiel dafür besteht in Dithienopyrrolen,<sup>152</sup> welche nach *Samyn* durch Reaktion von dibromierten Bithiophenen mit primären aliphatischen Aminen zugänglich sind (Schema 3.26) und als Monomere zum Aufbau leitfähiger Polymere verwendet werden.



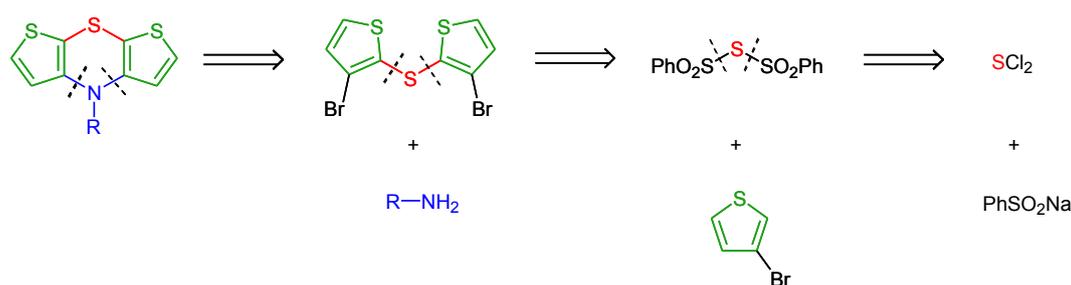
**Schema 3.26:** Palladium-katalysierte Dithienopyrrolsynthese nach *Samyn*.

Palladium-katalysierte Cycloaminierung ermöglicht die Synthese der vorgestellten Zielstrukturen, aber auch eine große Anzahl weiterer stickstoffhaltiger Heterocyclen ist auf diesem Weg zugänglich. Da mittels intramolekularer *Buchwald-Hartwig*-Aminierung sowohl biologisch aktive Substanzen als auch unter materialwissenschaftlichen Aspekten reizvolle Verbindungen synthetisiert werden können, stellt diese Reaktion eine wichtige Methode zum Aufbau stickstoffhaltiger Heterocyclen dar.

### 3.3.2 Synthese *N*-substituierter Dithienothiazine

Da Dithienothiazine noch weitgehend unerforscht sind, gibt es keine literaturbekannte, diversitätsorientierte Syntheseroute zu diesem Target. Aus diesem Grund war zur Entwicklung einer Synthesestrategie zunächst eine retrosynthetische Analyse von Dithieno[2,3-*b*:3',2'-*e*][1,4]thiazin **1** nötig. Bei Betrachtung des Targets drängt sich ein retrosynthetischer Schnitt innerhalb des Thiazinrings auf. Dieser erfolgt am besten durch Bindungen zwischen Kohlenstoff- und Heteroatom, wodurch vier mögliche Bindungen in Frage kommen. Bei einer Schnitfführung durch eine CS-Bindung erhält man ein Thiophenthiole als Target. Da diese Struktur sich aber durch eine sehr ausgeprägte Instabilität auszeichnet,<sup>153</sup> lässt sich eine solche Strategie nicht sinnvoll weiterverfolgen. Die einzige

alternative Schnittführung führt durch eine CN-Bindung. Spaltet man statt nur einer CN-Bindung gleich beide, so ergeben sich primäre Amine und 3,3'-Dibrom-2,2'-dithienylsulfid (**2**) als neue Targets. Diese Möglichkeit zeichnet sich unter Diversitätsgesichtspunkten durch maximale Eleganz aus, da durch einfache Variation des Amins verschiedenste Derivate zugänglich gemacht werden können. Darüber hinaus ist die Synthese von 3,3'-Dibrom-2,2'-dithienylsulfid (**2**) als neuem Target bereits literaturbekannt, denn es lässt sich aus 3-Bromthiophen mit LDA und Bisphenylsulfonylsulfid (**3**) herstellen,<sup>154</sup> welches seinerseits aus Schwefeldichlorid (**4**) und Natriumbenzolsulfonat<sup>155</sup> zugänglich ist (Schema 3.27).

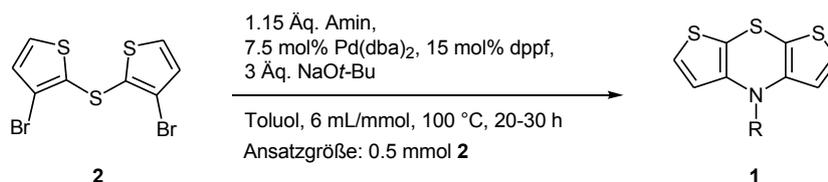


**Schema 3.27:** Retrosynthetische Analyse von Dithieno[2,3-b:3',2'-e][1,4]thiazinen **1**.

Durch die retrosynthetische Analyse kann der Cyclisierungsschritt zum Dithienothiazin als Schlüsselschritt dieser linearen Synthese identifiziert werden. Inspiriert von der Phenothiazin-Synthese nach *Jørgensen*<sup>131</sup> wurde dieser Schritt mittels einer Folge aus inter- und intramolekularer *Buchwald-Hartwig*-Aminierung realisiert.

Bevor eine Optimierung der Reaktionsbedingungen möglich war, musste zunächst eine Isolierungsmethode für Dithienothiazine gefunden werden, denn die dünnschichtchromatographische Analyse der ersten Ansätze zeigte nur den Produktpot. Das gewünschte Produkt ließ sich jedoch zunächst nicht isolieren, sondern zersetzte sich während der Flash-Chromatographie. Zur Lösung dieses Problems wurde Aluminiumoxid als stationäre Phase für die Chromatographie verwendet und die Packhöhe der Säule minimiert, aber das Produkt zersetzte sich weiterhin während der Chromatographie. Erst die Zugabe von 2 % Triethylamin zum Eluenten ermöglichte eine komplikationslose Flash-Chromatographie mit Kieselgel als stationärer Phase.

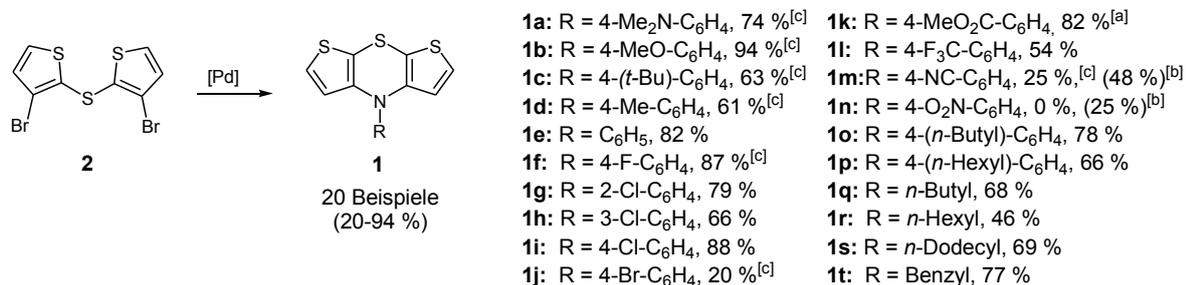
Nach der Lösung des Isolierungsproblems konnte eine kleine, zehn Versuche umfassende Optimierungsstudie, in welcher 4-Chloranilin als Aminkomponente verwendet wurde und die Ansatzgröße jeweils 0.5 mmol 3,3'-Dibrom-2,2'-dithienylsulfid betrug, durchgeführt werden. Dabei konnten folgende Bedingungen (Schema 3.28) durch Variation der Basenmenge, der Reaktionszeit, der Aminmenge und der Konzentration der Reaktanden als Optimum identifiziert werden.



**Schema 3.28:** Optimierte Bedingungen der Dithienothiazin-Synthese.

Mit diesen Bedingungen war eine Vielzahl an unterschiedlich substituierten Dithienothiazinen in meist sehr guten bis guten Ausbeuten zugänglich (Schema 3.29). Neben aromatischen Aminen (**1a-1p**) ließen sich auch unverzweigte aliphatische Amine (**1q-1t**) einsetzen. Die Verwendung von verzweigten aliphatischen Aminen wie Isopropylamin, *tert*-Butylamin oder Cyclohexylamin lieferte hingegen keinen Umsatz.

Aromatische Amine konnten nicht nur in *para*- oder *meta*-Position einen Substituenten tragen, sondern auch in der sterisch anspruchsvolleren *ortho*-Position wurde ein Substituent toleriert. Der Einsatz sowohl von elektronenschiebenden (**1a-1d**, **1o-1p**) als auch von elektronenziehenden (**1f-1n**) oder elektroneutralen (**1e**) Substituenten war möglich. Im Gegensatz dazu konnte mit heteroaromatischen Aminen wie 4-Aminopyridin oder 2-Aminopyrimidin kein Umsatz erzielt werden.



[a] Anstelle von NaOt-Bu wurden 3 Äq. Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> als Base verwendet.

[b] Das Experiment wurde 2 h lang unter dielektrischem Heizen bei 160 °C durchgeführt.

[c] Die Verbindung wurde von der Bachelor-Studentin Claudia Wanstrath unter meiner Anleitung hergestellt.

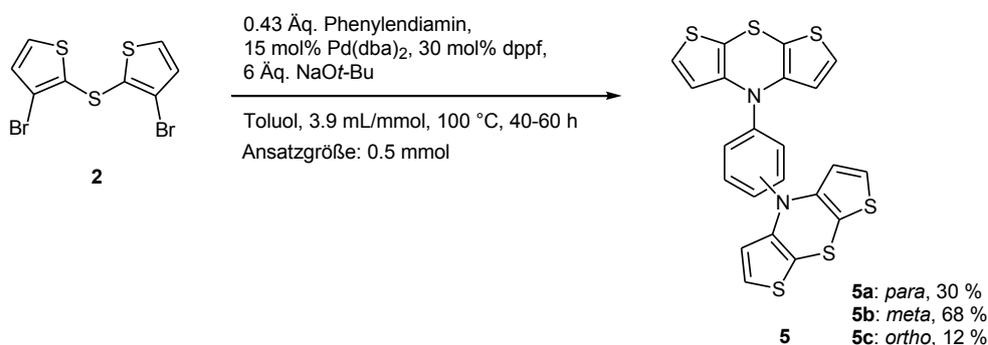
**Schema 3.29:** Synthese *N*-substituierter Dithienothiazine.

Bei einer Betrachtung der Ausbeuten zeigen sich Verbindung **1k** und **1n** als Ausreißer, denn in beiden Fällen ließ sich das gewünschte Produkt mit den in Schema 3.28 gezeigten Reaktionsbedingungen nicht erhalten. Aus diesem Grund wurden beide Synthesen mit modifizierten Bedingungen wiederholt. Bei Verbindung **1k** wurde auf die Verwendung von Natrium-*tert*-butoxid als Base verzichtet, um eine Umesterung als Konkurrenzreaktion zu unterbinden. Stattdessen wurden 3 Äquivalente Caesiumcarbonat als Base eingesetzt, was eine Ausbeute von 82 % ergab. Die Ausbeuten von Verbindung **1m** und **1n** ließen sich hingegen durch eine Änderung der Reaktionsdurchführung steigern. Statt 30 h konventionellem Heizen bei 100 °C wurden die Reaktionen 2 h lang unter dielektrischem Heizen bei einer konstanten Temperatur von 160 °C durchgeführt, was im Fall von

Verbindung **1m** zu einer Steigerung auf 48 % Ausbeute führte und bei Verbindung **1n** eine Ausbeute von 25 % ergab.

Weitergehende Versuche zeigten, dass sich die Ansatzgröße von den ursprünglich verwendeten 0.5 mmol 3,3'-Dibrom-2,2'-dithienylsulfid **2** auf eine Ansatzgröße von 5 mmol hoch skalieren ließ. Im Gegenzug ließ sich die eingesetzte Katalysator- und Ligandenmenge verkleinern. Statt der im kleinen Maßstab verwendeten 7.5 mol% Pd(dba)<sub>2</sub> und 15 mol% dppf konnten im größeren Maßstab auch nur 5 mol% Pd(dba)<sub>2</sub> und 10 mol% dppf verwendet werden. Diese Vergrößerung des Ansatzes bei gleichzeitiger Reduktion der eingesetzten Menge an Katalysatorsystem wurde für Verbindungen **1e**, **1p** und **1r** durchgeführt und in allen drei Fällen war lediglich eine kleine Ausbeuteeinbuße zu beobachten, so dass in diesen Fällen 45-70 % Produkt erhalten wurden.

Abgesehen von einfachen Aminen ließen sich auch Diamine mit 3,3'-Dibrom-2,2'-dithienylsulfid **2** umsetzen, so dass über eine vierfache *Buchwald-Hartwig*-Aminierung Dithienothiazin-Dimere erhalten wurden. Durch leichte Anpassung der Reaktionsbedingungen insbesondere der Stöchiometrie aus Schema 3.28 konnten drei verschiedene Phenylendiamine unter Erhalt von drei Dithienothiazin-Dimeren umgesetzt werden (Schema 3.30).



Verbindungen wurden von der Bachelor-Studentin  
Claudia Wanstrath unter meiner Anleitung hergestellt.

**Schema 3.30:** Versuchsbedingungen der Synthese von Dithienothiazin-Dimeren.

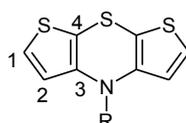
Die Anpassung der Reaktionsbedingungen erfolgte durch Verwendung eines Unterschusses an Diamin, um eine vollständige Umsetzung des Diamins zum Dimer zu garantieren. Aus dem gleichen Grund wurde die Konzentration der Reaktanden erhöht. Die Liganden- und Katalysatormenge wurde verdoppelt, da doppelt so viele CN-Bindungen geknüpft werden mussten. Der Reaktionsfortschritt wurde dünnschichtchromatographisch verfolgt, wobei sich eine Verlängerung der Reaktionszeit auf 40-60 h ergab. Die Ausbeuten der Synthese liegen in einem guten bis eher mäßigen Bereich. Die Synthese des *ortho*-verknüpften Dimers ist lediglich einmal mit schlechten Ausbeuten gelungen, wobei eine Reproduktion dieses Ergebnisses nicht möglich war.

Neben der Synthese von Dimeren wurde ebenfalls versucht Phenylendiamine mit nur einem Äquivalent 3,3'-Dibrom-2,2'-dithienylsulfid **2** unter Erhalt von Amino-Dithienothiazinen umzusetzen, was aber nicht von Erfolg gekrönt war.

### 3.3.3 Struktur *N*-substituierter Dithienothiazine

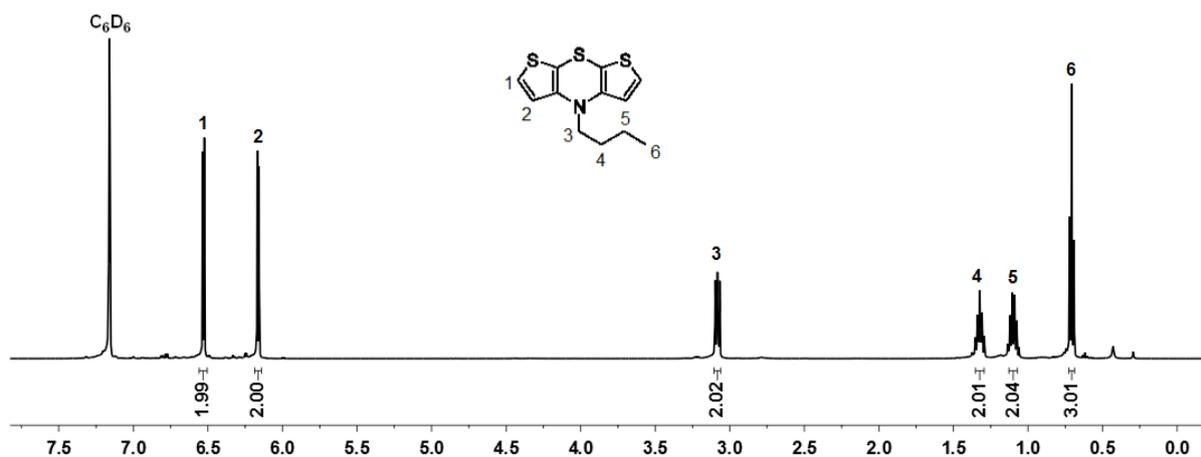
Die Struktur sämtlicher Verbindungen wurde mittels NMR- und IR-Spektroskopie sowie durch Massenspektrometrie und Elementaranalyse bestätigt. Nach chromatographischer Reinigung der Produkte und falls nötig zusätzlicher Umkristallisation konnte von allen Verbindungen eine korrekte Elementaranalyse erhalten werden.

In ihren NMR-Spektren weisen alle Verbindungen ähnliche Signale auf, da ihnen das Grundgerüst des Dithienothiazins (Abb. 3.17) gemeinsam ist.



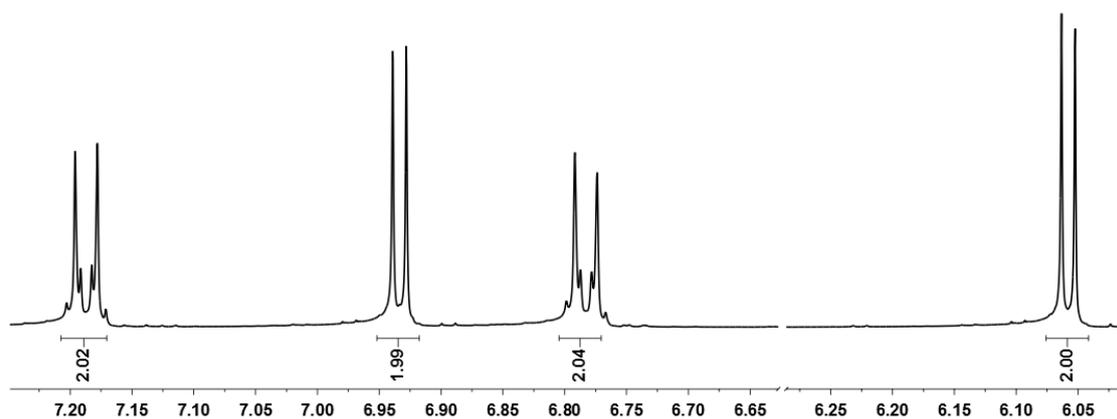
**Abb. 3.17:** Lokantensatz des Dithienothiazin-Grundgerüsts.

Mit Ausnahme von Verbindungen **1g** und **1h** weisen alle *N*-substituierten Dithienothiazine eine Spiegelebene auf, die senkrecht zur Papierebene durch das Schwefel- und Stickstoffatom des Thiazinrings verläuft. Aus diesem Grund reduzieren sich die erwarteten Signale in den NMR-Spektren auf die Hälfte. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum sieht man die Resonanzen der an C1 und C2 gebundenen Protonen jeweils als Dubletts mit einer Kopplungskonstante von  $^3J = 5.5$  Hz. Mithilfe von Inkrementrechnungen lässt sich herausfinden, dass das Signal der Protonen an C1 stärker tieffeldverschoben als das Signal der Protonen an C2 erscheint. Zur Visualisierung dieser charakteristischen Signale ist nachfolgend (Abb. 3.18) das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von Verbindung **1q** gezeigt. Neben den beiden Dubletts des Dithienothiazin-Grundgerüsts sind im aliphatischen Bereich vier weitere Signale zu erkennen, welche von den Resonanzen der Protonen der Alkylkette stammen.



**Abb. 3.18:**  $^1\text{H-NMR}$  Spektrum von Verbindung **1q** ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 500 MHz, RT).

Die Mehrheit der *N*-substituierten Dithienothiazine trägt am Stickstoff einen *para*-substituierten Arylrest, welcher in den  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren zwei weitere Signale in Form von zwei Multipletts hervorruft (Abb. 3.19).



**Abb. 3.19:** Aromatischer Bereich des  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums von Verbindung **1a** ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 500 MHz, RT).

Ein Vergleich der chemischen Verschiebungen der charakteristischen Signale der *N*-substituierten *para*-Aryldithienothiazine (Tab. 3.4) ergibt, dass die Dubletts in einem Bereich von  $\delta$  6.06-7.25 bzw.  $\delta$  6.93-7.64 zu finden sind, während die chemische Verschiebung der Multipletts Werte zwischen  $\delta$  6.76 und  $\delta$  8.22 annimmt. Dabei fällt außerdem auf, dass alle vier Signale mit zunehmend elektronenziehendem Charakter des Substituenten stärker tieffeldverschoben sind.

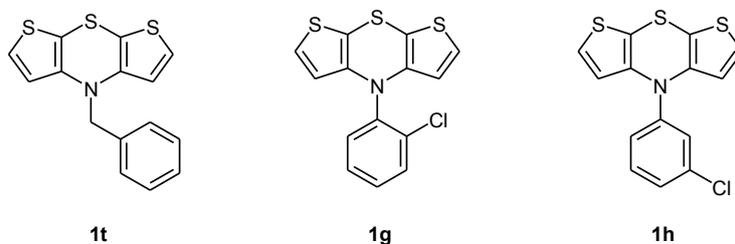
**Tab. 3.4:** Verschiebung der Protonen des *N*-Aryldithienothiazin-Grundgerüsts im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (Aceton-d<sub>6</sub>, 500 MHz, RT).

| Verbindung  | $\delta_{H1}$ (Mult., <sup>3</sup> J [Hz]) | $\delta_{H2}$ (Mult., <sup>3</sup> J [Hz]) | $\delta_{H3}$ (Mult., <sup>3</sup> J [Hz]) | $\delta_{H4}$ (Mult., <sup>3</sup> J [Hz]) |
|-------------|--|--|--|--|
| <b>1a*</b>  | 6.93 (d, 5.5)                              | 6.06 (d, 5.5)                              | 7.17-7.21 (m)                              | 6.76-6.81 (m)                              |
| <b>1b</b>   | 7.18 (d, 5.5)                              | 6.07 (d, 5.5)                              | 7.30-7.35 (m)                              | 7.08-7.12 (m)                              |
| <b>1c**</b> | 7.26-7.32 (m)                              | 6.14 (d, 5.3)                              | 7.50-7.56 (m)                              | 7.26-7.32 (m)                              |
| <b>1d</b>   | 7.20 (d, 5.5)                              | 6.12 (d, 5.5)                              | 7.33-7.38 (m)                              | 7.24-7.30 (m)                              |
| <b>1e</b>   | 7.23 (d, 5.5)                              | 6.19 (d, 5.5)                              | 7.38-7.43 (m)                              | 7.53-7.57 (m)                              |
| <b>1f</b>   | 7.23 (d, 5.5)                              | 6.15 (d, 5.5)                              | 7.44-7.50 (m)                              | 7.29-7.36 (m)                              |
| <b>1i</b>   | 7.29 (d, 5.5)                              | 6.32 (d, 5.5)                              | 7.39-7.45 (m)                              | 7.52-7.58 (m)                              |
| <b>1j</b>   | 7.30 (d, 5.5)                              | 6.63 (d, 5.5)                              | 7.67-7.70 (m)                              | 7.33-7.37 (m)                              |
| <b>1k</b>   | 7.49 (d, 5.5)                              | 6.90 (d, 5.5)                              | 7.98-8.03 (m)                              | 7.33-7.37 (m)                              |
| <b>1l</b>   | 7.72 (d, 5.5)                              | 6.85 (d, 5.5)                              | 7.43-7.51 (m)                              | 7.43-7.51 (m)                              |
| <b>1m</b>   | 7.58 (d, 5.5)                              | 7.10 (d, 5.5)                              | 7.71 (d, 8.8)                              | 7.36 (d, 8.8)                              |
| <b>1n</b>   | 7.64 (d, 5.5)                              | 7.25 (d, 5.5)                              | 8.17-8.22 (m)                              | 7.32-7.37 (m)                              |
| <b>1o</b>   | 7.20 (d, 5.5)                              | 6.12 (d, 5.5)                              | 7.36-7.44 (m)                              | 7.27-7.33 (m)                              |
| <b>1p</b>   | 7.20 (d, 5.5)                              | 6.12 (d, 5.5)                              | 7.37-7.41 (m)                              | 7.28-7.32 (m)                              |

\* Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum wurde in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> aufgenommen.

\*\* Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum wurde in DMSO-d<sub>6</sub> aufgenommen.

Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von Verbindung **1t** (Abb. 3.20) kommt neben den bereits diskutierten Signalen ein Singulett mit einer chemischen Verschiebung von  $\delta$  4.97 vor, welches von den Resonanzen der Methylenprotonen verursacht wird.



**Abb. 3.20:** Struktur von Verbindungen **1t**, **1g** und **1h**.

Verbindungen **1g** und **1h** (Abb. 3.20) besitzen aufgrund ihres Substitutionsmusters am Arylrest keine Spiegelebene, so dass sich ihr Signalsatz nicht auf die Hälfte reduziert.

Trotzdem rufen die Resonanzen der Protonen des Dithienothiazin-Grundgerüsts nur jeweils zwei Dubletts hervor, was eigentlich nur bei symmetrischen Molekülen zu erwarten ist. Eine mögliche Erklärung dafür besteht in der Entfernung des die Symmetrie aufhebenden Arylrings vom Dithienothiazin-Grundgerüst. Die Signale der Arylprotonen ergeben im Fall von Verbindung **1g** zwei Multipletts mit Intensitäten von drei und eins, während sie im Fall von Verbindung **1h** ein Multiplett mit einer Intensität von zwei und zwei Triplets mit Intensitäten von jeweils eins erzeugen.

Die beiden Dithienothiazin-Dimere **5a** und **5b** verursachen trotz relativ großer molarer Masse aufgrund ihrer hohen Symmetrie nur erstaunlich wenige Signale in ihren  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren. Von Verbindung **5c** konnten aufgrund der geringen Ausbeute und mangelnder Reproduzierbarkeit der Synthese keine NMR-Spektren aufgenommen werden.

Verbindung **5a** ist hoch symmetrisch, denn zwei Spiegelebenen sorgen für die chemische Äquivalenz vieler Protonen. Eine dieser Spiegelebenen läuft durch die SN-Achsen der beiden Thiazinringe, während eine andere Spiegelebene vertikal durch den Phenylenring verläuft. Zusätzlich sind die Dithienothiazin-Einheiten entlang der CN-Achse zwischen Dithienothiazin und Phenylenring frei drehbar. Aus diesem Grund erscheinen im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Verbindung **5a** lediglich drei Signale (Abb. 3.21), von denen zwei Dubletts mit jeweils einem Integral von vier Protonen sind und bei chemischen Verschiebungen von  $\delta$  6.42 und  $\delta$  7.35 mit einer Kopplungskonstante von jeweils  $^3J = 5.5$  Hz erscheinen. Diese beiden Signale werden von den Resonanzen der Protonen der Thiophen-Subeinheiten hervorgerufen. Analog zu den Dithienothiazin-Monomeren lässt sich mittels Inkrementrechnung bestimmen, dass die weiter tieffeldverschobenen Signale von den  $\alpha$ -ständigen Protonen stammen. Zusätzlich gibt es im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Verbindung **5a** ein weiteres Signal in Form eines Singulets mit einer chemischen Verschiebung von  $\delta$  7.43 und einem Integral von vier. Dieses Signal wird von den Resonanzen der vier chemisch äquivalenten Phenylprotonen verursacht.

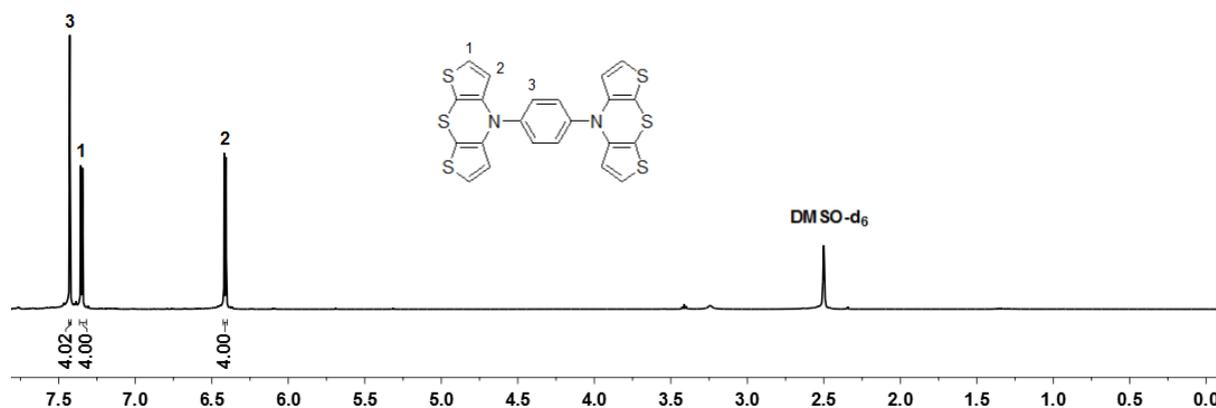
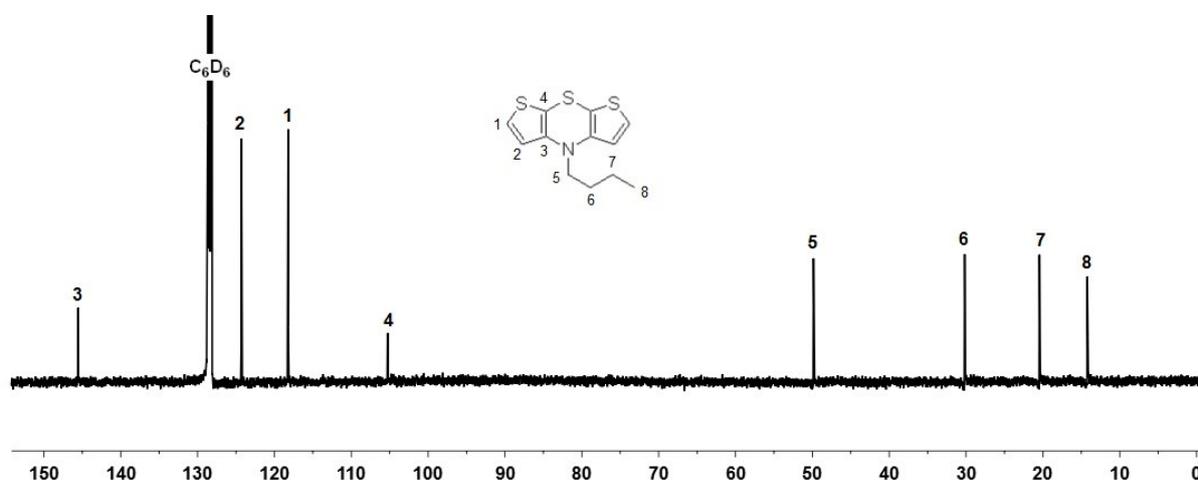


Abb. 3.21:  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Verbindung **5a** (DMSO- $d_6$ /CS $_2$  2:1, 500 MHz, RT).

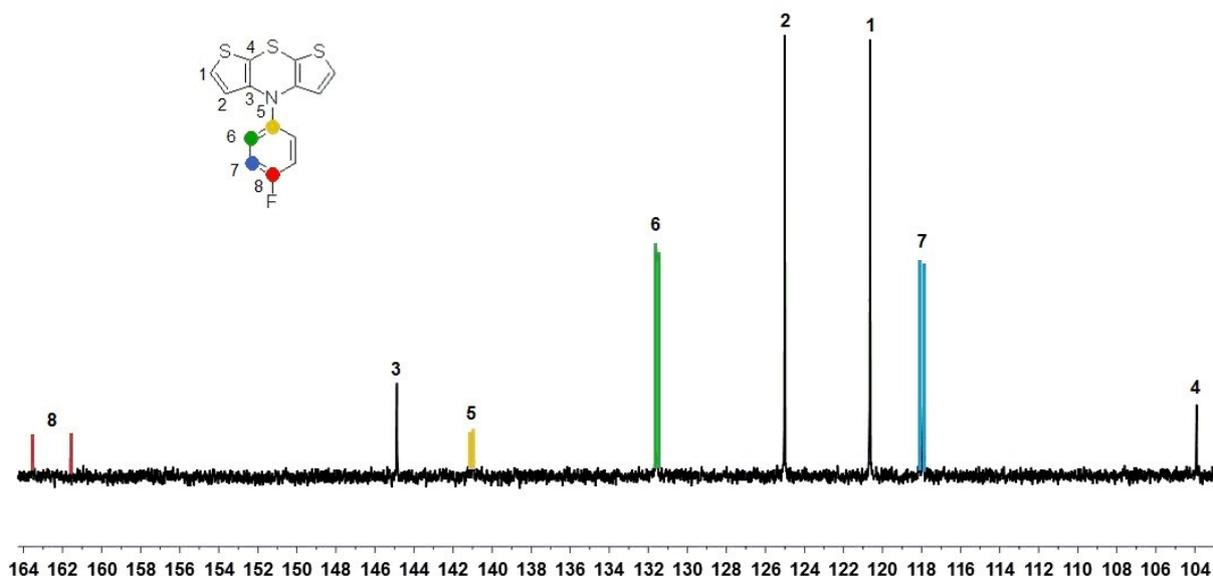
Auch in den  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren erzeugen die Resonanzen der Kohlenstoffkerne des Dithienothiazin-Grundgerüsts charakteristische Signale. So befinden sich im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von Verbindung **1q** (Abb. 3.22) im aromatischen Bereich des Spektrums vier Signale, welche sich dem Dithienothiazin-Grundgerüst zuordnen lassen. Eine genauere Differenzierung dieser Signale lässt sich mittels  $^{13}\text{C}$ -DEPT-NMR-Spektroskopie durchführen. Signal drei und vier werden von den Resonanzen der quartären Kohlenstoffkerne erzeugt. Aufgrund seiner Nachbarschaft zum stark elektronegativen Stickstoff zeigt sich das Signal von Kohlenstoffkern C3 deutlich tieffeldverschoben. Das andere Signal stammt dementsprechend vom anderen quartären Kohlenstoffkern C4. Nach dieser Zuordnung bleiben nur noch die Signale der Kohlenstoffkerne C1 und C2 übrig, zwischen welchen sich anhand ihrer Nähe zum elektronegativen Stickstoff differenzieren lässt. Die restlichen vier Signale liegen im aliphatischen Bereich des  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrums und lassen sich den Kohlenstoffkernen der Alkylkette zuordnen. Mittels  $^{13}\text{C}$ -DEPT-NMR-Spektroskopie lässt sich das am weitesten hochfeldverschobene Signal dem Kohlenstoffkern der Methylgruppe zuordnen, während die anderen drei Signale von den Methylenkohlenstoffkernen stammen. Je näher die Kohlenstoffkerne sich am Stickstoffatom befinden, desto stärker sind ihre Signale tieffeldverschoben.



**Abb. 3.22:**  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von Verbindung **1q** ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 125 MHz, RT).

Das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von Verbindung **1f** stellt wie das Spektrum von Verbindung **1l** einen Sonderfall dar, weil in beiden Verbindungen Fluor enthalten ist. Aufgrund seines Kernspins von  $I = \frac{1}{2}$  ist Fluor NMR-aktiv und spaltet die Signale der Kohlenstoffkerne in seiner Nähe auf. In Verbindung **1f** ist genau ein Fluoratom enthalten, so dass die Signale der benachbarten Kohlenstoffkerne in Dubletts aufgespalten werden. Je näher beieinander Kohlenstoff- und Fluorkern sind, desto größer ist die Kopplungskonstante der Aufspaltung. Aufgrund dieses Zusammenhangs lassen sich im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von Verbindung **1f** (Abb. 3.23) alle Signale genau zuordnen. Das Signal bei einer chemischen Verschiebung

von  $\delta$  162.6 stammt von einem quartären Kohlenstoffkern und besitzt mit einer Kopplungskonstante von  $^1J = 245.5$  Hz den größten Wert. Aus diesem Grund lässt es sich Kohlenstoffkern C8 zuordnen. Die Kohlenstoffkerne C7 und C6 besitzen mit  $^2J = 22.8$  Hz und  $^3J = 8.8$  Hz die nächstkleineren Kopplungskonstanten und lassen sich daher eindeutig zuordnen. Das Signal von Kohlenstoffkern C5 ist ebenfalls aufgespalten und besitzt eine Kopplungskonstante von  $^4J = 3.1$  Hz. Durch Vergleich mit den chemischen Verschiebungen von Verbindung **1q** lassen sich die anderen vier Signale auch noch eindeutig zuordnen. So stammt das Signal eines quartären Kohlenstoffkerns bei einer chemischen Verschiebung von  $\delta$  103.9 von Kohlenstoffkern C4, während sich das andere Signal eines quartären Kohlenstoffkerns bei  $\delta$  144.9 C3 zuordnen lässt. Die beiden letzten Signale kommen von den Resonanzen der Kohlenstoffkerne C2 und C1. Mittels Inkrementrechnung lässt sich das Signal bei  $\delta$  120.6 Kohlenstoffkern C1 zuordnen, während das Signal bei  $\delta$  125.0 von Kohlenstoffkern C2 hervorgerufen wird.



**Abb. 3.23:**  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von Verbindung **1f** (Aceton- $d_6$ , 125 MHz, RT).

Genau wie im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum befinden sich im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum der hochsymmetrischen Verbindung **5a** für ein Molekül mit einer molaren Masse von  $M = 496.74$  g/mol nur erstaunlich wenige Signale (Abb. 3.24). Neben den vier Signalen des Dithienothiazin-Grundgerüsts lassen sich nur noch zwei weitere Signale finden, welche von den Kohlenstoffkernen des Phenylenrings stammen. Die quartären Signale lassen sich anhand ihrer chemischen Verschiebung und ihrer Integrale gut zuordnen. Das Signal bei einer chemischen Verschiebung von  $\delta$  106.8 gehört zu Kohlenstoffkern C4, während die beiden anderen Signale zu den Kohlenstoffkernen C3 und C5 gehören. Bei den drei anderen Signalen lässt sich nicht zweifelsfrei klären von welchem Kohlenstoffkern sie stammen. Wegen der hohen Symmetrie des Moleküls entstehen die drei Signale aufgrund der

Resonanzen der abgesättigten Kohlenstoffkerne des Thiophengerüsts und des Phenylrings.

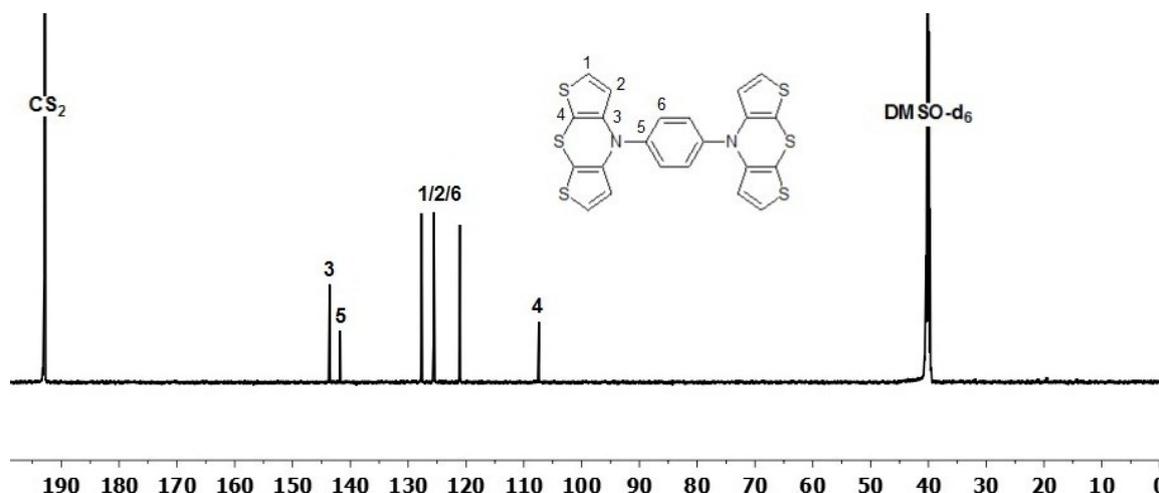


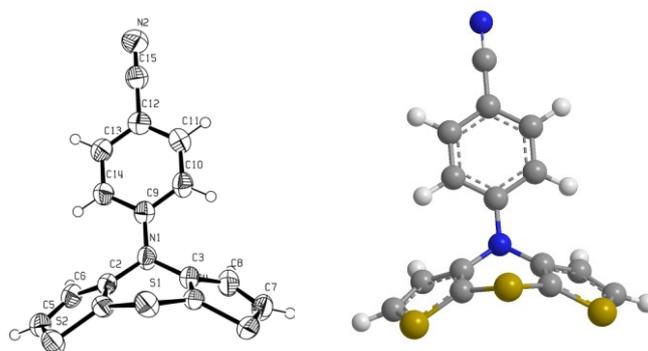
Abb. 3.24:  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von Verbindung **5a** ( $\text{DMSO-d}_6/\text{CS}_2$  2:1, 125 MHz, RT).

Die Massenspektren belegen durch die Anwesenheit des jeweiligen Molpeaks sowie charakteristischer Fragmente die zugehörigen Strukturen. Der Molpeak zeigt in jedem Fall das zu Schwefel gehörende Isotopenmuster, welches auch bei allen weiteren schwefelhaltigen Fragmenten zu finden ist. Neben dem Molpeak gibt es in jedem Spektrum ein Fragment  $[\text{M-HS}]^+$ , dessen Masse zur Abspaltung einer Einheit HS aus dem Molekül passt. Darüber hinaus ist in jedem Spektrum ein Fragment mit einer Massenzahl von  $m/z = 210$  zu finden, welches sich dem Grundkörper  $[\text{C}_8\text{H}_4\text{N}^{32}\text{S}_3]^+$  zuordnen lässt. Zusätzlich ist allen Massenspektren ein Fragment mit einer Massenzahl von  $m/z = 134$  gemeinsam, welches vom Fragment  $[\text{C}_7\text{H}_4\text{N}^{32}\text{S}]^+$  stammt.

In den IR-Spektren von Verbindungen **1a-1t** und **5a-5b** lassen sich aufgrund der großen strukturellen Ähnlichkeit viele identische Banden finden. Auf das Dithienothiazin-Grundgerüst lassen sich vier verschiedene Typen an Schwingungsbanden zurückführen. Signale im Bereich von  $3000\text{-}3100\text{ cm}^{-1}$  werden durch die Streckschwingung des Thiophengerüsts hervorgerufen. Einen weiteren Hinweis auf das Dithienothiazin-Grundgerüst liefern Banden bei  $1370\text{-}1410\text{ cm}^{-1}$  und  $690\text{-}715\text{ cm}^{-1}$ , denn sie liegen im typischen Bereich für *CH-out-of-plane*-Schwingungen von Thiophenen.<sup>156</sup> Die Signale bei  $1500\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$  liefern einen weiteren Hinweis auf Thiophen-Einheiten, da bei dieser Energie  $\text{C}=\text{C}$ -Valenzschwingungen von aromatischen und auch heteroaromatischen Systemen erscheinen. Als letztes lassen sich Banden bei  $1250\text{-}1360\text{ cm}^{-1}$  der  $\text{C}_{\text{Ar}}\text{-N}$  Streckschwingung zuordnen. Neben diesen Banden des Dithienothiazin-Grundgerüsts treten in den IR-Spektren noch für die Substituenten charakteristische Banden auf. Bei Verbindungen **1o-1t** belegen Signale im Bereich von  $2850\text{-}2960\text{ cm}^{-1}$  die Anwesenheit von Methylen- und Methylgruppen.<sup>157</sup> Die IR-Spektren der *para*-arylsubstituierten Dithienothiazine **1a-1f**, **1i-1p** und **5a** weisen im Bereich

von  $790\text{-}830\text{ cm}^{-1}$  starke oder wenigstens mittelstarke Banden auf, welche von der *out-of-plane* Schwingung von 1,4-disubstituierten Benzolderivaten stammen.

Von Verbindung **1m** konnte ein Einkristall erhalten werden, so dass mittels Röntgenstrukturanalyse einerseits die Struktur bestätigt und andererseits die räumliche Anordnung aufgeklärt werden konnte. Die Kristallstruktur von Verbindung **1m** (Abb. 3.25, links) zeigt, dass das Dithienothiazin-Grundgerüst entlang der SN-Achse gefaltet ist und der Faltwinkel zwischen den beiden Thienylebenen  $\theta = 132.6^\circ$  beträgt. Der *para*-Cyanophenyl-Substituent besitzt eine quasi-axiale Orientierung in Bezug auf den Thiazinring, wofür der Grund in einer idealen Überlappung des freien Elektronenpaares am Thiazinstickstoff mit dem  $\pi$ -System des *para*-Cyanophenyl-Substituenten zu suchen ist. Der Diederwinkel zwischen C2-N1-C9-C14 beträgt ungefähr  $\varphi = 9.2^\circ$ , so dass der *para*-Cyanophenyl-Substituent gegenüber dem Thiazinring nur geringfügig verdrillt ist. Diese Ergebnisse entsprechen der räumlichen Anordnung der strukturell verwandten Phenothiazine.<sup>158</sup>

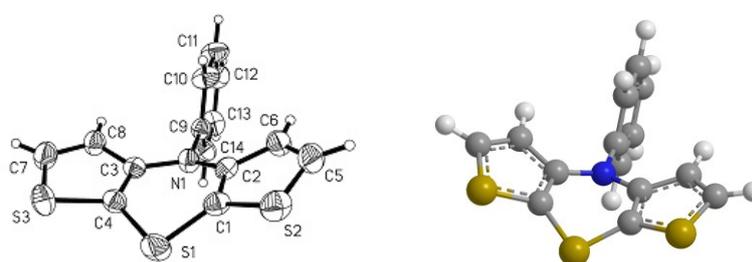


**Abb. 3.25:** ORTEP-Darstellung der Kristallstruktur von Verbindung **1m** (links). Geometrieoptimierte Struktur von Verbindung **1m** (rechts).

Zusätzlich wurde die Geometrie von Verbindung **1m** durch quantenchemische Rechnungen auf DFT-Level in der Gasphase mit dem Programm Gaussian03<sup>1</sup> mit dem B3LYP-Funktional<sup>2</sup> und 6-311G\*<sup>3</sup> als Basissatz optimiert. Im Einklang mit den Ergebnissen der Röntgenstrukturanalyse ist die optimierte Struktur (Abb. 3.25, rechts) ebenfalls entlang der SN-Achse des Thiazinrings gefaltet. Der Faltwinkel ist mit einer Größe von  $\theta = 140.4^\circ$  etwas größer. Der *para*-Cyanophenyl-Substituent nimmt auch eine quasi-axiale Orientierung an und zeigt sich gegenüber dem Thiazinring nur wenig verdrillt. Aufgrund der guten Übereinstimmung der berechneten und gemessenen Strukturen ist ein Packungseffekt der Kristallstruktur als Ursache für die räumliche Anordnung von Verbindung **1m** unwahrscheinlich, wohingegen ein elektronischer Effekt als Erklärung plausibel erscheint.

Die Geometrie von Verbindung **1e** wurde ebenfalls optimiert, indem das Programm Gaussian03<sup>1</sup> mit dem B3LYP-Funktional<sup>2</sup> und 6-311G\*<sup>3</sup> als Basissatz benutzt wurde. Bei Betrachtung der Struktur (Abb. 3.26, rechts) stellt man sofort signifikante Unterschiede zur

räumlichen Anordnung von Verbindung **1m** fest. Der auffälligste Unterschied besteht in der Verdrillung des Phenyl-Substituenten. Während der Diederwinkel C2-N1-C9-C14 bei Verbindung **1m** lediglich  $\varphi = 9.2^\circ$  beträgt, ist der gleiche Winkel bei Verbindung **1e** mit einem Wert von  $\varphi = 101^\circ$  ungefähr zehnmal so groß. Darüber hinaus fällt auf, dass der Phenyl-Substituent nun eine quasi-äquatoriale Orientierung in Bezug auf den Thiazinring einnimmt. Der Faltwinkel entlang der SN-Achse des Dithienothiazin-Grundgerüsts besitzt einen Wert von  $\theta = 151.0^\circ$  und ist somit bedeutend größer als bei Verbindung **1m**. Diese Ergebnisse sind analog zur räumlichen Anordnung von *N*-Phenylphenothiazin, welche mittels Röntgenstrukturanalyse aufgeklärt wurde.<sup>159</sup>



**Abb. 3.26:** ORTEP-Darstellung der Kristallstruktur von Verbindung **1e** (links). Geometrieoptimierte Struktur von Verbindung **1e** (rechts).

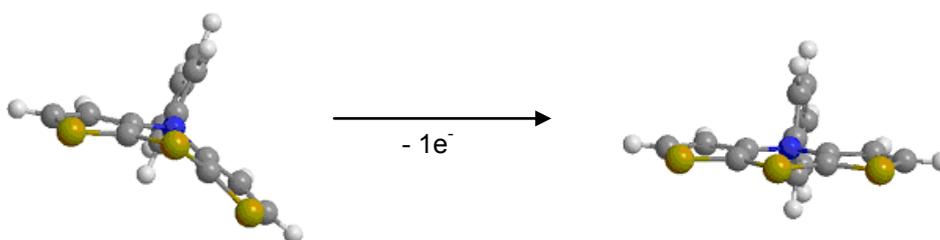
Um die Ergebnisse der Berechnungen zu bestätigen, wurde versucht die Kristallstruktur von Verbindung **1e** zu bestimmen. Leider konnte nur ein nicht ganz zufriedenstellendes Ergebnis erzielt werden, da zwei kristallographisch unterschiedliche Strukturen gefunden wurden. Bei einer dieser beiden Strukturen beträgt der Faltwinkel entlang der SN-Achse  $\theta = 153.4^\circ$  (Abb. 3.26, links), während er bei der anderen Struktur  $\theta = 180^\circ$  beträgt. Ein Erklärungsansatz für diese Beobachtung besteht in der schlechten Qualität der Kristalle, wohingegen ein anderer Erklärungsansatz in der Oxidation der äußersten Kristallschicht besteht.

Neben dem ungeladenen Grundzustand wurden auch die Geometrie des Radikalkations von Verbindung **1e** sowie die Geometrie des ersten angeregten Zustands optimiert. Zur Optimierung der Struktur des Radikalkations wurde das Programm Gaussian03<sup>1</sup> mit dem *unrestricted* B3LYP-Funktional<sup>2</sup> und 6-311G\*<sup>3</sup> als Basissatz verwendet. Die optimierte Struktur des Radikalkations **1e<sup>+</sup>** unterscheidet sich von der ungeladenen Struktur **1e** am auffälligsten in der völligen Aufweitung des Faltwinkels entlang der SN-Achse des Thiazinrings auf  $\theta = 179.9^\circ$  (Abb. 3.27, rechts). Die Ursache für die Planarisierung als Folge der Oxidation ist in einer besseren Überlappung der  $\pi$ -Orbitale der Kohlenstoff- und Stickstoffatome bzw. Kohlenstoff- und Schwefelatome im Thiazinring zu suchen, wodurch die positive Ladung besser durch Mesomerie stabilisiert werden kann. Neben einer Planarisierung der gefalteten Struktur lässt sich eine Verkürzung der CN- und CS-Bindungen

(Tab. 3.5) innerhalb des Thiazinrings erkennen, was eine Zunahme der Bindungsordnung bedeutet. Gleichzeitig findet eine Vergrößerung der C-S-C und C-N-C Winkel während der Oxidation statt (Tab. 3.5).

**Tab. 3.5:** Ausgewählte Bindungslängen, -winkel und Diederwinkel von Verbindung **1e** und dem zugehörigen Radikalkation **1e<sup>+</sup>**.

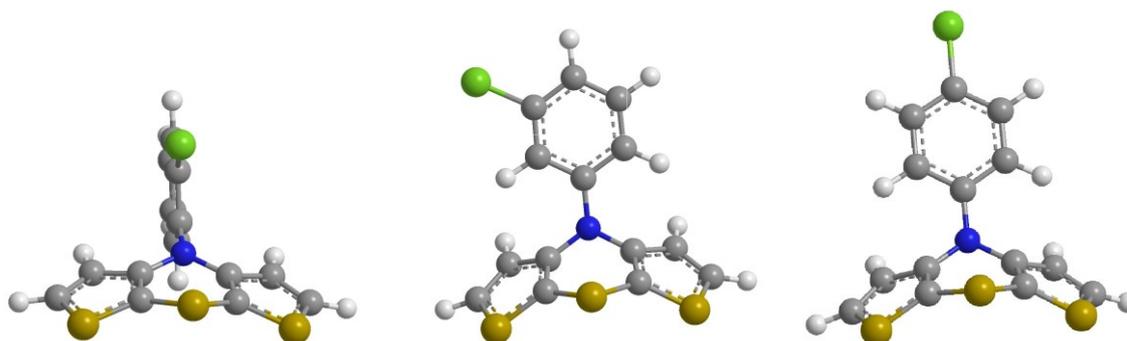
| Betrachtete Größe              | Verbindung <b>1e</b> | Radikalkation <b>1e<sup>+</sup></b> |
|--------------------------------|----------------------|-------------------------------------|
| Faltwinkel $\theta/^\circ$     | 151.0                | 179.9                               |
| C-N Bindungslänge/Å            | 1.414                | 1.383                               |
| C-S Bindungslänge/Å            | 1.775                | 1.735                               |
| C-S-C Bindungswinkel/ $^\circ$ | 94.2                 | 98.1                                |
| C-N-C-Bindungswinkel/ $^\circ$ | 117.4                | 121.5                               |



**Abb. 3.27:** Geometrieoptimierte Strukturen von Verbindung **1e** und dem entsprechenden Radikalkation **1e<sup>+</sup>**.

Neben der Struktur des Radikalkations wurde auch versucht die Struktur des schwingungsrelaxierten ersten angeregten Zustands zu berechnen. Dazu wurden TD-DFT<sup>160</sup> Berechnungen mit dem Programmpaket Turbomole durchgeführt, wobei B3LYP<sup>2</sup> als Funktional und TZVP<sup>161</sup> als Basissatz verwendet wurden. Bei der Rechnung war die Optimierung des angeregten Zustands nicht von Erfolg gekrönt. Stattdessen wurde festgestellt, dass es zu einer konischen Durchschneidung von angeregtem Zustand und Grundzustand kommt, so dass eine Optimierung des ersten angeregten Zustands nicht möglich ist. Unter konischer Durchschneidung versteht man Entartungspunkte oder -hyperflächen der adiabatischen Potentialflächen verschiedenen elektronischer Zustände, an welchen ein strahlungsloser Übergang zwischen verschiedenen elektronischen Zuständen möglich ist.<sup>162</sup> Die konische Durchschneidung von angeregtem Zustand und Grundzustand liefert somit eine plausible Erklärung für die Beobachtung, dass kein *N*-substituiertes Dithienothiazin fluoresziert.

Von der Reihe der drei Chlorphenyl-dithienothiazine **1g-1i** wurde jeweils die Geometrie des Grundzustandes optimiert, um den Einfluss der Lage des Chlorsubstituenten auf die räumliche Anordnung der Verbindungen zu untersuchen. Die Geometrieoptimierung erfolgte mit dem Programm Gaussian03<sup>1</sup> mit dem B3LYP-Funktional<sup>2</sup> und 6-311G\*<sup>3</sup> als Basissatz. Bei Betrachtung der optimierten Strukturen (Abb. 3.28) sticht die *ortho*-substituierte Verbindung **1g** sofort ins Auge, da ihre räumliche Anordnung sich stark von den anderen beiden Strukturen unterscheidet.



**Abb. 3.28:** Geometrieoptimierte Strukturen von Verbindungen **1g** (links), **1h** (Mitte) und **1i** (rechts).

Während bei Verbindungen **1h** und **1i** der Chlorphenyl-Substituent nur  $\varphi = 9.2^\circ$  bzw.  $\varphi = 9.7^\circ$  gegenüber dem Thiazinring verdrillt ist, beträgt der Diederwinkel im Fall von Verbindung **1g**  $\varphi = 95.0^\circ$ . Zusätzlich fällt auf, dass der Chlorphenyl-Substituent bei Verbindung **1g** quasi-äquatorial am Thiazinring gebunden ist, wohingegen er bei den beiden anderen Verbindungen quasi-axial am Thiazinring zu finden ist. Mit den Unterschieden bei Verbindung **1g** geht auch eine Aufweitung des Faltwinkels durch die SN-Achse im Thiazinring von  $140.4^\circ$  auf  $155.2^\circ$  einher. Als letzter markanter Unterschied nimmt der C-N-C Bindungswinkel von  $113.8^\circ$  bei Verbindungen **1h** und **1i** auf  $117.9^\circ$  bei Verbindung **1g** zu (Tab. 3.6), was einer Planarisierung des in Verbindungen **1h** und **1i** pyramidal umgebenen Stickstoffs entspricht.

**Tab. 3.6:** Ausgewählte Bindungsverhältnisse von Verbindungen **1g**, **1h** und **1i**.

| Betrachtete Größe                 | Verbindung <b>1g</b> | Verbindung <b>1h</b> | Verbindung <b>1i</b> |
|-----------------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| Orientierung Substituent          | quasi-äquatorial     | quasi-axial          | quasi-axial          |
| Verdrillung Substituent/ $^\circ$ | 95.0                 | 9.2                  | 9.7                  |
| Faltwinkel/ $^\circ$              | 155.2                | 140.4                | 140.4                |
| C-N-C-Bindungswinkel/ $^\circ$    | 117.9                | 113.8                | 113.8                |

Diese Ergebnisse zeigen, dass die Einführung eines *ortho*-Substituenten erheblichen Einfluss auf die räumliche Anordnung eines Dithienothiazins hat. Im Gegensatz dazu unterscheiden sich die Strukturen von Verbindungen mit *para*- und *meta*-ständigen Substituenten nur minimal voneinander.

### 3.3.4 Elektronische Eigenschaften *N*-substituierter Dithienothiazine

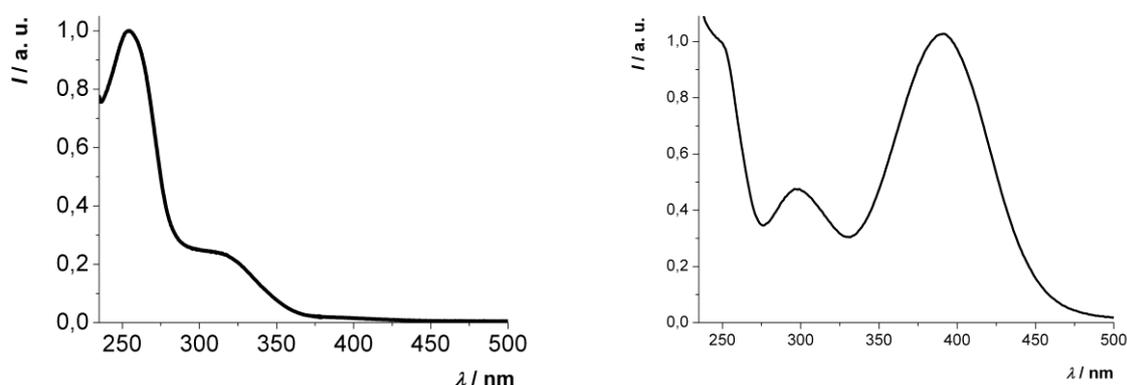
Die Untersuchung der elektronischen Eigenschaften der *N*-substituierten Dithienothiazine erfolgte experimentell durch Absorptions- und Fluoreszenzspektroskopie sowie mittels Cyclovoltammetrie. Darüber hinaus wurden zum theoretischen Verständnis der Ergebnisse ausgewählte Moleküle mittels DFT- oder TD-DFT-Rechnungen eingehend untersucht.

In ihren Absorptionseigenschaften unterscheiden sich Verbindungen **1a-1t** und **5a-5c** nur geringfügig. Alle Verbindungen weisen ein Absorptionsmaximum bei einer Wellenlänge von 240-255 nm und ein Weiteres bei einer Wellenlänge von 290-330 nm auf (Tab. 3.7), was den Absorptionseigenschaften der strukturell nahe verwandten Phenothiazine entspricht. Dies lässt sich am Beispiel von zu Vergleichszwecken hergestelltem *N*-Phenylphenothiazin (vgl. Verbindung **6**, Tab. 3.7) nachvollziehen. Verbindung **1n** besitzt darüber hinaus ein drittes Absorptionsmaximum bei einer Wellenlänge von 391 nm.

**Tab. 3.7:** Absorptionseigenschaften von Verbindung **1a-1t** und **5a-5c** (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, RT, Maxima mit dem größten Extinktionskoeffizient sind fett markiert).

| Verbindung | Absorption $\lambda_{max}/nm$ | Verbindung | Absorption $\lambda_{max}/nm$ |
|------------|-------------------------------|------------|-------------------------------|
| <b>1a</b>  | <b>254</b> , 318              | <b>1m</b>  | 256, <b>325</b>               |
| <b>1b</b>  | <b>242</b> , 317              | <b>1n</b>  | 249, 299, <b>391</b>          |
| <b>1c</b>  | <b>244</b> , 318              | <b>1o</b>  | <b>245</b> , 317              |
| <b>1d</b>  | <b>247</b> , 318              | <b>1p</b>  | <b>240</b> , 318              |
| <b>1e</b>  | <b>248</b> , 319              | <b>1q</b>  | <b>248</b> , 327              |
| <b>1f</b>  | <b>248</b> , 315              | <b>1r</b>  | <b>248</b> , 327              |
| <b>1g</b>  | <b>248</b> , 316              | <b>1s</b>  | <b>248</b> , 330              |
| <b>1h</b>  | <b>249</b> , 315              | <b>1t</b>  | <b>245</b> , 328              |
| <b>1i</b>  | <b>249</b> , 318              | <b>5a</b>  | <b>249</b> , 322              |
| <b>1j</b>  | <b>249</b> , 318              | <b>5b</b>  | <b>248</b> , 320              |
| <b>1k</b>  | 250, <b>328</b>               | <b>5c</b>  | <b>248</b> , 290              |
| <b>1l</b>  | <b>253</b> , 315              | <b>6</b>   | <b>258</b> , 323              |

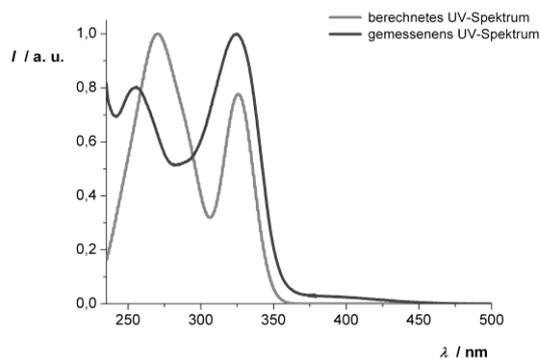
In fast allen Fällen besitzt die Absorptionsbande bei kürzeren Wellenlängen eine größere Intensität. Die einzigen Ausnahmen bilden Verbindungen **1k**, **1m** und **1n**, bei welchen das Absorptionsmaximum mit größter Wellenlänge die stärkste Intensität besitzt (Abb. 3.29). Diese drei Verbindungen haben in *para*-Position des Phenylrings stark elektronenziehende Substituenten, so dass sie über einen *Push-Pull*-Charakter verfügen. Dieser verschiebt einerseits das langwelligere Absorptionsmaximum bathochrom zu 328, 325 und 391 nm und sorgt andererseits dafür, dass ein hypochromer Shift die langwelligeren Absorptionen intensiviert.



**Abb. 3.29:** Absorptionsspektren von Verbindungen **1a** (links) und **1n** (rechts), ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , RT).

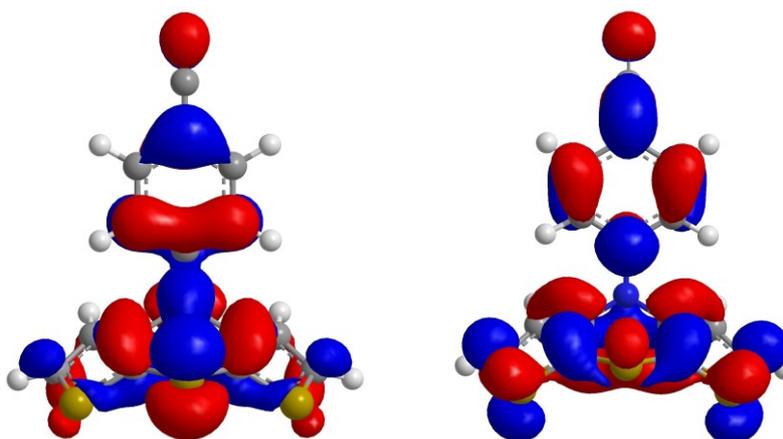
Erstaunlicherweise und im Gegensatz zu *N*-arylsubstituierten Phenothiazinen<sup>163</sup> zeigen analoge Dithienothiazine keine detektierbare Fluoreszenz. Ein Grund für dieses unerwartete Verhalten kann im größeren prozentualen Anteil an Schwefel und der damit verbundenen gesteigerten Spin-Bahn-Kopplung liegen.

Um einen tieferen Einblick in die Ursachen für die Absorptionseigenschaften der Dithienothiazine zu gewinnen, wurden verschiedene Grenzorbitale<sup>1,2,3</sup> von Verbindung **1m** berechnet sowie ein UV-Spektrum von der gleichen Verbindung mittels TD-DFT-Rechnung<sup>1,2,3,160</sup> simuliert. Beim Vergleich von gemessenem und simuliertem UV-Spektrum (Abb. 3.30) fällt die ausgezeichnete Übereinstimmung sofort ins Auge. Im gemessenen Absorptionsspektrum gibt es eine Absorptionsbande bei einer Wellenlänge von 325 nm und eine weitere Bande bei 256 nm. Im simulierten UV-Spektrum gibt es in perfektem Einklang dazu eine Absorptionsbande bei 326 nm, welche zu 84 % aus dem HOMO-LUMO Übergang besteht. Darüber hinaus ergibt sich eine weitere Bande bei einer Wellenlänge von 270 nm, die eine kaum merkliche Schulter bei 290 nm besitzt. Dieses Absorptionsmaximum besteht zu einem Anteil von 78 % aus dem Übergang HOMO-1 zu LUMO, während die Schulter zu 81 % das Ergebnis des Übergangs HOMO zu LUMO+2 ist.



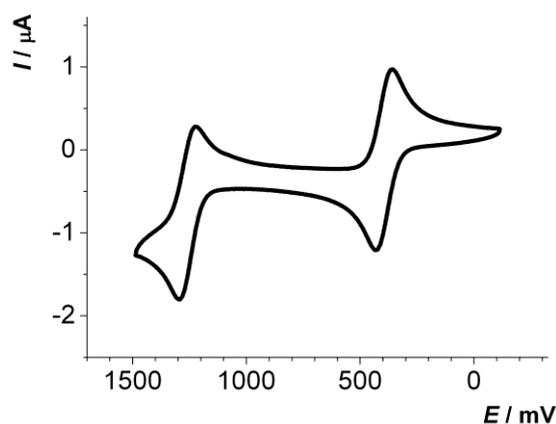
**Abb. 3.30:** Vergleich des gemessenen und berechneten UV-Spektrums von Verbindung **1m**.

Zur Visualisierung der Gestalt der Übergänge wurden die Grenzorbitale berechnet (Abb. 3.31). Bei Betrachtung dieser Grenzorbitale fällt auf, dass die Elektronenkoeffizienten im HOMO hauptsächlich auf dem Thiazinring und dem *para*-Cyanophenyl-Substituenten lokalisiert sind. Im Gegensatz dazu sind die Elektronenkoeffizienten im LUMO über das ganze Molekül verteilt.



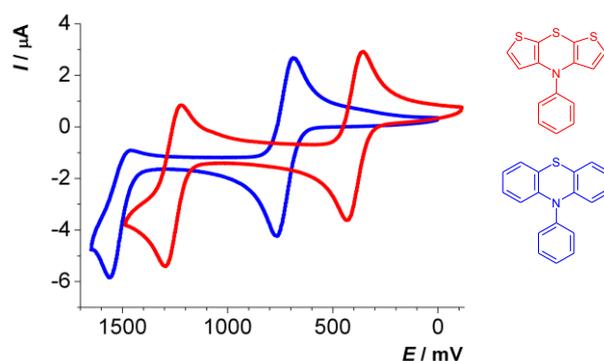
**Abb. 3.31:** Gestalt der Grenzorbitale von Verbindung **1m**: HOMO (links), LUMO (rechts).

Zur näheren Untersuchung der elektronischen Eigenschaften wurden darüber hinaus cyclovoltammetrische Messungen von allen Molekülen durchgeführt. Mit Ausnahme von Verbindungen **1a** und **1n** weisen alle Verbindungen zwei klar voneinander getrennte reversible Oxidationen mit *Nernst*schem Verhalten auf (Abb. 3.32). Verbindungen **1a** und **1n** zeigen im Gegensatz dazu lediglich eine reversible Oxidation mit *Nernst*schem Verhalten, während die zweite Oxidation irreversibel ist.



**Abb. 3.32:** Cyclovoltammogramm von Verbindung **1e** als Beispiel für die Oxidationssignale *N*-substituierter Dithienothiazine ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , RT, 0.1 M  $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{PF}_6]$ ,  $\nu = 100$  mV/s, Pt-Arbeits-, Ag/AgCl-Referenz- und Pt-Gegenelektrode).

Die Werte für die erste Oxidation variieren zwischen 305 und 569 mV und die zweite Oxidation reicht von 1223 bis 1356 mV (Tab. 3.8). Bei einem Vergleich der cyclovoltammetrischen Daten von Verbindung **1e** mit den Daten des analogen Phenothiazins **6** fällt die enorme kathodische Verschiebung des ersten Oxidationspotentials um 324 mV auf und auch die Zweitoxidation ist um 259 mV kathodisch verschoben (Abb. 3.33).



**Abb. 3.33:** Cyclovoltammogramme von Verbindung **1e** (rot) und Verbindung **6** (blau) im Vergleich ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , RT, 0.1 M  $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{PF}_6]$ ,  $\nu = 100$  mV/s, Pt-Arbeits-, Ag/AgCl-Referenz- und Pt-Gegenelektrode).

Die Semichinonbildungskonstante  $K_{SEM}$  (Gl. 3.6) ist ein Maß für die Stabilität eines Radikalkations. Große Werte für  $K_{SEM}$  weisen auf stabile Radikalkationen hin, denn sie geben an, dass ein Molekül  $A$  und sein Dikation  $A^{2+}$  leicht zu seinem Radikalkation  $A^+$  komproportionieren. Alle Dithienothiazine besitzen mit der Größenordnung  $10^{14}$  ausgesprochen große Werte für ihre Semichinonbildungskonstanten (Tab. 3.8), so dass ihre Radikalkationen sich durch eine besonders große Stabilität auszeichnen.

$$K_{SEM} = 10^{\left| \frac{E_{1/2}^{+1/+2} - E_{1/2}^{0/+1}}{0,059} \right|} \quad (3.6)$$

Vergleicht man die Werte für  $K_{SEM}$  von Verbindungen **1e** und **6** miteinander (Tab. 3.8), so fällt auf, dass *N*-Phenyldithienothiazin eine etwa 13-mal so große Semichinonbildungskonstante besitzt wie das analoge Phenothiazin. Phenothiazine zeichnen sich generell durch eine enorme Stabilität ihrer Radikalkationen aus, aber die Radikalkationen der Dithienothiazine scheinen eine noch größere Stabilität zu besitzen.

**Tab. 3.8:** Cyclovoltammetrische Daten von Verbindungen **1a-1t** und **6** ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , RT, 0.1 M  $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{PF}_6]$ , Pt-Arbeits-, Ag/AgCl-Referenz- und Pt-Gegenelektrode), korrigiert gegen Decamethylferrocen als externen Standard mit  $E_0^{0/+1} = -95$  mV.

| Verbindung | $E_0^{0/+1}/\text{mV}$ | $E_0^{+1/+2}/\text{mV}$ | $K_{SEM}$              |
|------------|------------------------|-------------------------|------------------------|
| <b>1a</b>  | 307                    | irreversibel            | $(0.02 \cdot 10^{14})$ |
| <b>1b</b>  | 366                    | 1235                    | $5.36 \cdot 10^{14}$   |
| <b>1c</b>  | 362                    | 1239                    | $7.32 \cdot 10^{14}$   |
| <b>1d</b>  | 372                    | 1246                    | $6.51 \cdot 10^{14}$   |
| <b>1e</b>  | 393                    | 1258                    | $4.58 \cdot 10^{14}$   |
| <b>1f</b>  | 420                    | 1246                    | $1.04 \cdot 10^{14}$   |
| <b>1g</b>  | 451                    | 1356                    | $21.8 \cdot 10^{14}$   |
| <b>1h</b>  | 457                    | 1278                    | $0.82 \cdot 10^{14}$   |
| <b>1i</b>  | 427                    | 1263                    | $1.48 \cdot 10^{14}$   |
| <b>1j</b>  | 437                    | 1247                    | $0.54 \cdot 10^{14}$   |
| <b>1k</b>  | 472                    | 1277                    | $0.44 \cdot 10^{14}$   |
| <b>1l</b>  | 488                    | 1294                    | $0.46 \cdot 10^{14}$   |
| <b>1m</b>  | 538                    | 1285                    | $0.05 \cdot 10^{14}$   |
| <b>1n</b>  | 569                    | irreversibel            | $(0.38 \cdot 10^{14})$ |
| <b>1o</b>  | 374                    | 1254                    | $8.23 \cdot 10^{14v}$  |
| <b>1p</b>  | 363                    | 1233                    | $5.57 \cdot 10^{14}$   |
| <b>1q</b>  | 307                    | 1223                    | $33.5 \cdot 10^{14}$   |
| <b>1r</b>  | 305                    | 1224                    | $37.7 \cdot 10^{14}$   |
| <b>1s</b>  | 306                    | 1226                    | $39.2 \cdot 10^{14}$   |
| <b>1t</b>  | 379                    | 1249                    | $5.57 \cdot 10^{14}$   |
| <b>6</b>   | 717                    | 1517                    | $0.36 \cdot 10^{14}$   |

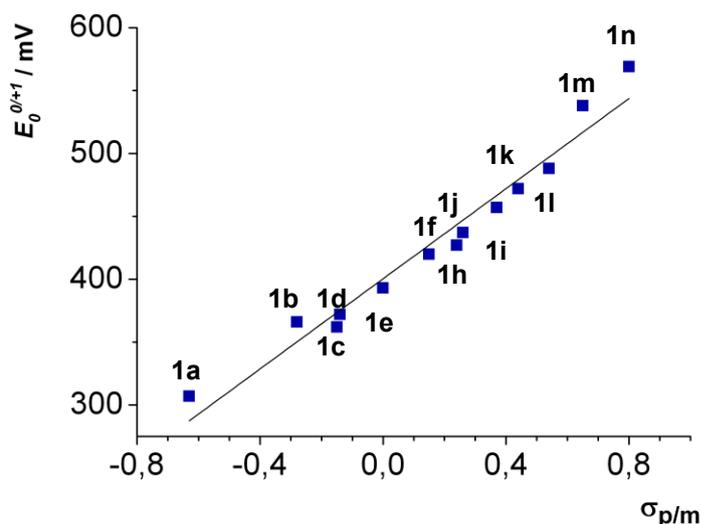
Bei eingehender Betrachtung der Halbstufenpotentiale (Tab. 3.8) lassen sich verschiedene Erkenntnisse gewinnen. Als erstes lässt sich feststellen, dass die beiden Oxidationspotentiale von den drei Alkyl-substituierten Dithienothiazinen **1q-1s** nahezu

identisch sind. Dies belegt, dass die Länge der Alkylkette keinen Einfluss auf die Größe der Oxidationspotentiale besitzt.

Als nächstes fällt bei einem Vergleich der Oxidationspotentiale von Verbindung **1c-1e** und **1p** auf, dass mit zunehmender Größe des +I-Effektes die Größe des Oxidationspotentials abnimmt. Gleichzeitig lässt sich feststellen, dass der *t*-Butyl- und *n*-Hexyl-Substituent einen in etwa gleich großen induktiven Effekt ausüben, da die Oxidationspotentiale von Verbindung **1c** und **1p** ungefähr gleich groß sind.

Darüber hinaus lässt sich für die Reihe der *ortho*-, *meta*- und *para*-substituierten Chlorphenyldithienothiazine der Einfluss der Lage des Substituenten nachvollziehen. Bei der *para*-substituierten Verbindung **1i** sind die beiden Oxidationspotentiale am kleinsten. Der *para*-Chlorsubstituent besitzt einerseits einen elektronenziehenden induktiven Effekt, welchem ein elektronenschiebender mesomerer Effekt entgegenwirkt. Bei der *ortho*-substituierten Verbindung **1g** kommen theoretisch die gleichen Effekte zum Tragen, so dass man ein ähnlich kleines Oxidationspotential erwarten könnte. Stattdessen sind beide Oxidationspotentiale viel höher, wofür die Erklärung in der aufgrund sterischer Effekte völlig veränderten Geometrie (vgl. Abb. 3.28) zu suchen ist. Verbindung **1h** besitzt viel größere Oxidationspotentiale, weil nur noch der elektronenziehende induktive Effekt des *meta*-Chlorsubstituenten wirkt und eine Resonanzstabilisierung durch den Substituenten nicht möglich ist. Dies erschwert die Oxidation, was ein erhöhtes Oxidationspotential zur Folge hat.

Als letztes kann man zu der Erkenntnis gelangen, dass die Größe des ersten Oxidationspotentials in der Reihe der *para*-substituierten Phenyldithienothiazine **1a-1f** und **1i-1n** von der elektronischen Natur des Substituenten abhängt, denn Verbindungen mit elektronendonierenden Substituenten haben kleine Oxidationspotentiale, während Verbindungen mit elektronenziehenden Substituenten große Oxidationspotentiale besitzen. Dieser Zusammenhang zwischen der Größe des ersten Oxidationspotentials und der elektronischen Natur der Substituenten lässt sich durch ein *Hammett*-Diagramm veranschaulichen, bei dem die Werte einen linearen Zusammenhang mit einem großen Korrelationskoeffizienten ( $r^2 = 0.969$ ) ergeben (Abb. 3.34). Der größte Korrelationskoeffizient lässt sich mit einer Auftragung gegen die ursprünglichen Substituentenparameter nach *Hammett* erzielen, was den Rückschluss erlaubt, dass die Oxidation zum Radikalkation sowohl durch induktive als auch durch Resonanzeffekte des Substituenten beeinflusst wird. Eine solche Korrelation ist lediglich für das erste Oxidationspotential möglich, woraus sich schließen lässt, dass die Oxidation zum Dikation nicht von der elektronischen Natur des Substituenten beeinflusst wird.

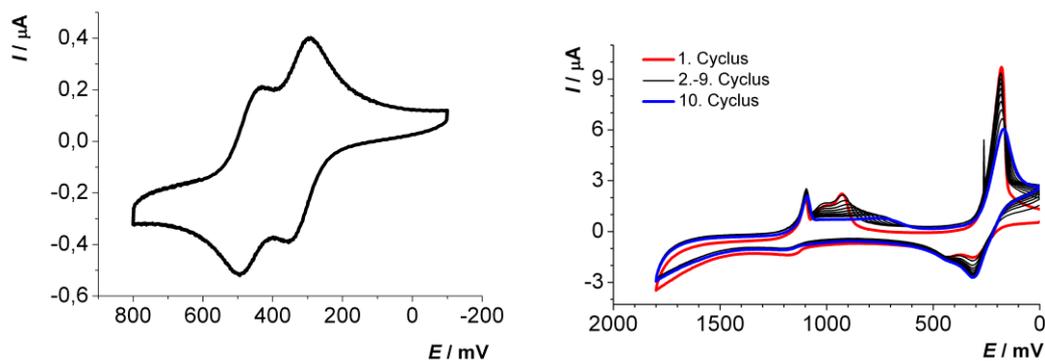


**Abb. 3.34:** Korrelation der ersten Oxidationspotentiale mit *Hammetts*  $\sigma_p/\sigma_m$ -Parametern<sup>67</sup> ( $E_0^{0/+1} = 179 \text{ mV} \cdot \sigma_p + 401 \text{ mV}$ ,  $r^2 = 0.969$ ).

Auch die Dithienothiazin-Dimere wurden cyclovoltammetrisch vermessen. Weil in jedem Dimer gleich zwei Dithienothiazin-Einheiten vorkommen, erwartet man theoretisch bis zu vier Oxidationssignale. Im Gegensatz zu dieser Erwartungshaltung zeigt Verbindung **5a** bei Vermessung eines verkleinerten oxidativen Bereiches zwei reversible Oxidationen mit *Nernstschem* Verhalten und verhältnismäßig kleiner elektronischer Kopplung (Abb. 3.35, links). Diese beiden Oxidationssignale lassen sich jeweils Einelektronenübergängen zuordnen (Tab. 3.9). Bei Vermessung des gesamten oxidativen Bereichs erscheint ein weiteres Signal, welches nicht reversibel ist, sondern das gesamte Cyclovoltammogramm verändert, so dass neue Signale auftauchen und andere verschwinden (Abb. 3.35, rechts).

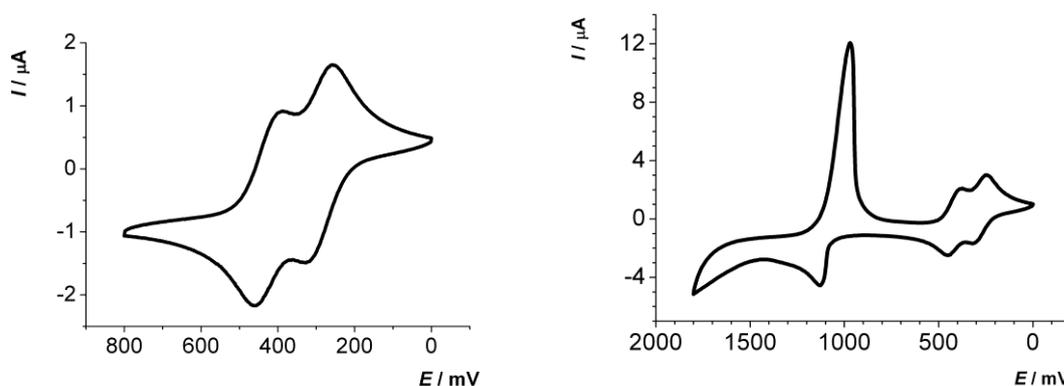
**Tab. 3.9:** Cyclovoltammetrische Daten von Verbindungen **5a-5c** ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , RT, 0.1 M  $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{PF}_6]$ , Pt-Arbeits-, Ag/AgCl-Referenz- und Pt-Gegenelektrode), korrigiert gegen Decamethylferrocen als externen Standard mit  $E_0^{0/+1} = -95 \text{ mV}$ .

| Verbindung | $E_{1/2}^{0/+1}/\text{mV}$ | $E_{1/2}^{+1/+2}/\text{mV}$ | $E_{1/2}^{+2/+4}/\text{mV}$ |
|------------|----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|
| <b>5a</b>  | 375                        | 507                         | nicht reversibel            |
| <b>5b</b>  | 412                        | 531                         | 959                         |
| <b>5c</b>  | ---                        | $389^{0/+2}$                | 1115                        |



**Abb. 3.35:** Cyclovoltammogramme von Verbindung **5a** ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , RT, 0.1 M  $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{PF}_6]$ ,  $v = 100$  mV/s, Pt-Arbeits-, Ag/AgCl-Referenz- und Pt-Gegenelektrode): Aufnahme eines verkleinerten oxidativen Bereichs (links), Aufnahme des gesamten oxidativen Bereichs über zehn Cyclen (rechts).

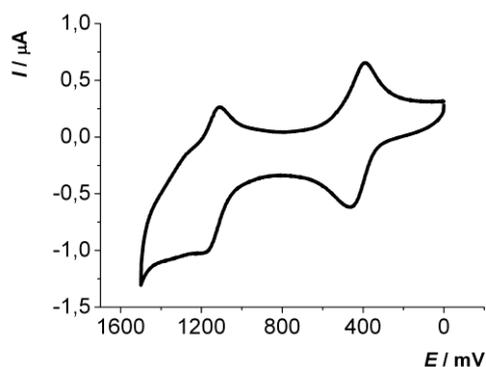
Im Cyclovoltammogramm von Verbindung **5b** lassen sich drei Oxidationssignale erkennen (Abb. 3.36, rechts). Die ersten beiden Signale sind jeweils reversibel und weisen *Nernstsches* Verhalten auf (Abb. 3.36, links). Ihre elektronische Kopplung deutet darauf hin, dass es sich um zwei Einelektronenübergänge handelt (Tab. 3.9). Das dritte Signal stammt von einem Zweielektronenübergang, was sich an der viel größeren Stromstärke bei gleicher Substratkonzentration erkennen lässt. Aufgrund der relativ ausgeprägten Verschiebung von Peak und Gegenpeak zueinander, ist dieses Signal nur quasireversibel.



**Abb. 3.36:** Cyclovoltammogramme von Verbindung **5b** ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , RT, 0.1 M  $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{PF}_6]$ ,  $v = 100$  mV/s, Pt-Arbeits-, Ag/AgCl-Referenz- und Pt-Gegenelektrode), Aufnahme eines verkleinerten oxidativen Bereichs (links), Aufnahme des gesamten oxidativen Bereichs (rechts).

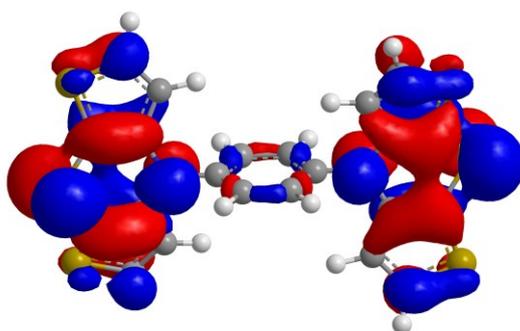
Bei der cyclovoltammetrischen Vermessung von Verbindung **5c** zeigen sich zwei reversible Oxidationssignale mit *Nernstischem* Verhalten (Abb. 3.37). Als Ursache für dieses Ergebnis kommen zwei verschiedene Erklärungen in Frage. Zum einen kann es sich um zwei Einelektronenübergänge mit einer sehr großen elektronischen Kopplung handeln, aber zum anderen sind auch zwei Zweielektronenübergänge möglich. Zur Bestätigung einer dieser beiden Möglichkeiten müssten weiterführende Messungen durchgeführt werden. Weil die

Synthese sich nicht reproduzieren ließ, war dies nicht möglich. Bei einem Vergleich der cyclovoltammetrischen Daten von Verbindungen **5b** und **5c** (Tab. 3.9) lässt sich feststellen, dass das zweite Oxidationssignal von Verbindung **5c** in der gleichen Größenordnung wie das dritte Oxidationssignal von Verbindung **5b** zu finden ist. Aus diesem Grund erscheint die Annahme es handele sich bei den Oxidationssignalen von Verbindung **5c** um zwei Zweielektronenübergänge als plausibel.



**Abb. 3.37:** Cyclovoltammogramm von Verbindung **5c** ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , RT, 0.1 M  $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{PF}_6]$ ,  $v = 100 \text{ mV/s}$ , Pt-Arbeits-, Ag/AgCl-Referenz- und Pt-Gegenelektrode).

Anhand der elektronischen Kopplung der Erstoxidation beider Redoxzentren in Verbindung **5a** und **5b** zeigt sich, dass diese in der Lage sind einander zu beeinflussen. Um einen Einblick in die Art der elektronischen Kommunikation zwischen den zwei Redoxzentren zu erhalten, wurde die Gestalt des HOMOs von Verbindung **5a** berechnet. Dazu wurde zunächst die Geometrie dieser Verbindung mittels quantenchemischer Rechnungen auf DFT-Level mit dem Programm Gaussian03<sup>1</sup>, dem B3LYP-Funktional<sup>2</sup> und 6-311G\*<sup>3</sup> als Basissatz optimiert. Anschließend konnte die Gestalt des HOMOs berechnet werden (Abb. 3.38), wobei sich zeigte, dass die Kommunikation zwischen den beiden Redoxzentren lediglich über die  $\sigma$ -Orbitale des Phenylenrings erfolgen kann.



**Abb. 3.38:** Gestalt des HOMO von Verbindung **5a**.

### 3.3.5 Fazit zu den *N*-substituierten Dithienothiazinen

Zu der nahezu unerforschten Stoffklasse der Dithienothiazine konnte ein verlässlicher Zugang mittels einer Folge aus inter- und intramolekularer *Buchwald-Hartwig*-Aminierung gefunden werden. Eine breite Variation des Substituenten am Stickstoff war durch Nutzung verschiedener primärer Amine im finalen Cyclisierungsschritt möglich, so dass eine Vielzahl an *N*-substituierten Dithienothiazinen synthetisiert werden konnte. Durch Untersuchungen der Struktur und der elektronischen Eigenschaften konnte ein umfassendes Bild dieser neuen Stoffklasse gewonnen werden.

In den meisten Eigenschaften ähneln Dithienothiazine den strukturell nahe verwandten Phenothiazinen. So weisen Dithienothiazine auch eine durch den mittleren Thiazinring gefaltete Struktur auf. Die Größe des Faltwinkels und die räumliche Orientierung des Substituenten sind von der Natur des Substituenten abhängig. Nach der Oxidation weitet sich der Faltwinkel stark auf, bis dass eine Planarisierung des Faltwinkels erreicht wird.

Genau wie Phenothiazine absorbieren *N*-substituierte Dithienothiazine bei ungefähr 250 nm und zusätzlich intensitätsschwächer bei ungefähr 320 nm. Im Gegensatz zu den weitestgehend farblosen Phenothiazinen zeichnen sich alle Dithienothiazine durch eine intensive Gelbfärbung aus, welche sich sowohl im Feststoff als auch in Lösung erkennen lässt. Ein erstaunlicher Unterschied zwischen Phenothiazinen und Dithienothiazinen besteht im Emissionsverhalten. Während Phenothiazine in Abhängigkeit von ihrem Substituenten am Stickstoff unterschiedlich stark fluoreszieren, zeichnen sich Dithienothiazine durch eine völlige Abwesenheit von detektierbarer Fluoreszenz aus.

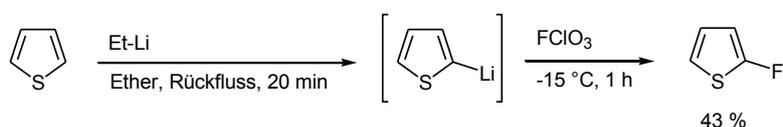
In Analogie zu Phenothiazinen lassen sich Dithienothiazine leicht oxidieren und zeigen in ihren Cyclovoltammogrammen zwei reversible Oxidationssignale mit *Nernst*schem Verhalten. Die Oxidationspotentiale von *para*-substituierten *N*-Aryldithienothiazinen sind durch Variation des Substituenten innerhalb eines Fensters von 300-600 mV beliebig einstellbar. Ein großer Unterschied zwischen Phenothiazinen und Dithienothiazinen besteht in der Lage ihrer Oxidationspotentiale. Im Fall von Phenyl als Substituenten sind die Oxidationspotentiale von Dithienothiazin um ungefähr 300 mV kathodisch gegenüber den Oxidationspotentialen von Phenothiazin verschoben. Dies belegt, dass Dithienothiazine sich sehr viel leichter als Phenothiazine oxidieren lassen, wodurch sie viel besser als Phenothiazine zum Lochleiter oder als Donorkomponenten in Donor-Akzeptor-Verbindungen geeignet sein sollten. Zu einer genauen Bestimmung der Lochleitungseigenschaften von Dithienothiazinen sollten in nächster Zeit Messungen bezüglich der Lochbeweglichkeiten durchgeführt werden. Der Vergleich der Oxidationspotentiale von Dithienothiazinen und Phenothiazinen belegt auf eindrucksvolle Art und Weise die Ergebnisse der vor Realisierung sämtlicher Synthesen durchgeführten Berechnungen (Abb. 1.1).

### 3.4 2,(6)-(Di)funktionalisierte Dithienothiazine

#### 3.4.1 Literaturübersicht zur Halogenierung von Thiophenen<sup>164</sup>

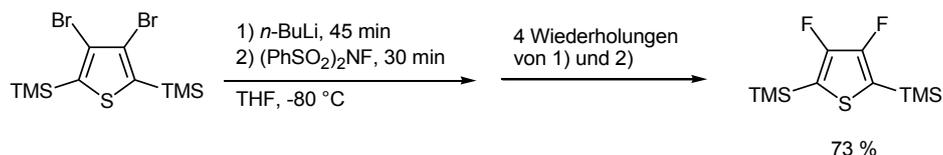
Da Thiophene sowohl in Pharmazeutika als Strukturelemente vorkommen<sup>165</sup> als auch eine bedeutende Substanzklasse für materialwissenschaftliche Anwendungen darstellen,<sup>166</sup> ist ihre Funktionalisierung von großer Bedeutung. Ein entscheidender Schritt besteht in der Halogenierung, da durch sie eine umfangreiche Folgechemie eröffnet wird. Aus diesem Grund werden in diesem Text die gängigen Methoden zur Halogenierung von Thiophenen entlang der Hauptgruppe der Halogene vorgestellt.

Für die Fluorierung von Thiophen gibt es nur wenige Methoden, was sicher daran liegt, dass Bromide und Iodide generell reaktiver sind. Eine Möglichkeit zur Fluorierung von Thiophenen besteht in der Reaktion mit elementarem Fluor in Chloroform bei  $-63\text{ }^{\circ}\text{C}$ , wobei eine Mischung aus 2-Fluorthiophen und 3-Fluorthiophen im Verhältnis 2:1 erhalten wird.<sup>167</sup> Ein alternativer Zugang zu Fluorthiophenen bietet die Reaktion von Thienyllithium mit elektrophilen Fluorierungsreagentien, wofür Perchlorylfluorid lange Zeit genutzt wurde (Schema 3.31).<sup>168</sup> Der Vorteil dieser Reaktionsführung liegt in der Kontrolle der Regioselektivität, denn durch Reaktion von Thiophen mit *n*-BuLi ist 2-Lithiothiophen selektiv zugänglich, während 3-Lithiothiophen selektiv durch Reaktion von 3-Bromthiophen mit *n*-BuLi hergestellt werden kann.



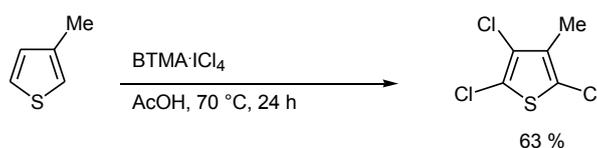
**Schema 3.31:** Fluorierung von Thiophen durch Reaktion von Thienyllithium mit Perchlorylfluorid.

Dieser Weg birgt aber einige Nachteile. Zum einen handelt es sich bei Perchlorylfluorid um eine gasförmige Verbindung, so dass ein relativ großer apparativer Aufwand nötig ist. Darüber hinaus neigt Perfluorylchlorid zur Ausbildung explosionsfähiger organischer Derivate der Perchlorsäure und durch Reaktion mit Wasser entsteht Flusssäure. Diese Probleme lassen sich durch Verwendung anderer elektrophiler Fluorierungsreagentien umgehen, wobei sich *N*-Fluor-*N*-(phenylsulfonyl)benzolsulfonamid als am besten geeignet erwiesen hat (Schema 3.32).<sup>169</sup>



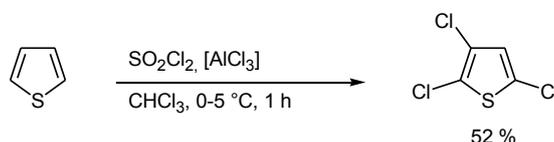
**Schema 3.32:** Fluorierung von Thiophen durch Reaktion mit *N*-Fluor-*N*-(phenyl-sulfonyl)benzolsulfonamid.

Eine Methode zur Chlorierung von Thiophen besteht im Umsatz mit elementarem Chlor ohne Lösemittel oder Katalysator. Diese Methode besitzt meist den Nachteil, dass in Abhängigkeit von den gewählten Bedingungen eine Mischung an verschiedenen Chlorierungsprodukten entstehen kann und nur eine strenge Einhaltung der Stöchiometrie führt zu stark angereicherten Mischungen. Daher macht diese Reaktionsführung nur Sinn, wenn große Mengen umgesetzt werden und eine gute Ausrüstung für fraktionierte Destillation vorhanden ist.<sup>170</sup> Bei Verwendung von Eisen(III)chlorid als Katalysator stellt die direkte Chlorierung die beste Methode zur Synthese von 2,3,5-Trichlorthiophen dar. Zur Chlorierung von bereits substituierten Thiophenen ist die direkte Chlorierung hingegen sehr selektiv und lässt sich sogar in Anwesenheit von sehr komplizierten Substituenten problemlos bewerkstelligen.<sup>171</sup> Ebenso lassen sich Thiophene mit stark elektronenziehenden Substituenten, wie z.B. Nitrosubstituenten, durch Verwendung von elementarem Chlor chlorieren, wozu lediglich die Zugabe von Aluminiumchlorid als *Lewis*-Säure nötig ist.<sup>172</sup> Anstelle von elementarem Chlor lässt sich alternativ auch kristallines Benzyltrimethylammoniumtetrachloriodat (BTMA•ICl<sub>4</sub>) als Chlorierungsreagenz verwenden (Schema 3.33), was den Vorteil der einfacheren Handhabbarkeit birgt.<sup>173</sup>



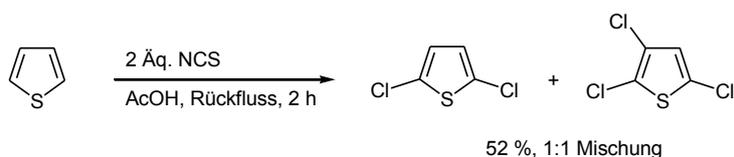
**Schema 3.33:** Chlorierung von 3-Methylthiophen mit Benzyltrimethylammoniumtetrachloriodat.

Neben der Verwendung von Chlorgas als Chlorquelle lässt sich Thiophen auch durch Reaktion mit Sulfurylchlorid chlorieren.<sup>174</sup> Bei Verwendung von Aluminiumchlorid als Katalysator lässt sich in dieser Reaktion selektiv 2,3,5-Trichlorthiophen erhalten (Schema 3.34).<sup>175</sup>



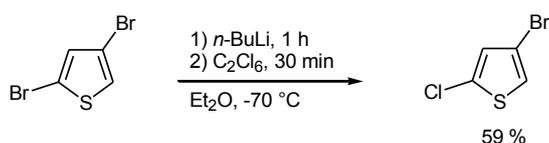
**Schema 3.34:** Chlorierung von Thiophen mit Sulfurylchlorid.

Ein weiteres weit verbreitetes Chlorierungsreagenz besteht in *N*-Chlorsuccinimid, welches für die Chlorierung vieler Thiophenderivate das Reagenz der Wahl darstellt. So lässt sich eine 1:1 Mischung aus zweifach und dreifach chloriertem Thiophen durch Reaktion von Thiophen mit NCS in Essigsäure erhalten, welche durch Destillation auftrennbar ist (Schema 3.35).<sup>176</sup>



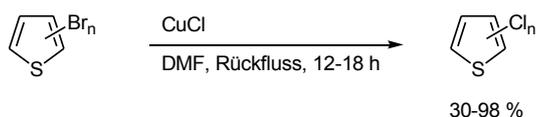
**Schema 3.35:** Chlorierung von Thiophen durch Reaktion mit NCS.

Falls eine direkte Chlorierung von bestimmten Thiophenderivaten nicht erfolgreich ist, besteht die Möglichkeit zunächst Lithiumthiophen durch Reaktion von Thiophen mit *n*-BuLi zu generieren, welches anschließend mit Hexachlorethan umgesetzt werden kann (Schema 3.36).<sup>177</sup> Alternativen für die Verwendung von Hexachlorethan bestehen in Chlorgas<sup>178</sup> oder Trichloracetonitril.<sup>179</sup>



**Schema 3.36:** Chlorierung von 2,4-Dibromthiophen durch Brom-Lithium-Austausch und anschließende Reaktion mit Hexachlorethan.

Neben dieser Methode besteht ein weiterer Weg zur Synthese von Chlorthiophenen in der Reaktion der leichter zugänglichen Bromthiophene mit Kupfer(I)chlorid in DMF (Schema 3.37). Durch diese Methodik lässt sich eine ganze Bandbreite an Bromthiophenen und Polybromthiophenen in die entsprechenden Chlorthiophene überführen<sup>180</sup> und für die Synthese von 3-Chlorthiophen und 2,4-Dichlorthiophen stellt diese Methode den elegantesten Zugang dar.

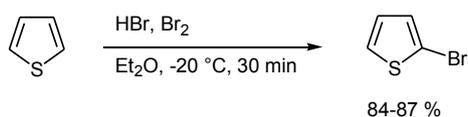


**Schema 3.37:** Synthese von Chlorthiophenen aus Bromthiophenen.

Eine weitere Strategie zur Synthese von z. B. 3-Chlorthiophen besteht in der Isomerisierung eines bereits chlorierten Systems. So lässt sich 2-Chlorthiophen bei 350 °C und Atmosphärendruck auf Zeolithen des Pentasiltyps zu 3-Chlorthiophen isomerisieren.<sup>181</sup>

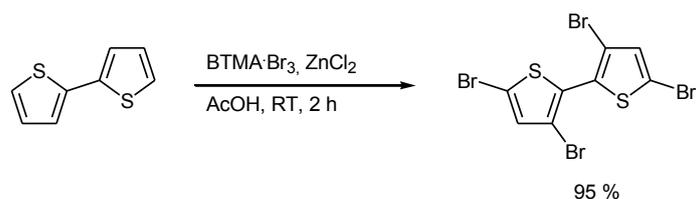
Von allen Halogenen lassen sich Halogenierungen mit der elementaren Verbindung am besten mit Brom realisieren, was einerseits am vorteilhaften Aggregatzustand liegt und andererseits an der hohen Reaktivität von Brom. In Abhängigkeit von der Stöchiometrie und den gewählten Bedingungen lassen sich 2-Brom-, 2,5-Dibrom-, 2,3,5-Tribrom-<sup>182</sup> oder Tetrabromthiophen<sup>183</sup> erhalten. Als Lösemittel für Bromierungen von Thiophen werden meist Chloroform oder Essigsäure verwendet. Neben der Bromierung mit elementarem Brom

wurden auch anderen Methoden entwickelt, bei denen Brom erst *in situ* freigesetzt wird. Bei einer dieser Möglichkeiten wird 2-Bromthiophen höchst selektiv durch Reaktion von Thiophen mit einer Mischung aus 48 %iger Bromwasserstoffsäure und Brom in Diethylether erhalten (Schema 3.38). Der Grund für die ungewöhnlich große Selektivität besteht in der Bildung von  $\text{HBr}_3$  aus Brom und Bromwasserstoffsäure. Im Vergleich zu Brom handelt es sich bei  $\text{HBr}_3$  um ein sehr mildes Bromierungsreagenz, bei welchem die zweite Bromierung verlangsamt ist.<sup>184</sup>



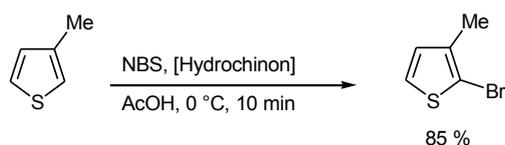
**Schema 3.38:** Bromierung von Thiophen mit einer Mischung aus Brom und Bromwasserstoffsäure.

Anstelle von elementarem Brom ist auch der Einsatz von Benzyltrimethylammoniumtribromid ( $\text{BTMA}\cdot\text{Br}_3$ ) in Anwesenheit von Zinkchlorid als Bromierungsreagenz möglich, womit bislang erfolgreich 2,5-Dibrom- und Tetrabromthiophen hergestellt wurden. Mit der gleichen Methode wurden außerdem Methyl-thiophene oder Bithiophene bromiert (Schema 3.39).<sup>185</sup>



**Schema 3.39:** Bromierung von Bithiophen mit Benzyltrimethylammoniumtribromid.

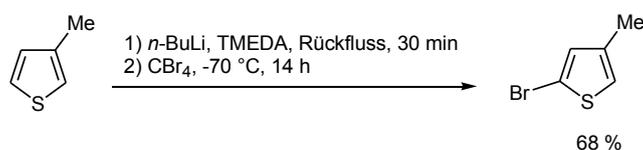
Ein weiterer zuverlässiger Zugang zu bromierten Thiophenen besteht in der Reaktion mit *N*-Bromsuccinimid, welche am besten in einer Mischung aus Essigsäure mit Chloroform oder Tetrachlorkohlenstoff durchgeführt wird. Der größte Vorteil von Bromierungen mit NBS besteht in der Verhinderung von *trans*-Halogenierung von Iodthiophenen.<sup>186</sup> Bei der Bromierung von Alkylthiophenen gilt es zu beachten, dass radikalische Substitutionen in der Seitenkette auftreten können. Zur Vermeidung dieser unerwünschten Nebenreaktion hat sich die Zugabe geringer Mengen Hydrochinon als hilfreich erwiesen (Schema 3.40).<sup>187</sup>



**Schema 3.40:** Bromierung von 3-Methylthiophen mit NBS.

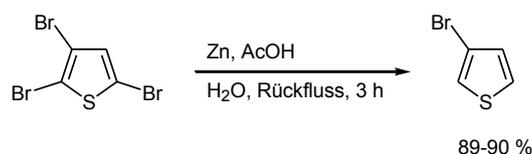
Bestimmte Thiophenderivate, deren Bromierung auf anderem Weg nicht möglich ist, lassen sich durch Lithiierung und anschließende Abfangreaktion mit elementarem Brom oder

Tetrabromkohlenstoff bromieren. Ein Beispiel für diese Strategie besteht in der Bromierung von 3-Methylthiophen (Schema 3.41).<sup>188</sup>



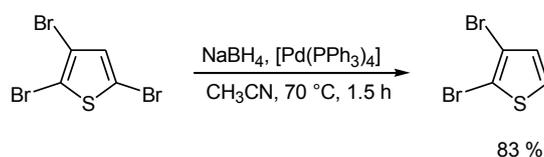
**Schema 3.41:** Bromierung von 3-Methylthiophen durch Reaktion mit *n*-BuLi und Tetrabromkohlenstoff.

Eine weitere Variante bromierte Thiophene zu erhalten, besteht in einer Folge aus Bromierung mit Brom, was 2,3,5-Tribromthiophen liefert und anschließender selektiver Debromierung. Mit unterschiedlichen Reaktionsbedingungen lassen sich auf diese Weise verschiedene Bromthiophene selektiv erhalten. Bei der ersten Möglichkeit wird 2,3,5-Tribromthiophen mit Zinkstaub und Essigsäure in Wasser umgesetzt, was 3-Bromthiophen zuverlässig in sehr guten Ausbeuten liefert (Schema 3.42).<sup>189</sup>



**Schema 3.42:** Synthese von 3-Bromthiophen durch Debromierung von 2,3,5-Tribromthiophen mit Zink und Essigsäure.

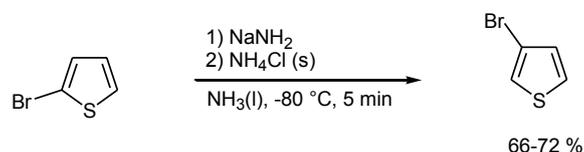
Durch Palladium-katalysierte Reaktion mit Natriumborhydrid lässt sich 2,3,5-Tribromthiophen unter Erhalt von 2,3-Dibromthiophen debromieren (Schema 3.43).<sup>190</sup> Mit der gleichen Reaktion lassen sich darüber hinaus viele andere, ungewöhnlich substituierte Brom- und Polybromthiophene herstellen.



**Schema 3.43:** Synthese von 2,3-Dibromthiophen durch Palladium-katalysierte Debromierung von 2,3,5-Tribromthiophen mit Natriumborhydrid.

Zusätzlich lässt sich Tetrabromthiophen auch elektrochemisch reduzieren. Dies kann in einer Mischung aus Dichlormethan und Methanol mit Cadmiumchlorid erfolgen. Nach 5 h bei 35 °C und einer Spannung von 13.5-11.5 V mit 83 mA/cm<sup>2</sup> lässt sich nach wässriger Aufarbeitung 3,4-Dibromthiophen in einer Ausbeute von 89 % erhalten.<sup>191</sup>

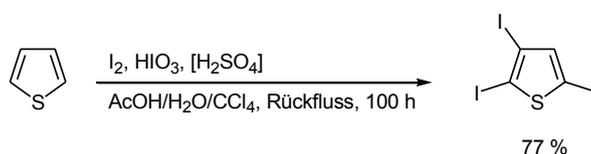
Zusätzlich zu den bislang vorgestellten Methoden lassen sich Bromthiophene durch Isomerisierung ineinander überführen. So lässt sich 2-Bromthiophen mit Natriumamid in flüssigem Ammoniak in isomeres 3-Bromthiophen überführen (Schema 3.44).<sup>192</sup>



**Schema 3.44:** Synthese von 3-Bromthiophen durch Isomerisierung.

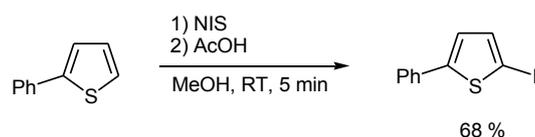
Die Iodierung von Thiophenen lässt sich nur schlecht auf direktem Weg bewerkstelligen, da sie ein reversibler Prozess ist und die als Nebenprodukt gebildete Iodwasserstoffsäure einerseits eine Polymerisation von Thiophenen bewirkt und andererseits Thiophenringe unter Abspaltung von Schwefelwasserstoff öffnen kann. Aus diesem Grund wird bei der klassischen Iodierung Quecksilberoxid hinzugefügt, welches mit der Iodwasserstoffsäure unter Ausbildung eines Niederschlags an Quecksilberiodid reagiert. Mit dieser Methode lässt sich 2-Iodthiophen in einer Ausbeute von bis zu 75 % synthetisieren.<sup>193</sup> Das Problem des unverhältnismäßig großen Verbrauchs an Iod wurde später durch den Zusatz von Oxidationsmitteln wie Salpetersäure gelöst, welche das entstehende Iodid zurück zu Iod oxidieren.<sup>194</sup>

Alternativ zu Salpetersäure kann auch Iodsäure zur Oxidation des entstandenen Iodids verwendet werden. Der Vorteil liegt in der Entstehung von Wasser als einzigem Nebenprodukt. Durch Zugabe geringer Mengen an Schwefelsäure lässt sich die Umsetzung katalysieren. Mit dieser Methode lassen sich 2-Iod-, 2,5-Diiod-, 2,3,5-Triiod- (Schema 3.45)<sup>195</sup> und Tetraiodthiophen erfolgreich in guten Ausbeuten synthetisieren. Zusätzlich lassen sich Alkylthiophene auf diese Art iodieren. Anstelle von Iodsäure kann auch Periodsäure als Oxidationsmittel eingesetzt werden, welches noch effektiver aber leider teurer ist.<sup>180</sup>



**Schema 3.45:** Synthese von 2,3,5-Triiodthiophen durch Reaktion von Thiophen mit Iod, Iodsäure und katalytischen Mengen an Schwefelsäure.

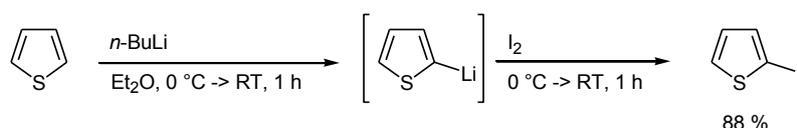
Eine weitere Methode zur Iodierung von Thiophenen besteht in der Verwendung von *N*-Iodsuccinimid als Iodquelle, mit welchem sich beispielweise 2-Phenylthiophen in 5-Position selektiv iodieren lässt (Schema 3.46).<sup>196</sup>



**Schema 3.46:** Iodierung von 2-Phenylthiophen mit NIS.

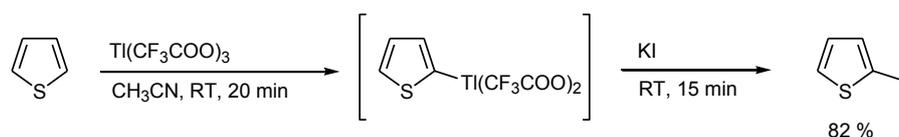
Ein alternativer Zugang zu iodierten Thiophenen besteht in der Reaktion von metallierten Thiophenen mit Iod oder Iodiden. Eine Variante stellt die Reaktion von Thienylquecksilber mit Iod oder Kaliumtriiodid dar. Quecksilberhaltige Thiophene lassen sich leicht durch Reaktion von unsubstituiertem Thiophen mit Quecksilberchlorid oder -acetat erhalten. Da Thienylquecksilberchloride eher schlecht löslich sind, eignen sie sich gut zur Synthese von Monoiodthiophenen. Thienylquecksilberacetate sind hingegen in organischen Lösemitteln sehr gut löslich, so dass sich durch Reaktion von Thiophen mit Quecksilberacetat sogar Thienyltetraquecksilberacetate herstellen lassen, die eine vierfache Iodierung erlauben.<sup>197</sup>

Alternativ zu quecksilberhaltigen Versuchsvorschriften gibt es solche auf Basis von Lithiumthiophenen, welche den Vorteil haben weniger toxisch zu sein und eine hohe Regioselektivität zu erlauben. So lässt sich Thiophen selektiv von *n*-BuLi in  $\alpha$ -Position lithieren und anschließend mit Iod zu 2-Iodthiophen umsetzen (Schema 3.47).<sup>198</sup>



**Schema 3.47:** Synthese von 2-Iodthiophen durch Reaktion von Thiophen mit *n*-BuLi und elementarem Iod.

Ein weiterer metallorganischer Weg zu Iodthiophenen besteht in der erst in jüngerer Vergangenheit entwickelten Reaktion von Thienylthallium mit Kaliumiodid. Thiophene lassen sich selektiv in  $\alpha$ -Position von Thallium(III)trifluoracetat thallieren und anschließend mit Kaliumiodid zu Iodthiophenen umsetzen (Schema 3.48).<sup>199</sup>



**Schema 3.48:** Synthese von 2-Iodthiophen durch Reaktion von Thiophen mit Thallium(III)trifluoracetat und Kaliumiodid.

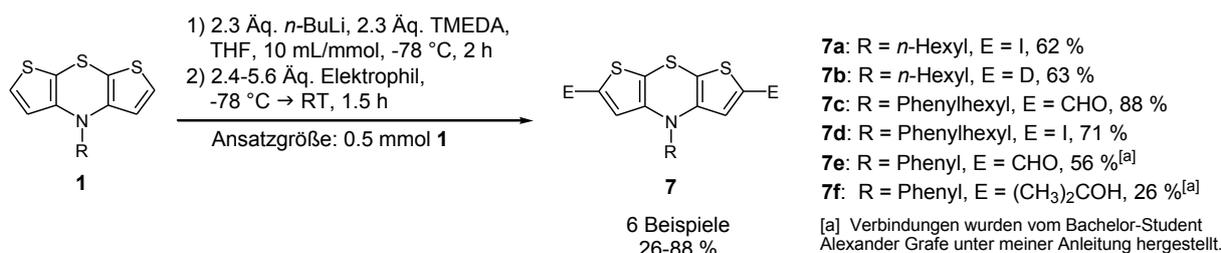
Darüber hinaus lassen sich Iodthiophene genau wie Bromthiophene durch Umlagerung in isomere Iodthiophene umwandeln<sup>200</sup> oder durch partielle Reduktion von Polyiodthiophenen in Monoiodthiophene überführen.<sup>201</sup>

### 3.4.2 Synthese 2(,6)-(di)funktionalisierter Dithienothiazine

Nach der Etablierung eines verlässlichen Zugangs zur nahezu unerforschten Stoffklasse der Dithienothiazine drängte sich als nachfolgender Schritt die Suche nach Funktionalisierungsmöglichkeiten dieser neuartigen Strukturen auf, denn erst Funktionalisierung öffnet die Tür zu Folgechemie. Da Halogenide wichtige *Building Blocks* darstellen, mit denen z. B. Kreuzkupplungsreaktionen möglich sind, wurde zunächst versucht *N*-Hexyldithienothiazin (**1r**) zweifach zu bromieren.

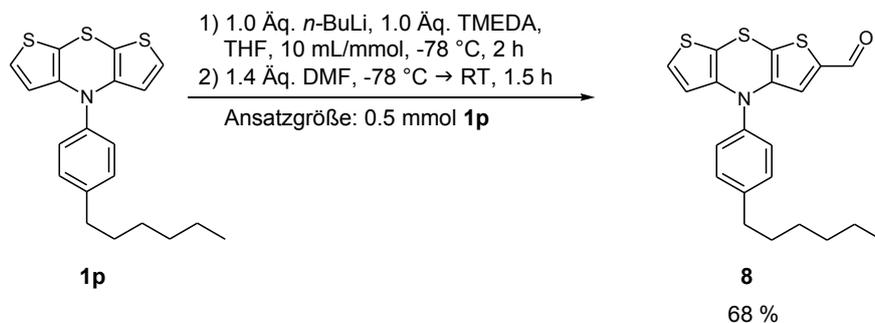
Zur Erreichung dieses Ziels wurden verschiedene Reaktionswege ausprobiert. Zunächst wurde NBS als Bromquelle verwendet und die Reaktion in Chloroform/Eisessig 1:1 durchgeführt, aber bei Raumtemperatur konnte nur eine Mischung von sehr vielen verschiedenen Produkten erhalten werden. Auch durch eine Erniedrigung der Reaktionstemperatur auf  $-20\text{ °C}$  ließ sich die Reaktivität nicht vermindern, so dass immer noch eine Vielzahl verschiedener Produkte erhalten wurde. Daher wurde nun Brom als Bromierungsreagenz getestet, aber weder in Eisessig noch in Dichlormethan oder Chloroform war bei Raumtemperatur ein Umsatz zu beobachten. Ein Bromierungsversuch mit Brom in Tetrachlorkohlenstoff bei  $60\text{ °C}$ <sup>202</sup> führte zu einer polymerartigen Substanz, welche nicht näher charakterisiert wurde. In einem letzten Versuch wurde *N*-Hexyldithienothiazin mit *n*-BuLi deprotoniert und anschließend wurde versucht die entstandene Dilithiospezies mit Brom als Elektrophil umzusetzen, aber auch dieser Versuch war nicht von Erfolg gekrönt.

Aufgrund der vielen fehlgeschlagenen Versuche wurde das Ziel ein Dibromid zu synthetisieren durch das Ziel ein Diiodid herzustellen ersetzt. In Analogie zum letzten Bromierungsversuch wurde *N*-Hexyldithienothiazin in THF bei einer Temperatur von  $-78\text{ °C}$  selektiv in  $\alpha$ -Position von *n*-BuLi deprotoniert. Die Zugabe der Reagentien erfolgte in inverser Form,<sup>203</sup> damit im THF eventuell vorhandenes Wasser entfernt wurde. Zur Desaggregation des in Hexameren vorliegenden *n*-BuLi und der damit verbundenen Steigerung der Reaktivität kam TMEDA zum Einsatz. Nach der Deprotonierung wurde Iod als Elektrophil hinzugefügt, was zu einer Diiodierung des Dithienothiazins in guter Ausbeute führte. Mit dieser Methode zur Difunktionalisierung in der Hand konnten neben Iod auch Deuterium, DMF und Aceton erfolgreich als Elektrophil verwendet werden. Zusätzlich wurde gezeigt, dass eine Variation des Substituenten am Stickstoff möglich ist (Schema 3.49). Die Ausbeute der Difunktionalisierung lag meist in einem guten bis sehr guten Bereich, wovon die Verwendung von Aceton als Elektrophil eine Ausnahme darstellt.



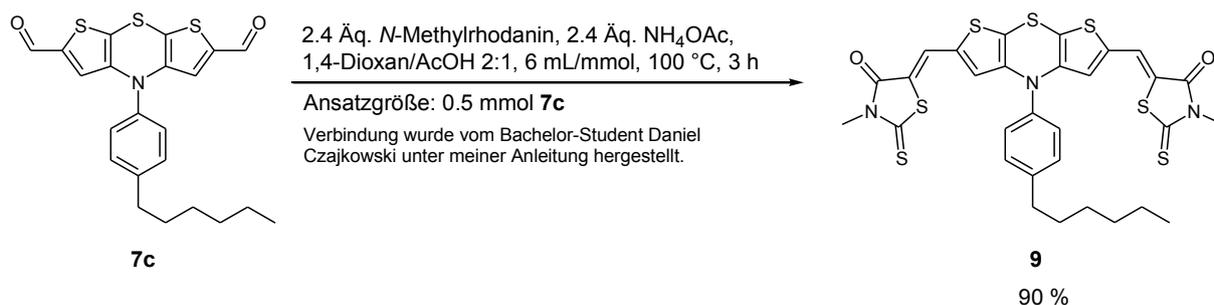
**Schema 3.49:** Synthese von 2,6-difunktionalisierten Dithienothiazinen **7**.

Mit einem analogen Synthesekonzept konnte neben den symmetrisch substituierten Dithienothiazinen **7** auch ein unsymmetrisch substituiertes Dithienothiazin (**8**) in guter Ausbeute erhalten werden. Als einzige Anpassung musste lediglich die verwendete Menge an *n*-BuLi und TMEDA auf ein Äquivalent und die Menge an Elektrophil DMF auf 1.4 Äquivalente reduziert werden (Schema 3.50). Bei dieser Reaktion ist die genaue Einhaltung der Stöchiometrie von größter Bedeutung für den Erfolg der Reaktion.



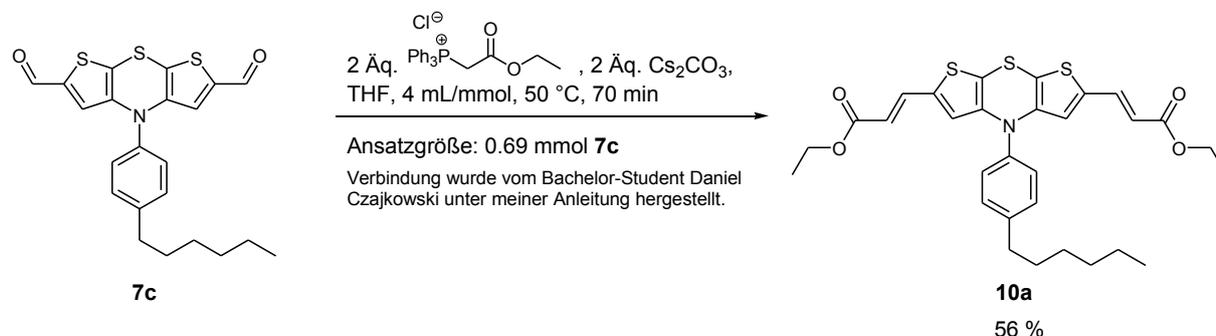
**Schema 3.50:** Synthese von 4-(4-Hexylphenyl)-4H-dithieno[2,3-b:3',2'-e][1,4]thiazin-2-carbaldehyd (**8**).

Zur Demonstration der synthetischen Bedeutung von Verbindungen mit Aldehydfunktionalität konnte Verbindung **7c** sowohl in einer *Knoevenagel*-Kondensation als auch in einer *Wittig*-Reaktion erfolgreich weiter umgesetzt werden. Die *Knoevenagel*-Kondensation erfolgte durch Reaktion des Dialdehyds **7c** mit *N*-Methylrhodanin als CH-acider Verbindung. In einem Lösemittelgemisch aus Dioxan und Essigsäure 2:1 konnte unter Verwendung von Ammoniumacetat als Base die Akzeptor-Donor-Akzeptor-Triade **9** in einer sehr guten Ausbeute von 90 % erhalten werden (Schema 3.51).



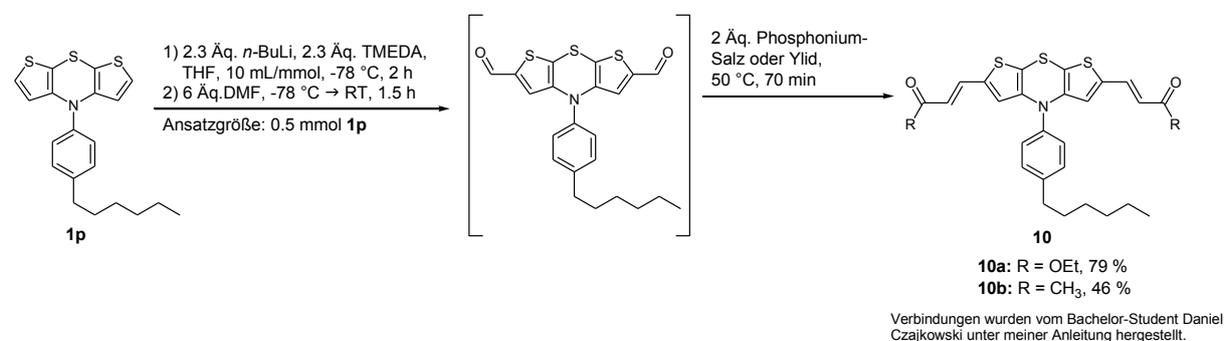
**Schema 3.51:** Synthese der Akzeptor-Donor-Akzeptor-Triade **9**.

Außer in einer *Knoevenagel*-Kondensation konnte der Dialdehyd **7c** auch erfolgreich in einer *Wittig*-Reaktion eingesetzt werden, welche mit (2-Ethoxy-2-oxoethyl)triphenylphosphoniumchlorid als Phosphoniumsalz und Caesiumcarbonat als Base in THF bei 50 °C erfolgte. Nach 70 min konnte das Produkt in einer moderaten Ausbeute von 56 % erhalten werden (Schema 3.52).



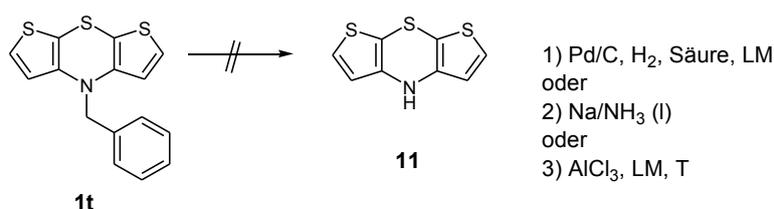
**Schema 3.52:** Synthese von Verbindung **10a** und ihre Ausbeute.

Zusätzlich konnte gezeigt werden, dass sich Formylierung und *Wittig*-Reaktion in einer Ein-Topf-Reaktion miteinander verbinden lassen, wodurch Verbindung **10a** direkt ausgehend von Verbindung **1p** zugänglich war (Schema 3.53). Aufgrund der Reaktionsbedingungen im ersten Schritt konnte bei der *Wittig*-Reaktion auf Zugabe einer Base zur Deprotonierung des Phosphoniumsalzes verzichtet werden.



**Schema 3.53:** Synthese von Verbindungen **10a** und **10b** in einer Ein-Topf-Reaktion.

Die Idee für eine weitere Funktionalisierungsmöglichkeit bestand in der Entschützung von Verbindung **1t**, was zur unsubstituierten Verbindung **11** führen sollte. Zur Realisierung dieses Vorhabens wurden verschiedene Entschützungsvarianten ausprobiert, von denen keine zum gewünschten Ziel führte (Schema 3.54).

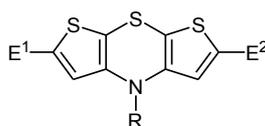


**Schema 3.54:** Versuche zur Entschützung von *N*-Benzyl-dithienothiazin.

Als erstes wurde versucht die Benzyl-Schutzgruppe durch Hydrierung abzuspalten, wobei verschiedene Bedingungen ausprobiert wurden. Bei allen Hydrierversuchen wurden Toluol als Lösemittel und Palladium auf Kohle als Katalysator verwendet und die Reaktion wurde bei Raumtemperatur durchgeführt. Variiert wurden die Menge an Katalysator und Säure, die Art der Säure und die Durchführungsart. Als Säure kamen Essigsäure, Ameisensäure und Trifluoressigsäure zum Einsatz oder die Reaktion wurde ohne Zugabe von Säure durchgeführt. Bei diesen Experimenten wurde das Edukt nicht umgesetzt, sondern konnte zurückgewonnen werden. Lediglich bei Verwendung von Trifluoressigsäure konnte mittels Massenspektrometrie die Hydrierung einer Doppelbindung nachgewiesen werden. Zusätzlich wurde versucht die Benzylgruppe unter *Birch*-Bedingungen abzuspalten,<sup>204</sup> aber auch bei -78 °C in flüssigem Ammoniak war eine Abspaltung der Benzylgruppe mit Natrium nicht möglich. Als letztes wurde die *Lewis*-Säure Aluminiumchlorid in Toluol bei verschiedenen Temperaturen verwendet,<sup>205</sup> aber auch diese Route führte nicht zu einer Abspaltung der Benzylgruppe. Aufgrund des ausbleibenden Erfolgs vieler üblicher Methoden wurden die Entschützungsversuche danach eingestellt.

### 3.4.3 Struktur 2,(6)-(di)funktionalisierter Dithienothiazine

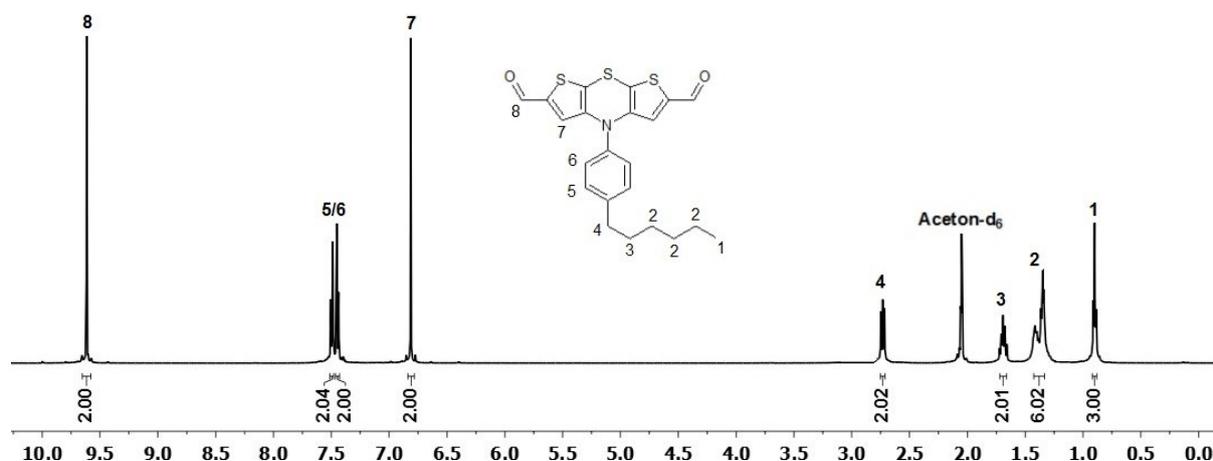
Die Struktur sämtlicher Verbindungen wurde mittels NMR- und IR-Spektroskopie sowie durch Massenspektrometrie und Elementaranalyse oder hochaufgelöste Massenspektrometrie bestätigt. In ihren NMR-Spektren weisen alle Verbindungen ähnliche Signale auf, da ihnen das Grundgerüst des substituierten Dithienothiazins gemeinsam ist (Abb. 3.39).



**Abb. 3.39:** Grundgerüst des substituierten Diethienothiazins.

Im Fall identischer Substituenten E<sup>1</sup> und E<sup>2</sup> weisen die difunktionalisierten Dithienothiazine eine Spiegelebene auf, die senkrecht zur Papierebene durch das Schwefel- und

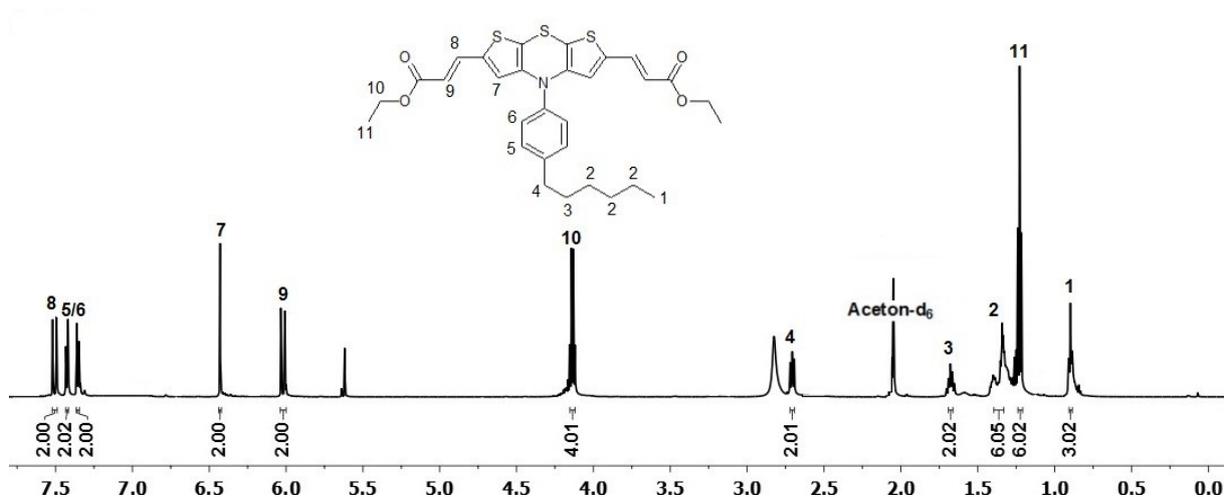
Stickstoffatom des Thiazinrings verläuft. Aus diesem Grund reduzieren sich die erwarteten Signale in den NMR-Spektren auf die Hälfte. Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum sieht man die Resonanzen der chemisch äquivalenten Protonen des Grundgerüsts als ein Singulett. Weitere Signale im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum lassen sich auf Resonanzen der Protonen des Substituenten am Stickstoff oder am Thiophenring zurückführen. Als Beispiel für ein solches  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ist das Spektrum von Verbindung **7c** abgebildet (Abb. 3.40). Neben dem Singulett bei einer chemischen Verschiebung von  $\delta$  6.81, welches von den Resonanzen der Protonen des Dithienothiazin-Grundgerüsts stammt, lässt sich ein Singulett bei einer chemischen Verschiebung von  $\delta$  9.62 mit einem Integral von zwei erkennen. Dieses Signal lässt sich aufgrund seiner Multiplizität und der großen Tieffeldverschiebung den Protonen der Aldehydgruppen zuordnen. Zusätzlich zu den beiden bereits diskutierten Signalen lassen sich im aromatischen Bereich des Spektrums zwei Multipletts mit Integralen von jeweils zwei Protonen erkennen, die von den Resonanzen der Phenylprotonen des Phenylhexylsubstituenten stammen. Im aliphatischen Bereich des Spektrums erscheinen vier Signale, welche charakteristisch für die Resonanzen der Protonen der Hexylkette sind und entsprechende Aufspaltungsmuster besitzen.



**Abb. 3.40:**  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Verbindung **7c** ( $\text{Aceton-d}_6$ , 500 MHz, RT).

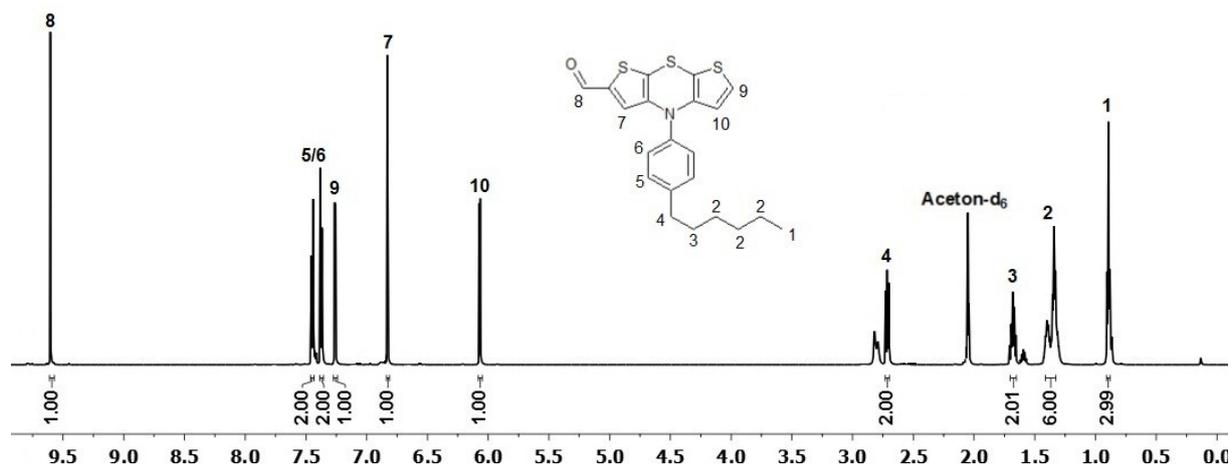
Auch im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Verbindung **10a** (Abb. 3.41) lassen sich die charakteristischen Signale des Hexylphenylsubstituenten und das Singulett der  $\beta$ -ständigen Protonen der Thiophenringe finden. Darüber hinaus lassen sich im aliphatischen Bereich des NMR-Spektrums ein Triplett mit einer Intensität von sechs Protonen und ein Quartett mit einer Intensität von vier Protonen ausmachen, welche von den Protonen der Ethoxygruppen verursacht werden. Abgesehen von den gerade diskutierten Signalen zeigen sich im aromatischen Bereich des Spektrums bei  $\delta$  6.02 und 7.51 zwei Dubletts mit Integralen von jeweils zwei, welche von den Protonen der olefinischen Doppelbindungen stammen. Ihre

großen Kopplungskonstanten von  ${}^3J = 15.7$  Hz zeigen, dass die Doppelbindungen *E*-konfiguriert sind.



**Abb. 3.41:**  ${}^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von Verbindung **10a** (Aceton- $\text{d}_6$ , 600 MHz, RT).

Neben einer Vielzahl an symmetrisch funktionalisierten Verbindungen wurde auch die unsymmetrisch funktionalisierte Verbindung **8** synthetisiert, bei welcher die beiden Reste  $E^1$  und  $E^2$  (Abb. 3.39) ungleich sind. Dies hat zur Folge, dass Verbindung **8** keine Spiegelebene besitzt, weshalb sich der Signalsatz nicht halbiert. In der folgenden Abbildung (Abb. 3.42) kann man die Folgen für das  ${}^1\text{H}$ -NMR-Spektrum nachvollziehen. Während die Signale des Hexylphenylsubstituenten im Vergleich mit dem symmetrisch substituierten Dithienothiazin **7c** gleich bleiben, verändert sich die Intensität und die Anzahl der Signale des Dithienothiazin-Grundgerüsts. Die Resonanzen der Protonen H7 und H8 erzeugen immer noch jeweils ein Singulett bei chemischen Verschiebungen von  $\delta$  6.83 und 9.60, aber die Intensität der Signale beträgt im Gegensatz zum  ${}^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von Verbindung **7c** nur jeweils ein Proton. Das weiter tieffeldverschobene Signal lässt sich eindeutig dem Proton H8 der Aldehydgruppe zuordnen. Zusätzlich zu diesen Signalen gibt es zwei Dubletts bei  $\delta$  6.07 und 7.26, welche von den Resonanzen der Protonen H9 und H10 stammen und jeweils eine Intensität von einem Proton besitzen.



**Abb. 3.42:**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von Verbindung **8** (Aceton- $\text{d}_6$ , 600 MHz, RT).

Auch in ihren  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren verursachen 2,6-di- und 2-funktionalisierte Dithienothiazine charakteristische Signale. Aufgrund der etwas komplizierteren Form wird an dieser Stelle das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum der unsymmetrisch substituierten Verbindung **8** diskutiert (Abb. 3.43). Im aliphatischen Bereich des  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrums lassen sich sechs Signale erkennen, von denen ein Signal unter dem Lösemittelsignal liegt, was sich im DEPT-Spektrum feststellen lässt. Diese sechs Signale lassen sich den Kohlenstoffkernen der Hexylkette zuordnen. Im aromatischen Bereich des Spektrums lassen sich 13 Signale ausmachen, welche sich mithilfe des  $^{13}\text{C}$ -DEPT-Spektrums in Signale quartärer und tertiärer Kohlenstoffkerne unterteilen lassen. Die Signale der Kohlenstoffkerne C1 und C2 lassen sich anhand ihrer großen Intensität einfach von den übrigen Signalen unterscheiden. Ebenso ist eine Zuordnung des Kohlenstoffkerns C4 aufgrund seiner großen Tieffeldverschiebung problemlos möglich. Die drei übrig bleibenden Signale tertiärer Kohlenstoffkerne lassen sich durch Vergleich mit dem  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von Verbindung **7c** ebenfalls zuordnen. Auf diese Weise lässt sich feststellen, dass das Signal bei einer chemischen Verschiebung von  $\delta$  126.9 von Kohlenstoffkern C3 verursacht wird. Abgesehen von den Signalen tertiärer Kohlenstoffkerne lassen sich die Signale der quartären Kohlenstoffkerne C5 und C6 als solche identifizieren. Bei den übrigen fünf Signalen quartärer Kohlenstoffkerne ist eine genaue Zuordnung nicht möglich, aber die Anzahl der Signale stimmt mit der Anzahl der verbleibenden quartären Kohlenstoffkerne überein, so dass das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum die Struktur eindeutig belegt.

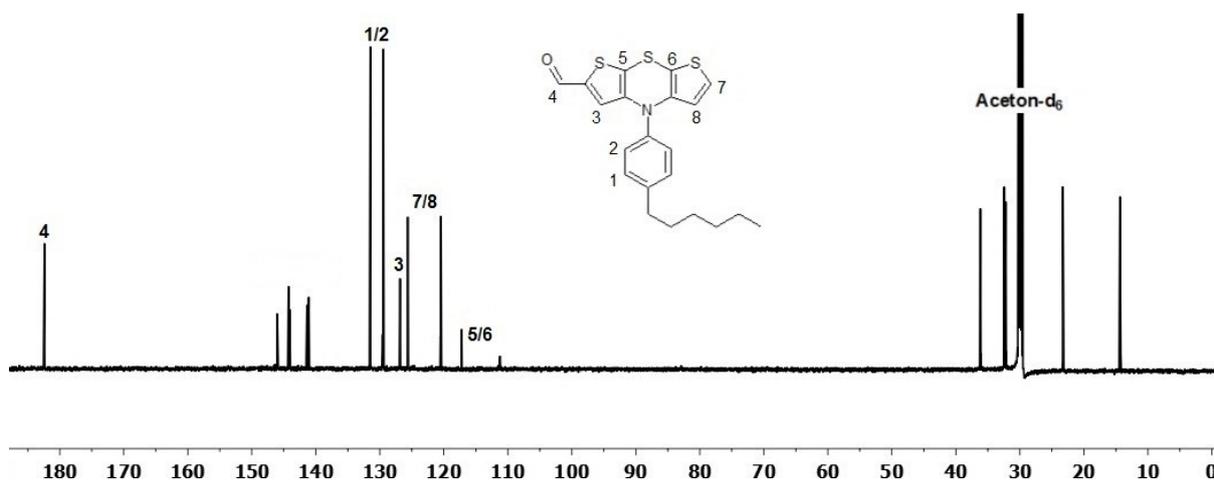


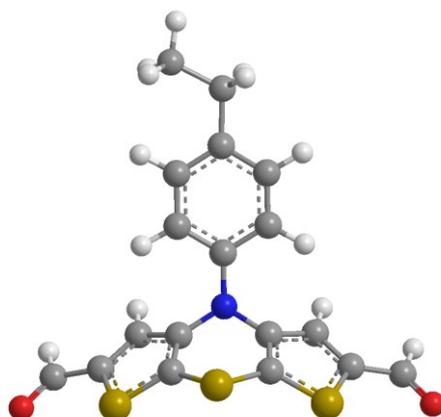
Abb. 3.43:  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von Verbindung **8** (Aceton- $\text{d}_6$ , 150 MHz, RT).

Die Massenspektren belegen durch die Anwesenheit des jeweiligen Molpeaks und das zu Schwefel gehörende Isotopenmuster die zugehörigen Strukturen, wobei die Aufnahme der Massenspektren in einigen Fällen mittels EI-Massenspektrometrie erfolgte und in anderen Fällen aufgrund der hohen Molmasse mittels MALDI-Massenspektrometrie. In den MALDI-Massenspektren lässt sich neben dem Molpeak ausnahmslos ein weiterer charakteristischer Peak bei  $[M+17]$  finden. In den EI-Massenspektren gibt es neben dem Molpeak ein Fragment mit einer Massenzahl von  $m/z = 210$ , welches sich dem Grundkörper  $[\text{C}_8\text{H}_4\text{N}^{32}\text{S}_3]^+$  zuordnen lässt.

Bei der Untersuchung der Substanzen mittels IR-Spektroskopie zeigten sich, wie bereits in Kapitel 3.3.3 diskutiert, die für das Dithienothiazin charakteristischen Schwingungsbanden. Neben diesen Banden erzeugten die in 2- und 6-Position des Dithienothiazins eingeführten Substituenten typische Banden.<sup>157</sup> So lässt sich in den IR-Spektren von Verbindungen **7c**, **7e** und **8** eine sehr intensive Bande bei 1655, 1639 bzw. 1659  $\text{cm}^{-1}$  finden, welche von den Carbonyl-Valenzschwingungen der heteroaromatischen Aldehyde verursacht wird. In den IR-Spektren von Verbindungen **10a** und **10b** lassen sich bei 1614 und 1584  $\text{cm}^{-1}$  ebenfalls intensitätsstarke Banden finden, welche von den Carbonylschwingungen des Esters bzw. des Ketons stammen. Abgesehen von diesen Banden lassen sich bei Verbindungen **10a** und **10b** charakteristische Schwingungsbanden bei 962 und 961  $\text{cm}^{-1}$  erkennen, welche auf *trans*-konfigurierte olefinische Doppelbindungen hindeuten. Bei Verbindung **7d** deutet die Schwingungsbande bei 1040  $\text{cm}^{-1}$  auf die Anwesenheit von aromatischen Cl-Bindungen hin, während die breite Schwingungsbande bei 3100  $\text{cm}^{-1}$  im IR-Spektrum von Verbindung **7f** einen Hinweis auf Hydroxygruppen liefert.

Da keine Verbindung kristallin war, sondern alle Verbindungen entweder Öle oder amorphe Feststoffe waren, konnte mit keiner dieser Verbindungen eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt werden. Um trotzdem einen Eindruck von diesen Strukturen gewinnen zu

können, wurde die Geometrie von Verbindung **7c** durch quantenchemische Rechnungen auf DFT-Level mit dem Programm Gaussian03<sup>1</sup> mit dem B3LYP-Funktional<sup>2</sup> und 6-311G\*<sup>3</sup> als Basissatz optimiert (Abb. 3.44). Zur Minimierung der Anzahl benötigter Basisfunktionen wurde für alle Berechnungen die Hexylkette zu einer Ethylkette trunkiert. Dabei ergab sich, dass das Molekül erwartungsgemäß ebenfalls eine entlang der SN-Achse des Thiazinrings gefaltete Struktur besitzt, wobei die Größe des Faltwinkels  $\theta = 140.2^\circ$  beträgt. Bei einem Vergleich dieses Faltwinkels mit den Werten für die *N*-substituierten Dithienothiazine aus Kapitel 3.3.3 zeigt sich, dass eine Substitution des Dithienothiazin-Grundgerüsts keinen Einfluss auf die Größe des Faltwinkels besitzt. Dies gilt ebenso für den Ethylphenylsubstituenten der quasi-axial in Bezug auf den Thiazinring gebunden ist, denn auch diese Ergebnisse stehen im Einklang mit den Ergebnissen zur Struktur der *N*-substituierten Dithienothiazine.



**Abb. 3.44:** Geometrieoptimierte Struktur von Verbindung **7c**.

#### 3.4.4 Elektronische Eigenschaften 2,(6)-(di)funktionalisierter Dithienothiazine

Die Untersuchung der elektronischen Eigenschaften der 2,(6)-(di)funktionalisierten Dithienothiazine erfolgte experimentell durch Absorptions- und Fluoreszenzspektroskopie sowie mittels Cyclovoltammetrie.

Da die Verbindungen sehr unterschiedliche Substituenten tragen, unterscheiden sie sich auch in ihren Absorptionseigenschaften relativ stark (Tab. 3.10). Bei einem Vergleich der Absorptionseigenschaften zeigt sich dennoch eine große Übereinstimmung zwischen manchen Verbindungen.

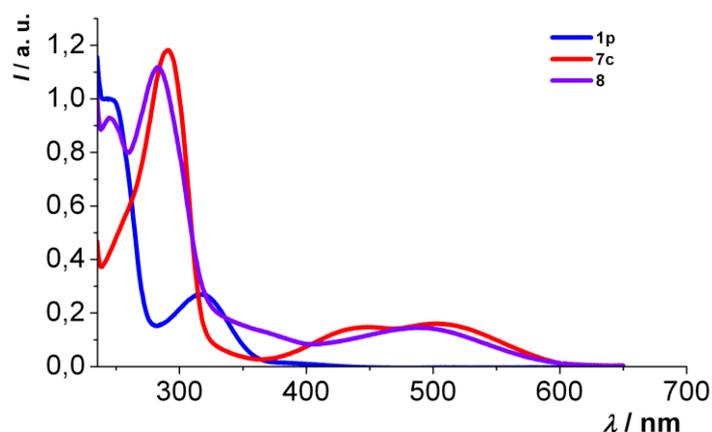
**Tab. 3.10:** Absorptionseigenschaften ausgewählter 2(,6)-(di)funktionalisierter Dithienothiazine und von Verbindung **1p** (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, RT, Maxima mit dem größten Extinktionskoeffizient sind fett markiert).

| Verbindung | Absorption $\lambda_{max}/nm$ | Verbindung | Absorption $\lambda_{max}/nm$      |
|------------|-------------------------------|------------|------------------------------------|
| <b>7c</b>  | <b>291</b> , 448, 502         | <b>9</b>   | 239, 288, 312,<br><b>396</b> , 607 |
| <b>7d</b>  | <b>252</b> , 324              | <b>10a</b> | <b>312</b> , 492                   |
| <b>7e</b>  | <b>298</b> , 426, 492         | <b>10b</b> | <b>323</b> , 501                   |
| <b>8</b>   | 246, <b>283</b> , 487         | <b>1p</b>  | <b>240</b> , 318                   |

Vergleicht man beispielsweise die Absorptionseigenschaften der gelben Verbindungen **7d** und **1p** findet man eine sehr gute Übereinstimmung der Lage der Absorptionsbanden, denn in beiden UV-Spektren zeigt sich eine intensitätsstarke Bande bei einer Wellenlänge von ungefähr 250 nm und eine weitere weniger intensive Bande bei 320 nm. Zusätzlich stimmen auch die Extinktionskoeffizienten der Absorptionsmaxima in etwa überein. Aus dieser Beobachtung lässt sich schließen, dass die Substitution von zwei Wasserstoffatomen gegen Iod am Dithienothiazin-Grundgerüst keinen Einfluss auf die Absorptionseigenschaften hat.

Ein Vergleich der Absorptionseigenschaften der dunkelroten Verbindungen **7c** und **7e** zeigt ebenfalls eine große Übereinstimmung der Lage der Absorptionsbanden sowie der Größe der Extinktionskoeffizienten. Dies entspricht der Erwartungshaltung, da die beiden Verbindungen sich lediglich durch die Anwesenheit einer Hexylkette des am Stickstoffatom des Thiazinrings gebundenen Phenylsubstituenten unterscheiden.

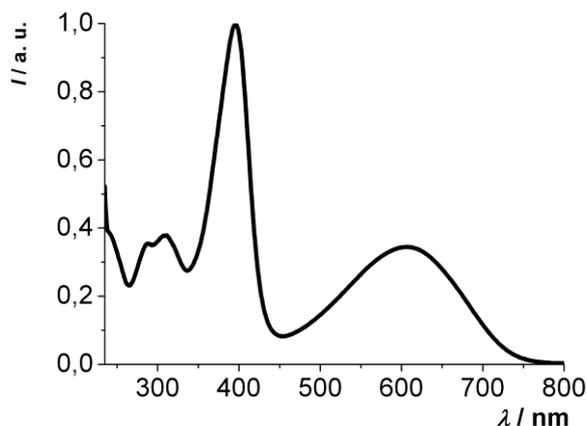
Obwohl Verbindung **8** ebenfalls dunkelrot erscheint, besitzt der Monoaldehyd etwas andere Absorptionseigenschaften als der Dialdehyd **7c**. Durch einen Vergleich der Absorptionseigenschaften von Verbindungen **8**, **7c** und **1p** zeigt sich, dass das UV-Spektrum von Verbindung **8** sowohl Anteile des Spektrums von Verbindung **7c** als auch des Spektrums von Verbindung **1p** besitzt (Abb. 3.45). Die Übereinstimmung der Absorptionseigenschaften mit denen von Verbindung **1p** besteht im Vorhandensein einer Absorptionsbande bei einer Wellenlänge von ungefähr 245 nm. Die Absorptionseigenschaften von Verbindungen **7c** und **8** stimmen hingegen in den Absorptionsbanden bei Wellenlängen von etwa 290 und 490 nm überein. Somit findet die strukturelle Übereinstimmung von Verbindung **8** mit den Verbindungen **7c** und **1p** sich auch in den Absorptionseigenschaften wieder.



**Abb. 3.45:** Normierte Absorptionsspektren von Verbindungen **1p** (blau), **7c** (rot), **8** (violett) ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , RT).

Aufgrund der großen strukturellen Gemeinsamkeiten von Verbindungen **10a** und **10b** entsprechen sich auch ihre Absorptionseigenschaften. Beide Verbindungen besitzen ein intensives Absorptionsmaximum bei einer Wellenlänge von etwa 315 nm und zusätzlich eine intensitätsschwächere Absorptionsbande bei einer Wellenlänge von ungefähr 500 nm. Ein Vergleich dieser Absorptionseigenschaften mit denen von Verbindung **7c** zeigt, dass eine Vergrößerung des  $\pi$ -Systems um eine Doppelbindung das langwelligste Absorptionsmaximum nicht weiter bathochrom verschiebt. Daraus lässt sich schließen, dass die langwelligste Absorptionsbande im UV-Spektrum von Verbindung **7c** nicht durch die Vergrößerung des  $\pi$ -Systems um eine Carbonylgruppe entsteht, sondern dass es sich um eine *Charge-Transfer*-Bande des neu entstandenen *Push-Pull*-Systems handelt.

Die Absorptionseigenschaften der blauen Verbindung **9** unterscheiden sich stark von den anderen Verbindungen. Da das langwelligste Absorptionsmaximum bei einer Wellenlänge von 607 nm liegt, absorbiert die Verbindung fast im gesamten Bereich des sichtbaren Lichtes (Abb. 3.46). Methylrhodanin ist als starker Akzeptor bekannt, so dass die Annahme plausibel erscheint es handele sich bei der langwelligsten Absorptionsbande um eine *Charge-Transfer*-Bande der Akzeptor-Donor-Akzeptor-Triade **9**. Alle sechs Absorptionsmaxima zeichnen sich im Vergleich zu den anderen Verbindungen durch viel größere Extinktionskoeffizienten aus, wodurch sich die intensive Farbe erklären lässt.



**Abb. 3.46:** Normiertes Absorptionsspektrum von Verbindung **9** ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , RT).

Abgesehen von den Absorptionseigenschaften wurden auch die Emissionseigenschaften aller Verbindungen untersucht, wobei erneut keine Fluoreszenz detektiert werden konnte.

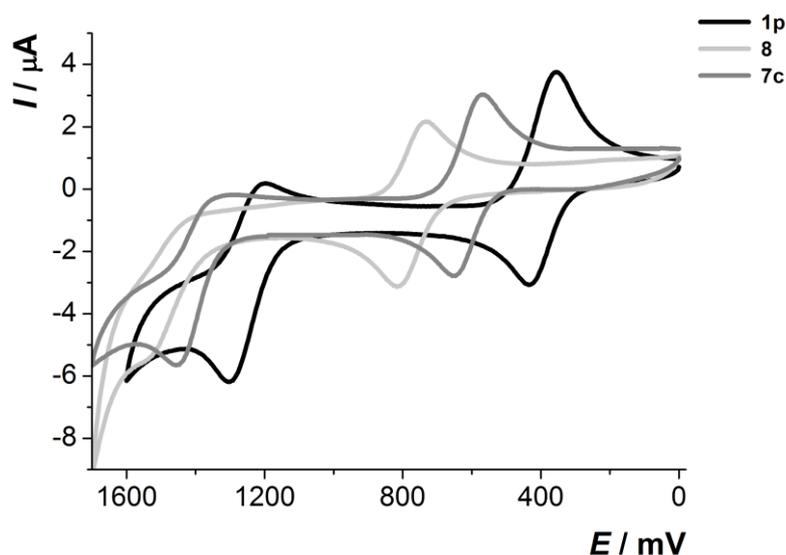
Zur näheren Untersuchung der elektronischen Eigenschaften wurden darüber hinaus cyclovoltammetrische Messungen mit allen Molekülen durchgeführt. Mit Ausnahme von Verbindung **8** zeigen sämtliche Verbindungen zwei Oxidationen mit *Nernstschem* Verhalten (Tab. 3.11). Im Gegensatz dazu lassen sich im Cyclovoltammogramm von Verbindung **8** zwei Oxidationen finden, von denen eine *Nernstsches* Verhalten zeigt, während die zweite Oxidation irreversibel ist.

**Tab. 3.11:** Cyclovoltammetrische Daten von Verbindungen **7b-7e**, **8**, **9**, **10a**, **10b**, **1p** und **1r** ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , RT, 0.1 M  $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{PF}_6]$ , Pt-Arbeits-, Ag/AgCl-Referenz- und Pt-Gegenelektrode), korrigiert gegen Decamethylferrocen als externen Standard mit  $E_0^{0/+1} = -95$  mV.

| Verbindung | $E_{1/2}^{0/+1}/\text{mV}$ | $E_{1/2}^{+1/+2}/\text{mV}$ | $K_{\text{SEM}}$     |
|------------|----------------------------|-----------------------------|----------------------|
| <b>7b</b>  | 306                        | 1209                        | $2.02 \cdot 10^{15}$ |
| <b>7c</b>  | 754                        | 1465                        | $0.11 \cdot 10^{13}$ |
| <b>7d</b>  | 475                        | 1235                        | $0.76 \cdot 10^{13}$ |
| <b>7e</b>  | 736                        | 1451                        | $0.13 \cdot 10^{13}$ |
| <b>8</b>   | 568                        | 1364                        | $3.10 \cdot 10^{13}$ |
| <b>9</b>   | 638                        | irreversibel                | ---                  |
| <b>10a</b> | 513                        | 1254                        | $0.36 \cdot 10^{13}$ |
| <b>10b</b> | 514                        | 1238                        | $0.19 \cdot 10^{13}$ |
| <b>1r</b>  | 305                        | 1224                        | $3.77 \cdot 10^{15}$ |
| <b>1p</b>  | 374                        | 1254                        | $8.23 \cdot 10^{14}$ |

Bei einem Vergleich der Oxidationspotentiale untereinander lassen sich verschiedene Erkenntnisse gewinnen. Die Struktur von Verbindungen **7b** und **1r** unterscheidet sich nur minimal, denn in Verbindung **1r** befinden sich in  $\alpha$ -Position der Thiophenringe im Dithienothiazin-Grundgerüst Wasserstoffatome, während sich in Verbindung **7b** an gleicher Stelle Deuterium befindet. Den Erwartungen entsprechend besitzen beide Verbindungen ähnliche Werte für ihre Oxidationspotentiale.

Bei allen anderen Verbindungen erfolgte die Substitution mit elektronenziehenden Substituenten, was eine anodische Verschiebung der Oxidationspotentiale zur Folge hat. Ein Vergleich der cyclovoltammetrischen Daten von Verbindungen **1p**, **7c** und **8** zeigt, dass die Einführung des ersten Aldehyd-Substituenten eine Erhöhung des ersten Oxidationspotentials um  $\Delta E_{1/2}^{0/+1} = 194$  mV zu Folge hat. Die Einführung des zweiten Aldehyd-Substituenten verursacht eine weitere Erhöhung des ersten Oxidationspotentials um  $\Delta E_{1/2}^{0/+1} = 186$  mV. Dieser Trend wird auch durch die Werte des zweiten Oxidationspotentials bestätigt, denn die Einführung des ersten Aldehyd-Substituenten bewirkt eine Erhöhung des zweiten Oxidationspotentials um  $\Delta E_{1/2}^{+1/+2} = 110$  mV. Durch Einführung des zweiten Aldehyd-Substituenten wird das zweite Oxidationspotential um weitere  $\Delta E_{1/2}^{+1/+2} = 101$  mV erhöht. Diese Beobachtung bestätigt die Erwartungshaltung, dass mit der Einführung gleichartiger Substituenten das Oxidationspotential jeweils um den gleichen Betrag erhöht bzw. verringert wird (Abb. 3.47).



**Abb. 3.47:** Cyclovoltammogramme von Verbindung **1p** (schwarz), **7c** (grau) und **8** (hellgrau) ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , RT, 0.1 M  $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{PF}_6]$ ,  $v = 100$  mV/s, Pt-Arbeits-, Ag/AgCl-Referenz- und Pt-Gegenelektrode).

Als weitere Beobachtung bei Betrachtung der Oxidationspotentiale (Tab. 3.11) fällt auf, dass Verbindungen **7c** und **7e** aufgrund ihrer ähnlichen Struktur auch ähnliche

Oxidationspotentiale besitzen. Genauso besitzen Verbindungen **10a** und **10b** wegen ihrer großen strukturellen Übereinstimmung ungefähr gleich große Oxidationspotentiale.

Obwohl in Verbindungen **10a** und **10b** auch elektronenziehende Carbonylgruppen vorkommen, sind ihre Oxidationspotentiale viel kleiner als die von Verbindung **7c**. Dies erlaubt den Schluss, dass die elektronenziehende Wirkung der Carbonylgruppen durch die dazwischenliegenden Doppelbindungen stark abgeschwächt wird.

Die Semichinonbildungskonstanten  $K_{SEM}$  (Gl. 3.6) besitzen aufgrund der sehr verschiedenartigen Substituenten auch eine große Bandbreite an Werten, denn sie reichen von  $0.11 \cdot 10^{13}$  bis  $202 \cdot 10^{13}$ . Verbindungen **7b** und **8** weisen sehr große Werte für ihre Semichinonbildungskonstanten auf, was auf eine ausgeprägte Stabilität ihrer Radikalkationen hindeutet. Im Gegensatz dazu ist die Semichinonbildungskonstante aller übrigen Verbindungen um zwei Größenordnungen kleiner als die der unsubstituierten Verbindung **1p**. Die Einführung von elektronenziehenden Substituenten bewirkt daher eine Stabilitätseinbuße der zugehörigen Radikalkationen. Trotzdem deutet die Größenordnung der Semichinonbildungskonstanten auf im Vergleich mit vielen anderen Verbindungen ungewöhnlich stabile Radikalkationen hin.

#### 3.4.5 Fazit zu den 2,(6)-(di)funktionalisierten Dithienothiazinen

Es konnte eine Methode zur Funktionalisierung der nahezu unbekanntem Stoffklasse der Dithienothiazine erfolgreich etabliert werden. Mit dieser konnten aus synthetischer Sicht äußerst wertvolle Derivate wie Aldehyde oder Iodide in guten bis sehr guten Ausbeuten erhalten werden, womit die Tür zu umfangreicher Folgechemie geöffnet wurde. Dies konnte am Beispiel eines Dialdehyds in Form von *Knoevenagel*-Kondensation und *Wittig*-Reaktion demonstriert werden.

Die Vergrößerung des  $\pi$ -Systems der Dithienothiazine um eine Carbonyl-Einheit oder ein *Michael*-System führte zu einer erstaunlichen Intensivierung des Farbeindrucks der funktionalisierten Verbindungen. Aufgrund dieser Beobachtung ist die Eignung von speziell substituierten Dithienothiazinen als Farbstoff denkbar. Die elektrochemischen Eigenschaften zeigten, dass die Einführung von elektronenziehenden Substituenten einen starken Anstieg der Oxidationspotentiale um bis zu  $\Delta E_{1/2}^{0/+1} = 380 \text{ mV}$  zur Folge hat, was zu einer ausgeprägten Stabilisierung der ansonsten sehr oxidationsempfindlichen Redoxsysteme führte.

Neben den zur Funktionalisierung bereits erfolgreich eingesetzten Elektrophilen ist die Verwendung weiterer Elektrophile denkbar. Mit diesen könnte ein Zugang zu weiteren

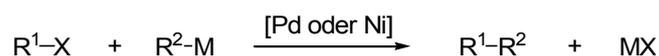
*Building Blocks* auf Dithienothiazin-Basis geschaffen werden, die eine noch breitere Folgechemie ermöglichen. Abgesehen von den erfolgreich eingeführten elektronenziehenden Substituenten wäre die Einführung von stark elektronenschiebenden Substituenten interessant, da die Oxidationspotentiale dadurch wahrscheinlich sehr weit abgesenkt werden können.

## 3.5 2-Mono- und 2,6-di(hetero)arylsubstituierte Dithienothiazine

### 3.5.1 Literaturübersicht zur *Negishi*-Kupplung

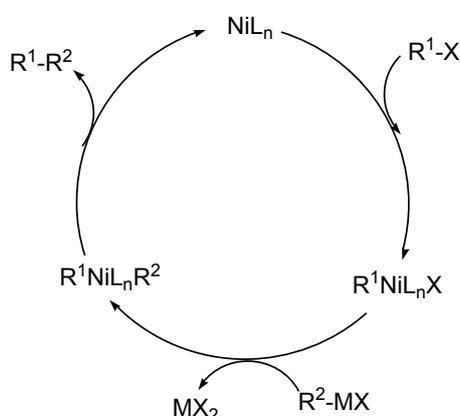
Die revolutionären Entdeckungen Anfang der 70er Jahre von *Kumada* und *Tamao* markieren die Geburtsstunde der modernen Übergangsmetall-katalysierten Kreuzkupplungsreaktionen.<sup>206</sup> Die beiden japanischen Wissenschaftler beschäftigten sich mit der Erforschung der Nickel-katalysierten Kreuzkupplungsreaktion von *Grignard*-Reagenzien mit organischen Halogeniden  $C_{sp^2}\text{-X}$ , wodurch die Entdeckung von Palladium-katalysierten Kreuzkupplungsreaktionen fossiert wurde. Seitdem entstanden verschiedene Methodiken, welche mit enormem Aufwand und Erfolg weiterentwickelt wurden. Aufgrund der einfachen Durchführbarkeit, der riesigen Anwendungsbreite und der großen Verlässlichkeit der Kreuzkupplungsreaktionen werden sie sowohl in der Forschung als auch in der Industrie zur Synthese unterschiedlichster Zielstrukturen eingesetzt. Man kann sogar so weit gehen sie als festen Bestandteil des täglich genutzten Repertoires eines jeden synthetischen Chemikers zu bezeichnen.<sup>207</sup> Daher wurden die drei Hauptakteure *E. Negishi*, *A. Suzuki* und *R. F. Heck* für ihre Erforschung der Kreuzkupplungsreaktionen 2010 mit dem Nobelpreis für Chemie geehrt.

Vor 1960 verstand man unter Kreuzkupplung die katalysatorfreie Reaktion von Organolithium- oder -magnesiumverbindungen mit sterisch ungehinderten Alkylhalogeniden. Diese zeichnet sich durch eine äußerst geringe Chemoselektivität aus, da bis zu zehn Arten an Nebenreaktionen auftreten können.<sup>208</sup> Im Laufe der Zeit wandelte sich die Definition von Kreuzkupplungsreaktionen, zu denen auch die *Negishi*-Kupplung zählt, denn man verstand fortan unter Kreuzkupplung die katalysierte Reaktion einer Organometallverbindung (R-M) mit einem organischen Elektrophil (R-X) unter Ausbildung einer Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung (Schema 3.55). In der letzten Zeit hat sich die Definition von Kreuzkupplung noch erweitert, weil die Ausbildung einer Kohlenstoff-Heteroatom-Bindung auf gleichem Weg nun ebenfalls als Kreuzkupplung bezeichnet wird.



**Schema 3.55:** Allgemeine Reaktionsgleichung einer Kreuzkupplungsreaktion.

Im Jahr 1971 wurde von *Kochi* eine erste Kreuzkupplungsreaktion entwickelt, bei welcher Alkylmagnesiumbromide mit Alkylbromiden unter Katalyse durch Dilithiumtetrachlorcuprat verknüpft wurden.<sup>209</sup> Aber erst durch die nachfolgenden Entdeckungen kam die Entwicklung der Kreuzkupplungsreaktionen ins Rollen. Zunächst wurde die Nickel-katalysierte Kreuzkupplung von *Grignard*-Reagenzien von *Tamao* und *Kumada* entdeckt<sup>210</sup> und später mechanistisch untersucht, wobei der auch bis heute gültige allgemeine Katalysecyclus der Kreuzkupplungsreaktionen entwickelt wurde (Schema 3.56).<sup>211</sup>



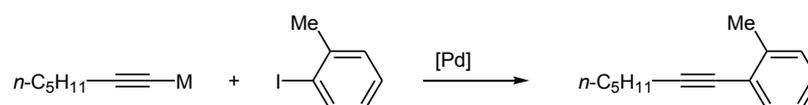
**Schema 3.56:** Allgemeiner Katalysecyclus einer Nickel-katalysierten Kreuzkupplungsreaktion.

Inspiziert und erweitert wurden die Ergebnisse *Tamaos* und *Kumadas* von weiteren Untersuchungen zur Nickelkatalyse durch *Yamamoto*<sup>212</sup>, *Semmelhack*<sup>213</sup> und *Corriu*.<sup>214</sup> Ein weiterer Meilenstein in der Geschichte der Kreuzkupplungsreaktionen bestand in der Entdeckung von Palladium als Katalysator. Von *Murahashi*,<sup>215</sup> *Fauvarque*,<sup>216</sup> *Cassar*<sup>217</sup> und *Ishikawa*<sup>218</sup> wurde zeitgleich berichtet, dass ein Ersatz des Nickelkatalysators durch Palladium in der von *Tamao* und *Kumada* entdeckten Kreuzkupplungsreaktion möglich ist. Im Gegensatz dazu ersetzte *Negishi* in der Kreuzkupplung nach *Tamao* und *Kumada* zunächst das Magnesiumorganyl durch Aluminiumorganyle,<sup>90</sup> was zu einer Verschlechterung der Stereoselektivität führte. Erst durch zusätzliches Ersetzen des Nickelkatalysators durch einen Palladiumkatalysator konnte eine neuartige und stereoselektive Methode entwickelt werden.<sup>90b</sup>

In einer Folge aus acht Publikationen<sup>219</sup> präsentierte *Negishi* 1976-1978 verschiedene Ergebnisse und trug dadurch entscheidend zur Entwicklung der Kreuzkupplungsreaktionen bei. Außerdem wurde der Begriff der *Negishi*-Kupplung<sup>220</sup> durch dieselben Ergebnisse geprägt, so dass man heute unter *Negishi*-Kupplung die Palladium- oder Nickel-katalysierte Reaktion von Zink-, Aluminium- oder Zirkoniumorganyle mit organischen Elektrophilen

versteht. Zusätzlich bezeichnet man Kreuzkupplungsreaktionen, in denen Zinksalze als Cokatalysator verwendet werden, ebenfalls als *Negishi-Kupplung*.<sup>220c</sup>

Motiviert durch die guten Erfolge mit Aluminiumorganen wurden von *Negishi* weitere metallorganische Verbindungen auf ihre Eignung für den Transmetallierungsschritt in Kreuzkupplungsreaktionen untersucht. Bei diesem Screening wurden besonders Metalle mit einer größeren Elektronegativität als Alkalimetalle oder Magnesium untersucht, wozu Zink, Quecksilber, Bor, Aluminium, Silizium und Zinn zählten, da sich diese Metalle durch eine größere Kompatibilität mit funktionellen Gruppen auszeichneten. Als Testreaktion diente die Palladium-katalysierte Reaktion von Metallalkinylverbindungen mit Aryliodiden, bei welcher Zink, Bor und Zinn als äußerst vielversprechende Kandidaten identifiziert werden konnten (Schema 3.57).<sup>221</sup>

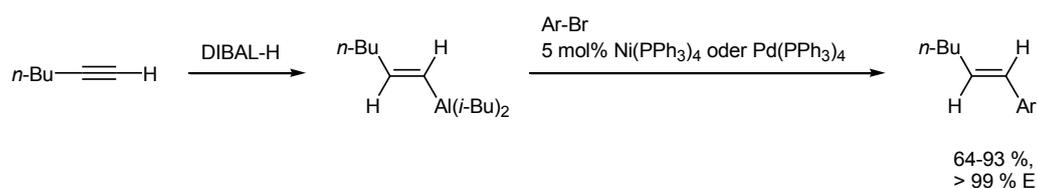


| Metall                           | Temperatur / °C | Zeit / h | Ausbeute / % |
|----------------------------------|-----------------|----------|--------------|
| Li                               | 25              | 1        | Spuren       |
| MgBr                             | 25              | 1        | 29           |
| ZnCl                             | 25              | 1        | 91           |
| B( <i>n</i> -Bu) <sub>3</sub> Li | 25              | 3        | 10           |
| B( <i>n</i> -Bu) <sub>3</sub> Li | Rückfluss       | 1        | 92           |
| Sn( <i>n</i> -Bu) <sub>3</sub>   | 25              | 6        | 83           |

**Schema 3.57:** Palladium-katalysierte Reaktion von *o*-Tolylidiodid mit verschiedenen Alkinylmetallen.

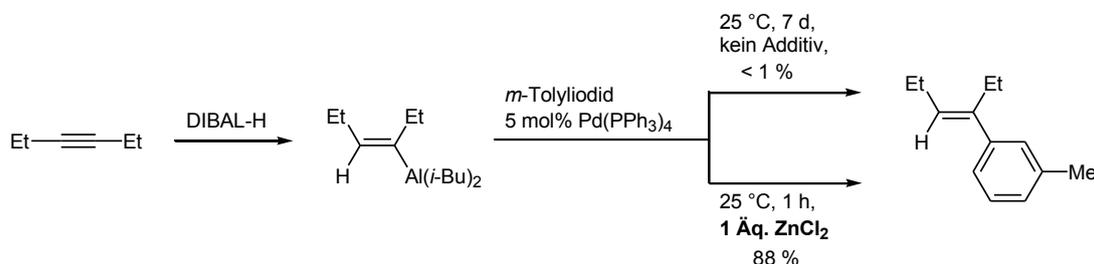
Mit seinen Ergebnissen aus dem erwähnten (Schema 3.57) und anderen systematischen Screenings zeigte *Negishi*, dass sich die Organometallkomponente R<sup>2</sup>-M (Schema 3.55) in Kreuzkupplungsreaktionen variieren lässt und dass die Nickel- oder Palladium-katalysierte Kreuzkupplungsreaktion somit ein allgemeingültiges Konzept darstellt.<sup>221</sup>

Darüber hinaus zeigte *Negishi*, dass Dominoprozesse aus Hydrometallierung oder Carbometallierung und Kreuzkupplung möglich sind (Schema 3.58).<sup>90a,221</sup>



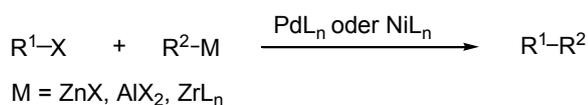
**Schema 3.58:** Beispiel eines Dominoprozesses aus Hydrometallierung und Kreuzkupplung nach *Negishi*.

Als letzte entscheidende Entdeckung fand *Negishi* das Prinzip der doppelten Metallkatalyse, bei welcher ein Transmetallierungsschritt mit einer sehr großen Aktivierungsenergie durch zwei oder mehrere Transmetallierungsprozesse ersetzt wird, was eine Erhöhung der Reaktionsrate zur Folge hat (Schema 3.59).<sup>219f</sup>



**Schema 3.59:** Beispiel für doppelte Metallkatalyse nach *Negishi*.

Mit diesen ersten Ergebnissen von *Negishi* wurde ein großer Erfolg in der Kreuzkupplungschemie erzielt. Durch den Einsatz verschiedenster Forschungsgruppen wurde diese Methodik enorm weiterentwickelt und effizienter gestaltet, so dass sich heute mit der *Negishi*-Kupplung ein unglaublich breites Spektrum an Edukten erfolgreich umsetzen lässt. Als Elektrophile können Allyl-, Propargyl-, Benzyl-, Acyl-, Alkenyl-, Allenyl-, Alkinyl-, Aryl-, Heteroaryl- oder Alkylverbindungen zum Einsatz kommen, die als Fluchtgruppe ein Halogenatom besitzen. Zusätzlich kommen Triflate, Tosylate, Sulfonate, Phosphonate, Ether und Silylether ebenfalls als Fluchtgruppe in Frage.<sup>207,220a</sup> Die Variationsbreite für das Nucleophil ist ähnlich groß, da die Organozinkverbindung einen Allyl-, Propargyl-, Benzyl-, Alkenyl-, Allenyl-, Alkinyl-, Aryl-, Heteroaryl- oder Alkylrest besitzen kann (Schema 3.60). Aufgrund der äußerst großen Variationsbreite von Nucleophil und Elektrophil ergeben sich sehr viele verschiedene Kombinationen wie sich eine *Negishi*-Kupplung realisieren lässt.



Elektrophil:

X = Iod, Brom, Chlor, Fluor, Triflat, Tosylat, Sulfonat, Phosphonat, Ether, Silylether

R<sup>1</sup> = Allyl, Propargyl, Benzyl, Acyl, Alkenyl, Allenyl, Alkinyl, Aryl, Heteroaryl, Alkyl

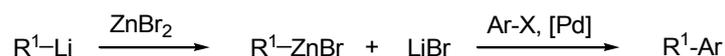
Nucleophil:

R<sup>2</sup> = Allyl, Propargyl, Benzyl, Alkenyl, Allenyl, Alkinyl, Aryl, Heteroaryl, Alkyl

**Schema 3.60:** Heutige Anwendungsbreite der *Negishi*-Kupplung.

Diese beeindruckende Anwendungsbreite der *Negishi*-Kupplung ließ sich nur durch eine ebenso große Entwicklung der ursprünglichen Reaktionsbedingungen und -techniken verwirklichen. Die erste variierbare Komponente der *Negishi*-Kupplung besteht in der

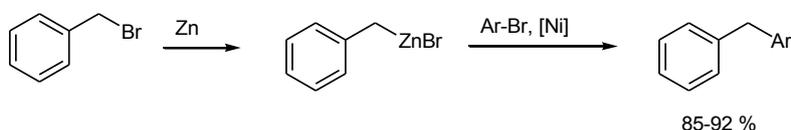
Synthese der Organozinkverbindung, für welche verschiedene Methoden entwickelt wurden. Die am häufigsten praktizierte Methode besteht in der Transmetallierung zwischen einer Organometallverbindung und einem Zinksalz, wozu oftmals *Grignard*-Verbindungen oder organische Alkalimetallverbindungen mit Lithium, Natrium oder Kalium genutzt werden. Neben Verwendung dieser elektropositiven Metalle ist auch der Einsatz von elektronegativeren Metallen wie Aluminium oder Zirkonium möglich, wird aber seltener praktiziert. Der Transmetallierungsschritt erfolgt häufig *in situ* im Sinne eines Ein-Topf-Prozesses vor der eigentlichen Kreuzkupplung (Schema 3.61).



**Schema 3.61:** Verwendung eines *in situ* durch Transmetallierung generierten Zinkorganyls in einer Ein-Topf-Reaktion.

Bei dieser Vorgehensweise sollte man berücksichtigen, dass das entstehende Metallsalz wie Lithiumbromid Einfluss auf den Erfolg der Kreuzkupplungsreaktion nehmen kann. So ist die Reaktion von (*E*)-1-Octenylhalogenen stark von der Quelle der Organozinkverbindung abhängig. Verwendet man ein Zinkorganyl, das durch Transmetallierung von einer *Grignard*-Verbindung stammt, so lassen sich Aryliodide und -bromide mühelos umsetzen. Im Gegensatz dazu lassen sich Zinkorganyle, welche durch Transmetallierung von Lithiumorganylen hergestellt wurden, nur mit Aryliodiden umsetzen.<sup>222</sup>

Eine weitere Methode zur Synthese von Zinkorganylen besteht in der oxidativen Zinkinsertion (Schema 3.62).<sup>219a</sup> Diese Möglichkeit stellt besonders für hochreaktive Halogenide wie Benzyl- oder Allylbromid die Methode der Wahl dar, weil so gut wie keine Nebenreaktionen auftreten. Im Gegensatz zur Transmetallierung birgt diese Synthese von Zinkorganylen den großen Vorteil, dass keine Metallsalze anwesend sind, welche die anschließende *Negishi*-Kupplung beeinflussen könnten.



**Schema 3.62:** Verwendung eines *in situ* durch oxidative Zinkinsertion generierten Zinkorganyls in einer Ein-Topf-Reaktion.

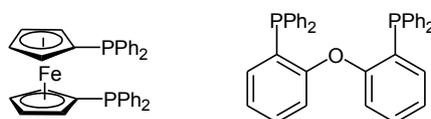
Außerdem lassen sich Zinkorganyle durch Zink-Halogen-Austausch herstellen. Diese Methode eignet sich besonders für die Metallierung von primären oder sekundären Alkyljodiden, welche mit Diethyl- oder Diisopropylzink in Gegenwart einer katalytischen Menge an Kupferiodid oder Kupfercyanid umgesetzt werden (Schema 3.63). Durch Radikalprozesse wird die entsprechende Alkylzinkspezies ( $\text{R}^1_2\text{Zn}$ ) gebildet, welche sich



Ligand verwendet, denn es birgt den großen Vorteil sehr kostengünstig zu sein und viele Edukte zuverlässig umzusetzen. Neben Triphenylphosphan werden auch andere sterisch anspruchsvolle Triarylphosphate wie Tris(*o*-tolyl)phosphan  $P(o\text{-Tolyl})_3$  oder Tris(2-furyl)phosphan  $P(2\text{-furyl})_3$  als Liganden verwendet, denn diese Liganden sind Triphenylphosphan in anspruchsvollen Fällen wie der  $\alpha$ -Alkenylierung von  $\alpha$ -Halogenenonen klar überlegen.<sup>225</sup>

Als sterisch anspruchsvolle, monodentate Liganden wurden neben Triarylphosphanen auch Trialkylphosphate etabliert. Ein Beispiel für einen solchen Ligand stellt Tri-*tert*-butylphosphan dar, welches als sehr elektronenreicher und sterisch sehr anspruchsvoller Ligand eine bedeutende Rolle spielt, denn mit ihm lässt sich ein sehr breites Spektrum an Edukten umsetzen, wozu auch die Verwendung von Arylchloriden als Elektrophil zählt.<sup>226</sup> Seine große Empfindlichkeit gegenüber Sauerstoff wurde von *Fu* durch Überführung in das entsprechende Tetrafluoroborat-Salz gedämpft,<sup>118</sup> als welches es häufig eingesetzt wird. Der freie Ligand wird bei Nutzung des *Fu*-Salzes erst durch Deprotonierung im Reaktionsgemisch freigesetzt. Abgesehen von den gerade beschriebenen Trialkylphosphanen wurden von *Buchwald* Dialkylarylphosphate eingeführt, mit welchen sich ebenfalls die kostengünstigen Arylchloride zur Reaktion bringen lassen.<sup>227</sup>

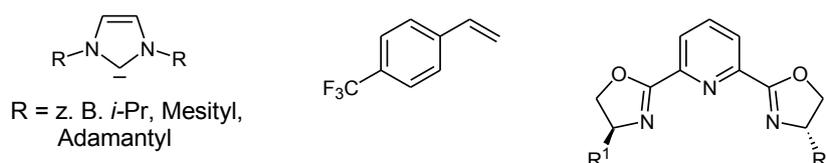
Neben den monodentaten Phosphanliganden kommen häufig auch bidentate Phosphanliganden zum Einsatz, zu deren prominentesten Vertretern die beiden Liganden DPPF und DPEPhos gehören (Abb. 3.48). Aufgrund der außergewöhnlich großen *Turnover Number* im Bereich von  $10^5$ - $10^7$  können Katalysatoren mit diesen Liganden schon in kleinsten Mengen von etwa  $10^{-5}$  mol% äußerst erfolgreich verwendet werden.<sup>222</sup> Abgesehen von dieser Besonderheit zeichnet sich DPEPhos durch ein einzigartiges Reaktionsprofil aus, denn 1,1-Dibrom-alk-1-ene werden in Gegenwart dieses Liganden von Alkenyl-, Alkynyl- und Arylzinkverbindungen *trans*-selektiv substituiert.<sup>228</sup>



**Abb. 3.48:** Struktur der beiden bidentaten Phosphanliganden DPPF (links) und DPEPhos (rechts).

Zusätzlich zu Liganden auf Phosphanbasis werden in der *Negishi*-Kupplung Liganden verwendet, die nicht über Phosphor an das Palladium koordinieren. Ein Beispiel für diese Klasse an Liganden stellen *N*-heterocyclische Carbene (Abb. 3.49) dar,<sup>229</sup> denn sie koordinieren über ihr Stickstoffatom an den Palladiumkatalysator. Da *N*-heterocyclische Carbene sterisch relativ anspruchsvoll sind und sich durch eine hohe Elektronendichte auszeichnen, ist mit ihnen sogar die Kupplung von Arylchloriden bei Raumtemperatur

möglich. Ein weiteres Beispiel für nicht über Phosphoratome koordinierende Liganden besteht in elektronenarmen Styrolen (Abb. 3.49), mit welchen sich primäre Alkyljodide und -bromide besonders gut umsetzen lassen.<sup>230</sup> Pybox-Liganden (Abb. 3.49) stellen ein weiteres Beispiel für Liganden dar, die über Stickstoffatome an den Katalysator koordinieren. Mit diesen Liganden ist die Umsetzung von unaktivierten sekundären Alkylhalogeniden unter Ausblidung einer  $C_{sp^3}$ - $C_{sp^3}$ -Bindung bei Raumtemperatur möglich. Selbst Elektrophile mit Wasserstoffatomen in  $\beta$ -Position lassen sich unter Verhinderung von  $\beta$ -Hydrideliminierung umsetzen.<sup>231</sup>



**Abb. 3.49:** Struktur verschiedener Liganden, die nicht über Phosphoratome koordinieren: *N*-heterocyclische Carbene (links), elektronenarme Styrole (mitte), R<sup>1</sup>-Pybox (rechts).

Eine weitere variierbare Komponente der *Negishi*-Kupplung besteht im Katalysator, aber im Vergleich mit den verwendeten Liganden wurde der Katalysator nur minimal variiert. Neben Palladium als Standardkatalysator für Kreuzkupplungsreaktionen lässt sich eine *Negishi*-Kupplung auch unter Nickelkatalyse realisieren. Unabhängig von der Entscheidung für das eine oder andere Metall wurde in der Zeit ihrer Entdeckung meist der Tetrakis(triphenyl)phosphan-Komplex als Katalysator eingesetzt. In diesem Komplex besitzt das Zentralatom mit Pd(0) bzw. Ni(0) bereits die richtige Oxidationsstufe für die oxidative Addition als erstem Schritt des Katalysezyklus. Bei Verwendung von z. B. Palladiumchlorid als Katalysatorprecursor muss zunächst Pd(II) *in situ* zu Pd(0) reduziert werden, ehe die oxidative Addition des Elektrophils stattfinden kann. Durch Zugabe von Liganden erhält man den aktiven Katalysator für die *Negishi*-Kupplung.<sup>208</sup>

Neben den Liganden und der Metallquelle lässt sich der Erfolg einer *Negishi*-Kupplung zusätzlich durch Zugabe von Additiven beeinflussen. Durch verschiedene Beobachtungen wurde diese Möglichkeit der Einflussnahme entdeckt. Zunächst wurde beobachtet, dass aus einem Lithiumorganyl und Zinkchlorid *in situ* hergestellte Zinkorganyle in Palladium- oder Nickel-katalysierten Reaktionen reaktiver sind als zuvor isolierte Zinkorganyle. Darüber hinaus konnte beobachtet werden, dass die Zugabe von katalytischen Mengen Zinkchlorid die Kreuzkupplung von Aluminium- oder Zirkoniumorganylen bis zu 1000fach beschleunigt.<sup>219f</sup> Als mögliche Erklärung für diese Beobachtung wurde die reversible Transmetallierung der Aluminium- oder Zirkoniumorganyle mit Zinkchlorid angeführt, welche geringe Mengen der reaktiveren Zinkorganyle bereitstellt. Ähnliche Beobachtungen konnten für die Zugabe von Zinksalzen zu Palladium-katalysierten Reaktionen von Kupferalkenylen

oder durch Zugabe von Lithiumsalzen oder Natriummethanolat zur Reaktion von Organoborverbindungen gemacht werden. Aus diesen Befunden lässt sich schließen, dass die Zugabe von stöchiometrischen oder auch katalytischen Mengen an bestimmten Salzen den Verlauf von Kreuzkupplungsreaktionen beeinflusst, indem entweder die Elektrophile ( $R^1-X$ ), die Metallorganyle ( $R^2-M$ ) oder der Katalysator aktiviert wird. Bis vor kurzem stellten Zinksalze das effektivste Additiv für Palladium-katalysierte Kreuzkupplungsreaktionen von Organometallverbindungen mit Metallen aus Hauptgruppe eins oder zwei sowie Aluminium, Zirkonium und Kupfer dar. Diese Spitzenreiterposition mussten Zinksalze aber an Indiumchlorid als Additiv abgeben, denn es zeigte sich, dass Aluminium- oder Zirkoniumalkenyle durch die Zugabe von Indiumchlorid als Additiv noch effizienter in Palladium-katalysierten Kreuzkupplungsreaktionen reagieren können.<sup>232</sup> Weil Zinkorganyle Indiumorganyle in Palladium-katalysierten Kreuzkupplungsreaktionen überlegen sind, muss die Erklärung für den positiven Einfluss von Indiumsalzen in synergistischen Effekten liegen.<sup>232</sup> Neben der Zugabe von Metallsalzen hat sich auch die Nutzung von organischen Verbindungen als Additiv bewährt. So erleichtert beispielsweise die Zugabe von *N*-Methylimidazol die Palladium-katalysierte Reaktion von Zinkorganyle mit primären Alkylhalogeniden.<sup>220a</sup> Aufgrund der bemerkenswerten Wirkung von Additiven ist es bei jeder mit nur mäßigem Erfolg verlaufenden *Negishi*-Kupplung wert bekannte Additive oder auch völlig neue Additive zu testen.

Eine weitere Variable in *Negishi*-Kupplungen stellt das Lösemittel dar. Bei der Wahl des Lösemittels sollte dessen Aufgabe berücksichtigt werden. Einerseits dient das Lösemittel zum Lösen der verwendeten Edukte, aber andererseits kann es ebenfalls als Cokatalysator oder Additiv wirken, indem es z. B. als Elektronendonator wirkt. Häufig wird THF als Standardlösemittel verwendet, da es bei vielen Reaktionen zufriedenstellende Ergebnisse liefert.<sup>220a</sup> Falls die Polarität von THF nicht ausreicht wird oftmals DMF verwendet, so dass es ebenfalls zu den Standardlösemitteln in der *Negishi*-Kupplung zählt.<sup>220b</sup> Neben diesen beiden sehr häufig verwendeten Lösemitteln kommen gelegentlich auch Diethylether, Acetonitril, DMA, NMP oder Toluol zum Einsatz.<sup>220b</sup> Wenn auch etwas seltener verwendet, zählen diese Lösemittel trotzdem zu den konventionell genutzten Lösemitteln. Neben diesen wurden in jüngerer Vergangenheit auch etwas ausgefallenerere Lösemittel wie ionische Flüssigkeiten<sup>233</sup> oder Wasser<sup>234</sup> erfolgreich als Lösemittel in *Negishi*-Kupplungen eingesetzt.

Schöpft man die Variationsbreite der verschiedenen Einflussfaktoren auf eine *Negishi*-Kupplung voll aus, so lässt sich ein enorm breites Spektrum an Edukten mit dieser Kreuzkupplungsreaktion umsetzen. In einigen Fällen stellen die anderen Kreuzkupplungsreaktionen wie *Suzuki*-,<sup>235</sup> *Stille*-<sup>236</sup> oder *Sonogashira*-Kupplung<sup>237</sup> aber eine gute Alternative zur *Negishi*-Kupplung dar. Bei einem Vergleich dieser Techniken untereinander<sup>220c</sup> zeigt sich zunächst, dass Zink in der Reihe von Bor, Aluminium, Zinn, Kupfer und Zirkonium die

reaktivsten Organometallverbindungen in Palladium-katalysierten Reaktionen besitzt. Dies führt dazu, dass Zinkorganyle in allen Kategorien von Palladium-katalysierten Kreuzkupplungsreaktionen am besten geeignet sind oder zu den am besten geeigneten Organometallverbindungen zählen. Im Gegensatz zu den noch reaktiveren Magnesium- oder Lithiumorganylen zeichnen sich die in ihrer Reaktivität etwas moderateren Zinkorganyle durch eine viel größere Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen aus. So stellt die Anwesenheit eines Nitrils, eines Esters, einer Nitrogruppe oder eines Ketons neben vielen anderen kein Problem für die Verwendung eines Zinkorganyls dar. In einzelnen Fällen wie Palladium-katalysierten Kaskadenreaktionen mit einer Kreuzkupplung als Schlussschritt ist der Einsatz von Zinkorganylen aufgrund ihrer hohen Reaktivität nicht möglich. Stattdessen hat sich die Verwendung von langsamer reagierenden Organometallverbindungen wie Bor-, Zinn- oder Aluminiumorganyle als bedeutend geeigneter erwiesen. Abgesehen von wenigen Ausnahmen<sup>238</sup> sind carbonylierende Kreuzkupplungsreaktionen mit Zinkorganylen wegen ihrer hohen Reaktivität ebenfalls nicht möglich. Hergestellt werden Zinkorganyle meist durch Transmetallierung von Lithium- oder Magnesiumorganylen, so dass die Synthese der Organometallkomponente kein allzu großes Problem darstellt. Ist Hydro- oder Carbometallierung zur Synthese des Metallorganyls notwendig, zeigen sich Reaktionen mit Bor, Kupfer, Aluminium oder Zirkonium meist als viel elegantere und einfachere Lösung als die entsprechende Reaktion mit Zink. Falls man dennoch ein Zinkalkenyl benötigt, lässt sich dieses alternativ auch durch Iodierung und anschließende Metallierung gewinnen. Im Vergleich mit der *Sonogashira*-Kupplung zeigt sich die *Negishi*-Kupplung als breiter anwendbar, aber aufgrund der unkomplizierteren Durchführung stellt die *Sonogashira*-Kupplung meist trotzdem die erste Wahl dar. Zinkorganyle zeichnen sich durch eine ausgeprägte Empfindlichkeit gegenüber Wasser und Luft aus. Im Gegenzug lassen sich die anfallenden Nebenprodukte, welche meist in Zinksalzen bestehen, schon während der wässrigen Aufarbeitung entfernen. Zinnorganyle sind ebenfalls wasser- und luftempfindlich. Die bei ihrer Kreuzkupplung anfallenden zinnhaltigen Nebenprodukte sind in organischen Lösemitteln löslich und lassen sich chromatographisch nur sehr schwer abtrennen. Zudem sind Zinnorganyle hochtoxisch. Bororganyle sind als Tri- oder Diorganylborane luftempfindlich, sobald sie aber in Form von Boronsäuren oder Boronestern vorliegen sind sie meist wasser- und luftstabil. Nach der wässrigen Aufarbeitung einer *Suzuki*-Kupplung liegen die Reste der Bororganyle meist in Form der wasserlöslichen Borsäuren vor, so dass sie während der wässrigen Aufarbeitung entfernt werden können.

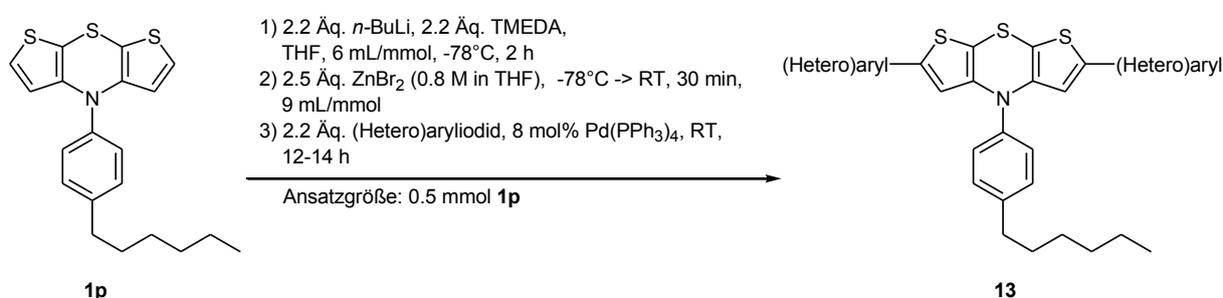
In diesem Vergleich der vier großen Kreuzkupplungsreaktionen hat sich gezeigt, dass jede Methodik ihre Vor- und Nachteile besitzt und von Fall zu Fall entschieden werden muss, welche Kreuzkupplung für das vorliegende Problem am besten geeignet ist. So sollte man

die Kreuzkupplungsreaktionen auch nicht als Konkurrenten verstehen, sondern ihr unterschiedliches Reaktivitätsprofil gekonnt ausnutzen.

### 3.5.2 Synthese 2-mono- und 2,6-di(hetero)arylsubstituierter Dithienothiazine

Dithienothiazine lassen sich wie bereits in Kapitel 3.4.2 besprochen durch Umsetzung mit *n*-BuLi selektiv in  $\alpha$ -Position deprotonieren. Diese Reaktivität eröffnet nicht nur den Weg zur einfachen Umsetzung mit Elektrophilen unter Erhalt von *Building Blocks*, sondern lässt sich auch in einer Ein-Topf-Reaktion nutzen. Durch eine Folge aus Deprotonierung, Transmetallierung zur Organozinkverbindung und anschließender *Negishi*-Kupplung war eine Reihe an di(hetero)arylsubstituierten Dithienothiazinen **13** zugänglich. Das Bemerkenswerte dieser Synthese besteht in der Tatsache, dass aus unfunktionalisierten Dithienothiazinen ohne vorausgehende Halogenierung Diarylverbindungen erhalten werden können.

Inspiriert wurde diese Synthesesequenz von Ergebnissen zur Arylierung von Thiophenen,<sup>239</sup> welche als Substruktur in Dithienothiazinen enthalten sind. Der Deprotonierungsschritt wurde in THF bei einer Temperatur von  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  durchgeführt. Diese niedrige Temperatur war nötig, um eine Deprotonierung und anschließende Zersetzung des Lösemittels zu vermeiden. Die Zugabe der Reagenzien erfolgte in inverser Form,<sup>203</sup> damit im THF eventuell vorhandenes Wasser entfernt wurde. Zur Desaggregation des in Hexameren vorliegenden *n*-BuLi und der damit verbundenen Steigerung der Reaktivität kam TMEDA zum Einsatz. Nach der Deprotonierung erfolgte die Transmetallierung zum Zinkorganyl, wofür eine Lösung aus zuvor sorgfältig bei  $120\text{ }^{\circ}\text{C}$  im Hochvakuum getrocknetem Zinkbromid in THF verwendet wurde. Zuletzt wurden Hetero(aryl)iodid und Palladiumkatalysator hinzugefügt und es wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt (Schema 3.66).

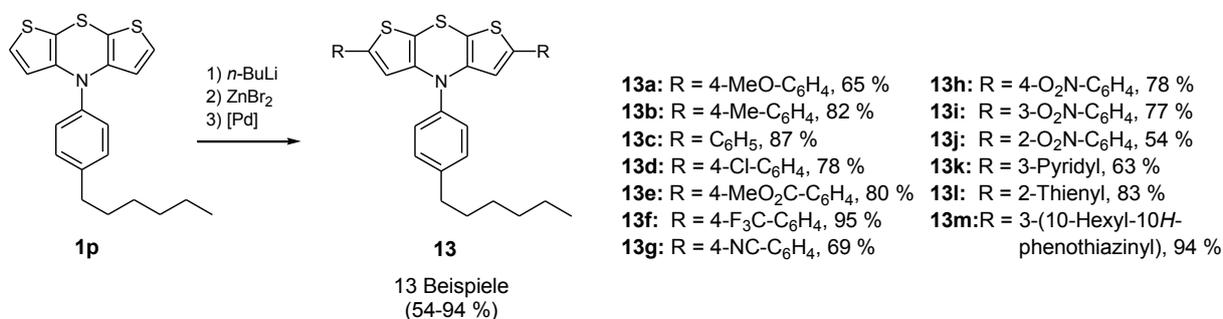


**Schema 3.66:** Bedingungen der Synthese von 2,6-Di(hetero)arylsubstituierten Dithienothiazinen.

Die Synthese wurde zunächst mit 4-Chlor-1-iodbenzol als Aryliodid durchgeführt. Bei den ersten Versuchen Verbindung **13d** säulenchromatographisch zu reinigen wurde zunächst

eine Zersetzung des Produktes beim Aufziehen auf Celite festgestellt. Auch der Versuch das Produkt stattdessen auf Kieselgel aufzuziehen scheiterte. Aus diesen Gründen wurden Verbindungen **13** ab diesem Zeitpunkt in Lösung auf die Chromatographiesäule aufgetragen. Zusätzlich wurde die Chromatographiesäule nicht mit trockenem Kieselgel befüllt und anschließend mit einem Lösemittel gespült, sondern das Kieselgel wurde mit einem geeigneten Lösemittel aufgeschlämmt und die Säule direkt damit befüllt. Bei der Durchführung der Flash-Chromatographie erwies sich die Nutzung von ca. 2 bar Überdruck Stickstoff als besser geeignet als die Verwendung von Pressluft, da die Zersetzung der Produkte verlangsamt war.

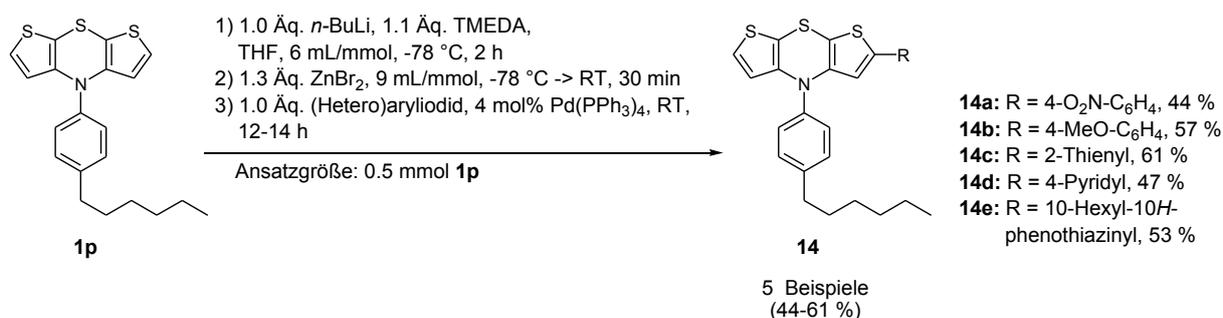
Da mit den in Schema 3.66 gezeigten Bedingungen das Produkt direkt in einer Ausbeute von 78 % zugänglich war, wurde auf eine Optimierung der Versuchsbedingungen verzichtet, sondern direkt eine Vielzahl an di(hetero)arylsubstituierten Dithienothiazinen synthetisiert (Schema 3.67). In allen Fällen lag die Ausbeute in einem mittleren bis sehr guten Bereich. Neben aromatischen Iodiden (**13a-13j**) ließen sich auch heteroaromatische Iodide (**13k-13m**) erfolgreich einsetzen. Aromatische Iodide konnten nicht nur in *para*-Position einen Substituenten tragen, sondern auch in der *meta*- oder in der sterisch anspruchsvollen *ortho*-Position wurde ein Substituent toleriert. Der Einsatz sowohl von elektronenschiebenden (**13a**, **13b**) als auch von elektronenziehenden (**13d-13j**) oder elektroneutralen (**13c**) Substituenten war möglich.



**Schema 3.67:** Synthese von 2,6-di(hetero)arylsubstituierten Dithienothiazinen.

Bei Betrachtung der Synthese von Di(hetero)aryldithienothiazinen drängt sich die Frage auf, ob sich die Synthese nur symmetrisch unter Erhalt von disubstituierten Molekülen durchführen lässt oder ob auch eine unsymmetrische Variante, welche zu monosubstituierten Verbindungen führt, möglich ist. Zur Überprüfung dieser Idee wurde eine Synthese analog zu Schema 3.66 mit angepasster Stöchiometrie durchgeführt (Schema 3.68). Anstelle von 2.2 Äquivalenten *n*-BuLi und (Hetero)aryliodid wurde jeweils 1.0 Äquivalente der entsprechenden Edukte verwendet. Die Menge an TMEDA, Zinkbromid und Palladiumkatalysator wurden jeweils um die Hälfte reduziert. Die Versuchsdurchführung während des Deprotonierungsschrittes wurde ebenfalls verändert, denn die Zugabe der

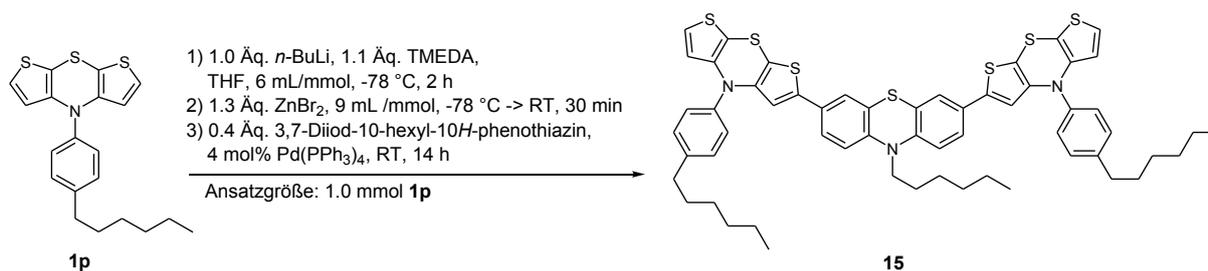
Edukte erfolgte nicht mehr in inverser Form, sondern es wurden das Edukt **1p** und TMEDA in THF vorgelegt, ehe auf  $-78^{\circ}\text{C}$  gekühlt wurde. Erst dann erfolgte die tropfenweise Zugabe des *n*-BuLi. Sowohl die Stöchiometrie als auch der Wassergehalt des Lösemittels sind bei dieser Reaktionsführung äußerst sensible Punkte, weshalb das Lösemittel vorher sorgfältig über Natrium getrocknet wurde und beim Abmessen der Edukte größte Sorgfalt walten gelassen wurde.



**Schema 3.68:** Synthese von 2-(hetero)arylsubstituierten Dithienothiazinen.

Trotz dieser Vorkehrungen war die Synthese der unsymmetrischen Verbindungen **14** problembehaftet, da das Abtrennen der Eduktreste schwierig war, so dass teilweise mehrfach chromatographisch gereinigt werden musste, ehe die Produkte in sauberer Form erhalten werden konnten. Teilweise war eine Isolierung der Produkte auch nach mehrmaliger chromatographischer Reinigung mit *n*-Pentan nicht möglich.

Analog zur Synthese der unsymmetrisch substituierten Dithienothiazine **14** wurde versucht ein Phenothiazin- und Dithienothiazin-haltiges Trimer **15** zu synthetisieren (Schema 3.69). Trotz intensiver Bemühungen ließ sich dieses Produkt aber nicht von seinen Edukten trennen.

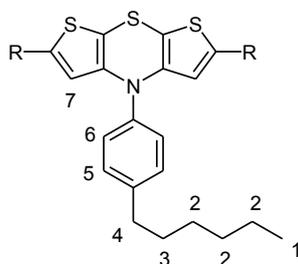


**Schema 3.69:** Synthese des Phenothiazin- und Dithienothiazin-haltigen Trimers **15**.

### 3.5.3 Struktur 2-mono- und 2,6-di(hetero)arylsubstituierter Dithienothiazine

Die Struktur sämtlicher Verbindungen wurde mittels NMR- und IR-Spektroskopie sowie durch Massenspektrometrie und Elementaranalyse bzw. hochaufgelöste Massenspektrometrie bestätigt. Nach chromatographischer Reinigung der Produkte und falls nötig zusätzlicher Umkristallisation konnte von den meisten Verbindungen eine korrekte Elementaranalyse erhalten werden. Anstelle durch eine Elementaranalyse wurde die Summenformel von Verbindungen **13b** und **14a-14c** durch eine hochaufgelöste Masse bestätigt. Bei Verbindungen **13l**, **14e** und **15** gelang die Isolierung der Produkte nicht, so dass diese Strukturen lediglich mittels Massenspektrometrie und teilweise NMR nachgewiesen werden konnten.

In ihren NMR-Spektren weisen alle Verbindungen **13** ähnliche Signale auf, da ihnen das Grundgerüst des Hexylphenyl-substituierten Dithienothiazins (Abb. 3.50) gemeinsam ist.



**Abb. 3.50:** Lokantensatz 2,6-disubstituierter Hexylphenyl-dithienothiazine (**13a-13m**).

Alle Di(hetero)aryldithienothiazine **13** weisen eine Spiegelebene auf, welche senkrecht zur Papierebene durch das Schwefel- und Stickstoffatom des Thiazinrings verläuft. Daher reduzieren sich die Signale der außerhalb dieser Spiegelebene liegenden Protonen auf die Hälfte. In ihren  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren verursachen die Resonanzen der Protonen H7 ein Sigulett mit einer Intensität von zwei. Dieses Signal ist so charakteristisch, dass die Intensitäten aller Signale in den  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der 2,6-di(hetero)arylsubstituierten Dithienothiazine **13** auf dieses Signal normiert wurden. Neben diesem Signal lassen sich im aromatischen Bereich der  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren zwei weitere Signale mit einer Intensität von zwei Protonen finden. Diese erscheinen in Gestalt von Multipletts und lassen sich den Resonanzen der Protonen H5 und H6 des Phenylrings zuordnen. Zusätzlich zu den Signalen im aromatischen Bereich erscheinen vier Signale im aliphatischen Bereich des Spektrums. Diese lassen sich den Resonanzen der Hexylkette zuordnen. Zur Veranschaulichung dieser charakteristischen Signale ist nachfolgend (Abb. 3.51) das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Verbindung **13h** abgebildet. Abgesehen von den bereits diskutierten Signalen lassen sich im aromatischen Bereich des Spektrums zwei weitere Signale erkennen, welche von den Resonanzen der Protonen der

Nitrophenylsubstituenten stammen. Diese beiden Signale erscheinen jeweils als Multipletts mit einer Intensität von jeweils vier Protonen.

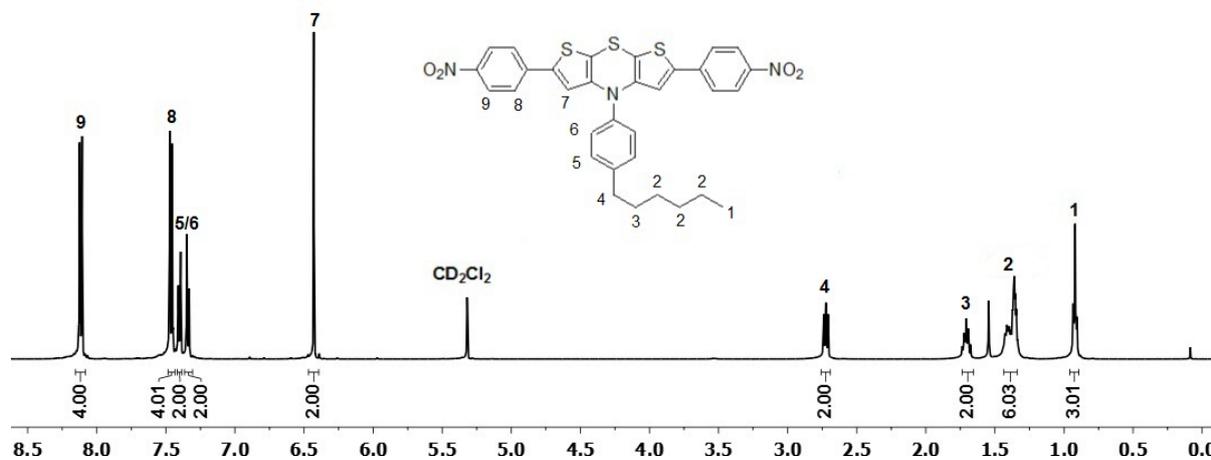
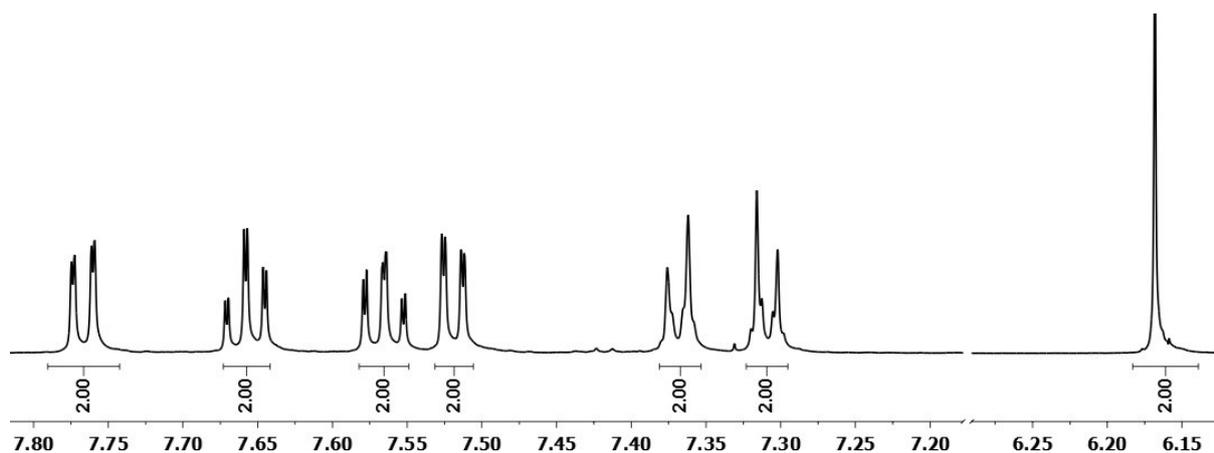


Abb. 3.51:  $^1\text{H-NMR}$  Spektrum von Verbindung **13h** ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 500 MHz, RT).

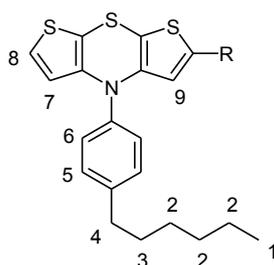
Im aliphatischen Bereich entsprechen die  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Verbindungen **13a-13g** dem Spektrum von Verbindung **13h**. Im Gegensatz dazu erscheinen die Signale im aromatischen Bereich teilweise ineinander geschoben, so dass weniger Signale zu erkennen sind. Am stärksten ausgeprägt ist dieser Effekt bei Verbindungen **13c** und **13d**, bei welchen mit Ausnahme des Signals von H7 alle Resonanzen der aromatischen Protonen ein einziges Multipllett ergeben.

Die  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von Verbindungen **13i** und **13j** unterscheiden sich von den bisher diskutierten Spektren in der Anzahl der Signale im aromatischen Bereich, was an der Position des Substituenten liegt. Bei *para*-substituierten Phenylenringen sind jeweils zwei Protonen chemisch äquivalent, da sie durch Drehung ineinander überführt werden können. Bei *meta*- oder *ortho*-substituierten Verbindungen sind keine der Phenylprotonen chemisch äquivalent, so dass die Phenylprotonen bis zu vier Signale erzeugen. So lassen sich im aromatischen Bereich des  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums von Verbindung **13j** sieben Signale erkennen (Abb. 3.52). Das Singulett bei einer chemischen Verschiebung von  $\delta$  6.17 stammt von den Protonen H7 des Dithienothiazin-Grundkörpers. Die nächsten beiden Signale in Form von zwei Dubletts lassen sich aufgrund des charakteristischen Aufspaltungsmuster den Phenylprotonen H5 und H6 des Hexylphenyl-Substituenten zuordnen. Die vier restlichen Signale stammen von den Phenylprotonen des *ortho*-Nitrophenyl-Substituenten.



**Abb. 3.52:** Aromatischer Bereich des  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums von Verbindung **13j** (Aceton- $d_6$ /CS $_2$  2:1, 600 MHz, RT).

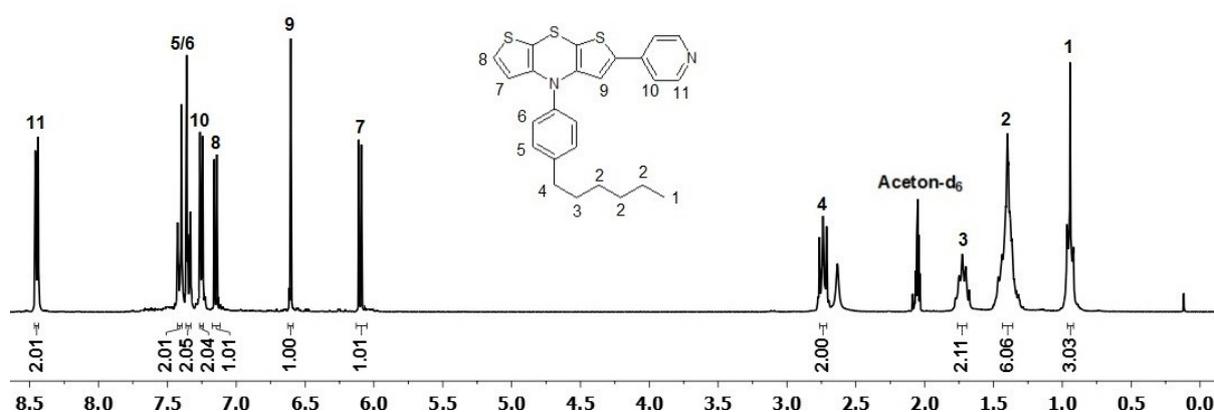
Die unsymmetrisch substituierten Verbindungen **14** besitzen im Gegensatz zu den bislang diskutierten Verbindungen **13** keine Spiegelebene, die für eine chemische Äquivalenz vieler Protonen sorgt. Daher gibt es keinen halbierten Signalsatz, sondern es lassen sich bei gleichem Substituenten mehr Signale erkennen, wie der nachfolgende Lokantensatz (Abb. 3.53) belegt.



**Abb. 3.53:** Lokantensatz 2-substituierter Hexylphenyl-dithienothiazine (**14a-14d**).

Im aliphatischen Bereich der  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von Verbindungen **14** lassen sich die vier charakteristischen Signale der Hexylkette finden. Im aromatischen Bereich der  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren erzeugen die Resonanzen der Phenylprotonen zwei Multipletts mit einer Intensität von jeweils zwei Protonen. Zusätzlich rufen die Resonanzen der Protonen H7 und H8 jeweils ein Dublett mit einer Intensität von einem Proton hervor. Die Kopplungskonstante für diese Signale beträgt jeweils  $^3J = 5.5$  Hz und ist somit kennzeichnend für die Kopplungen in 2,3-disubstituierten Thiophenen. Als letztes Signal lässt sich im aromatischen Bereich der Spektren ein Singulett des Protons H9 erkennen. Zur Veranschaulichung ist nachfolgend (Abb. 3.54) das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Verbindung **14d** abgebildet. Neben den bisher diskutierten Signalen lassen sich im aromatischen Bereich des Spektrums zwei zusätzliche Signale in Form von Multipletts mit Intensitäten von jeweils zwei Protonen erkennen, welche von den Resonanzen der Protonen des Pyridinsubstituenten stammen. Eine genaue Zuordnung der Signale im aromatischen Bereich ist anhand der Aufspaltungsmuster und

Intensitäten der Signale möglich. Das Signal der Resonanzen der Protonen H11 lässt sich einfach zuordnen, da es sich durch eine besonders große Tieffeldverschiebung auszeichnet und ein Integral von zwei Protonen besitzt. Das Signal der Protonen H10 ist nach dieser Zuordnung das andere Signal mit dem gleichen Aufspaltungsmuster. Nach dieser Zuordnung bleiben für die Signale der Protonen H5 und H6 nur noch zwei Signale übrig. Die Dubletts von H7 und H8 lassen sich anhand von Inkrementrechnungen eindeutig zuordnen. So stammt das Dublett bei einer chemischen Verschiebung von  $\delta$  6.10 von den Resonanzen des Protons H7 und das Dublett bei  $\delta$  7.15 von den Resonanzen des Protons H8. Als letztes Signal lässt sich das Singulett bei einer chemischen Verschiebung von  $\delta$  6.60 den Resonanzen des Protons H9 zuordnen.



**Abb. 3.54:**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von Verbindung **14d** (Aceton- $\text{d}_6$ /CS $_2$  2:1, 300 MHz, RT).

Auch in den  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren erzeugen die Resonanzen der Kohlenstoffkerne der Di(hetero)aryldithienothiazine **13** charakteristische Signale. Eine ganz genaue Zuordnung der Signale erweist sich jedoch als schwierig. Als Beispiel für ein solches  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum ist nachfolgend (Abb. 3.55) das Spektrum von Verbindung **13h** abgebildet. Im aliphatischen Bereich des Spektrums lassen sich die erwarteten sechs Signale der Hexylkette finden, von denen fünf auf einen Methylenkohlenstoffkern hinweisen und ein Signal zum endständigen Methylkohlenstoffkern gehört. Im aromatischen Bereich erwartet man sieben Signale quartärer Kohlenstoffkerne und fünf Signale tertiärer Kohlenstoffkerne. Diese Erwartungshaltung wird von der NMR-Messung bestätigt. Eine genauere Zuordnung der quartären Signale ist nur für zwei Arten von Kohlenstoffkernen möglich. Einerseits lässt sich das Signal der Kohlenstoffkerne C5 eindeutig zuordnen, da es typischerweise als das am stärksten hochfeldverschobene Signal des aromatischen Bereichs erscheint. Andererseits lassen sich die Signale der Kohlenstoffkerne C1 zuordnen. Die beiden markierten Signale bei chemischen Verschiebungen von  $\delta$  140.7 und 144.3 lassen sich aufgrund ihrer geringen Intensität den Kohlenstoffkernen C1 zuordnen. Die restlichen quartären Signale lassen sich auch mithilfe der  $^{13}\text{C}$ - und  $^{13}\text{C}$ -DEPT-NMR-Spektroskopie nicht weiter zuordnen. Eine

Zuordnung der tertiären Kohlenstoffkerne ist hingegen weitestgehend möglich. Die Signale bei chemischen Verschiebungen von  $\delta$  124.8 und 125.4 stammen wegen ihrer großen Intensität von den Kohlenstoffkernen C4. Durch Vergleich der NMR-Daten von Verbindung **13h** mit den Daten von Verbindungen **1p** und **1q** lassen sich die Signale bei einer chemischen Verschiebung von  $\delta$  129.1 und 131.2 den Kohlenstoffkernen C2 zuordnen, während sich das Signal bei einer chemischen Verschiebung von  $\delta$  117.6 auf Kohlenstoffkern C3 zurückführen lässt.

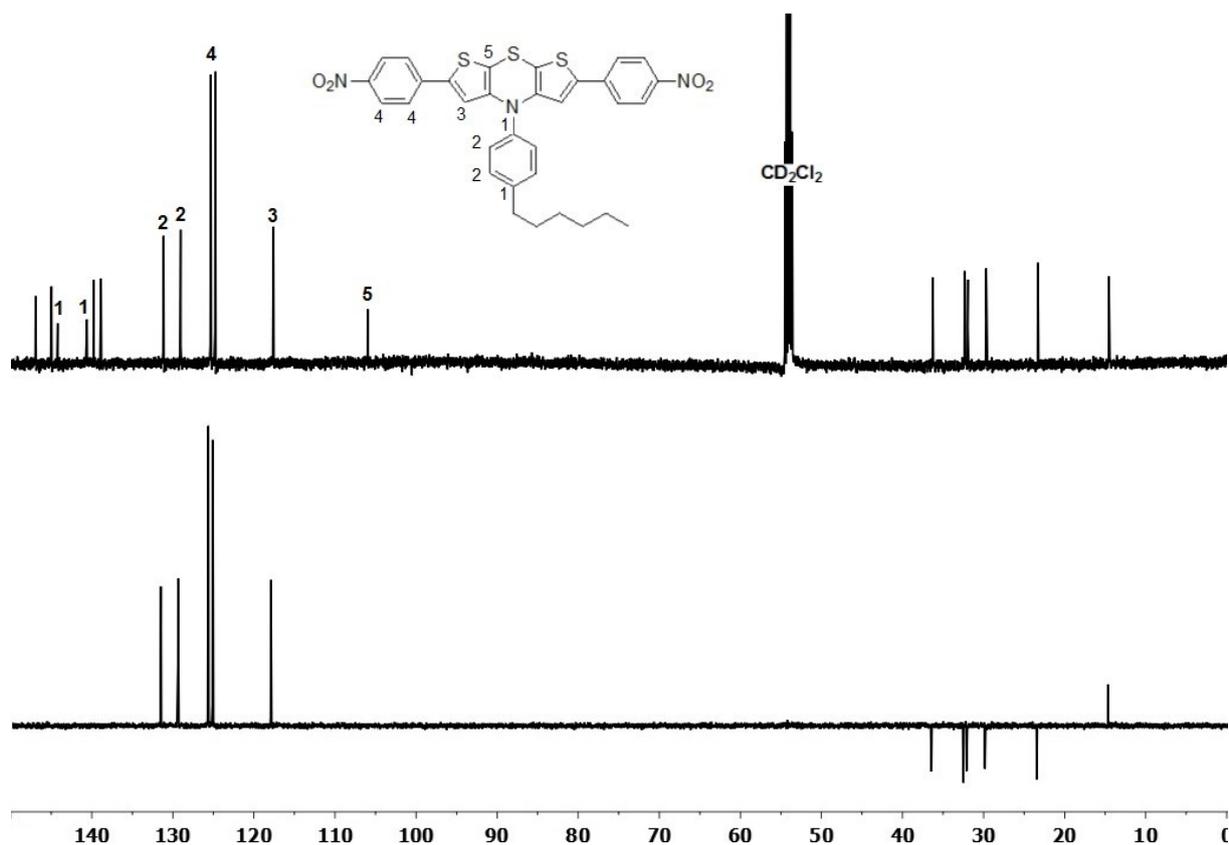
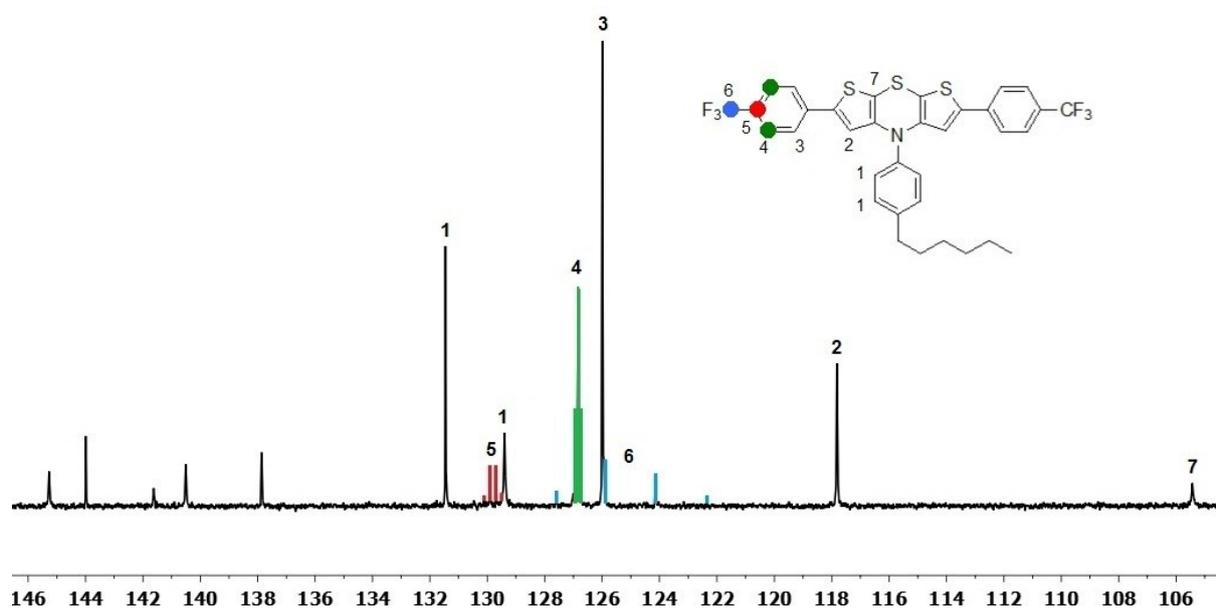


Abb. 3.55:  $^{13}\text{C}$ - (oben) und  $^{13}\text{C}$ -DEPT-NMR Spektrum (unten) von Verbindung **13h** ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 125 MHz, RT).

Das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von Verbindung **13f** stellt wie die Spektren von Verbindungen **1f** und **1l** einen Sonderfall dar, weil in den Verbindungen Fluor enthalten ist. Aufgrund seines Kernspins von  $I = \frac{1}{2}$  ist Fluor NMR-aktiv und spaltet die Signale der Kohlenstoffkerne in seiner Nähe auf. In Verbindung **13f** sind in jedem Trifluormethylsubstituenten drei Fluoratome enthalten, so dass die Signale der benachbarten Kohlenstoffkerne in Quartetts aufgespalten werden. Je näher beieinander Kohlenstoff- und Fluorkern ist, desto größer ist die Kopplungskonstante der Aufspaltung. Aufgrund dieses Zusammenhangs lassen sich im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von Verbindung **13f** (Abb. 3.56) viele Signale genau zuordnen. Aufgrund der zunehmenden Größe ihrer Kopplungskonstanten von  $^3J = 3.8$  Hz,  $^2J = 32.5$  Hz und  $^1J = 271.6$  Hz lassen sich die Signale der Kohlenstoffkerne C4-C6 mühelos zuordnen. Das Signal der in Bezug zur Trifluormethylgruppe *meta*-ständigen Kohlenstoffkerne C3 zeigt kein

Aufspaltungsmuster mehr. Wegen der maximalen Intensität lässt sich dieses Signal jedoch ebenfalls problemlos zuordnen. Die Zuordnung der weiteren Signale erfolgt wie schon zuvor beschrieben.



**Abb. 3.56:** Aromatischer Bereich des  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrums von Verbindung **13f** (Aceton- $d_6$ /CS $_2$  1:1, 150 MHz, T = 313 K).

Bei vielen Verbindungen **13** gestaltete sich die Aufnahme der  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren als schwierig, da die Signale im aromatischen Bereich oftmals nicht aufgezeichnet wurden. Eine Lösung dieses Problems stellte die Aufnahme der Spektren bei einer Temperatur von T = 313 K dar. Ein weiteres Problem bei der Aufnahme aller NMR-Spektren bestand in der schlechten Löslichkeit vieler Substanzen **13** und **14**. Als optimales Lösemittel zur Aufnahme der NMR-Spektren erwies sich eine Mischung aus Aceton- $d_6$  und Kohlenstoffdisulfid im Verhältnis 2:1 bis 1:2. Aus diesen Gründen sind die NMR-Spektren vieler Verbindungen bei einer erhöhten Temperatur in der eher ungebräuchlichen Lösemittelmischung Aceton- $d_6$ /CS $_2$  gemessen.

Aufgrund der hohen molaren Massen von Verbindungen **13** und **14** insbesondere von Verbindung **13m** wurden die Moleküle mittels MALDI-Massenspektrometrie vermessen. Die Anwesenheit des jeweiligen Molpeaks belegt die zugehörigen Strukturen. Ohne Ausnahme ließ sich in jedem Massenspektrum ein weiterer charakteristischer Peak bei [M+17] finden.

In den IR-Spektren von Verbindungen **13** und **14** lassen sich aufgrund der großen strukturellen Ähnlichkeit viele identische Banden finden. Auf das Dithienothiazin-Grundgerüst lassen sich vier verschiedene Typen an Schwingungsbanden zurückführen. Signale im Bereich von 3000-3100  $\text{cm}^{-1}$  werden durch die Streckschwingung des Thiophengerüsts hervorgerufen. Einen weiteren Hinweis auf das Dithienothiazin-Grundgerüst liefern Banden bei 1370-1410  $\text{cm}^{-1}$  und 690-715  $\text{cm}^{-1}$ , denn sie liegen im typischen Bereich für CH-out-of-

*plane*-Schwingungen von Thiophenen.<sup>156</sup> Die Signale bei 1500-1600 cm<sup>-1</sup> liefern einen weiteren Hinweis auf Thiophen-Einheiten, da bei dieser Energie C=C-Valenzschwingungen von aromatischen und auch heteroaromatischen Systemen erscheinen. Als letztes lassen sich Banden bei 1250-1360 cm<sup>-1</sup> der C<sub>Ar</sub>-N Streckschwingung zuordnen. Neben diesen Banden des Dithienothiazin-Grundgerüsts treten in den IR-Spektren noch für die Substituenten charakteristische Banden auf. Die IR-Spektren der *para*-arylsubstituierten Dithienothiazine **13a-13h** und **14a** weisen im Bereich von 790-830 cm<sup>-1</sup> starke Banden auf, welche von der *out-of-plane* Schwingung von 1,4-disubstituierten Benzolderivaten stammen. In mittelstarker oder schwacher Form lässt sich bei Verbindungen **13i-m**, **14c** und **14d** bei der gleichen Wellenzahl ebenfalls ein Signal finden, welches von den Schwingungen des Hexylphenyl-Substituenten stammt.

Trotz intensiver Bemühungen konnte von keinem der 2-mono- und 2,6-di(hetero)-arylsubstituierten Dithienothiazine ein Einkristall erhalten werden, welcher für eine Bestimmung der Kristallstruktur geeignet war. Entweder handelte es sich bei den Produkten um Öle oder sie wiesen eine wachsartige Konsistenz auf. Die Verbindungen mit dem richtigen Aggregatzustand fielen beim Auskristallisieren entweder als feines Pulver oder in Form von sehr feinen nadelförmigen Kristallen aus. Um trotzdem einen Eindruck von der räumlichen Anordnung der Atome zu gewinnen wurde die Geometrie mehrerer 2,6-diarylsubstituierter Dithienothiazine optimiert. Die gute Übereinstimmung zwischen den rechnerisch optimierten Geometrien mit den Daten der Röntgenstrukturanalyse von Verbindung **1e** und **1m** legen die Vermutung nahe, dass auch im Fall der 2,6-diarylsubstituierten Dithienothiazine Rechnungen die Realität möglichst genau abbilden.

Die Optimierung der Geometrie erfolgte mit Gaussian03<sup>1</sup> mit dem B3LYP-Funktional<sup>2</sup> und 6-311G\*<sup>3</sup> als Basissatz. Zur Minimierung der Anzahl benötigter Basisfunktionen wurde für alle Berechnungen die Hexylkette zu einer Ethylkette trunkiert. Als Beispiele für Arylsubstituenten mit donierendem, neutralem und elektronenziehendem Charakter erfolgte die Geometrieoptimierung für Verbindungen **13a**, **13c** und **13g**. Als Beispiele für Verbindungen mit unterschiedlichem Substitutionsmuster wurde zusätzlich die Geometrie der drei Konstitutionsisomere **13h**, **13i** und **13j** optimiert, um dem Einfluss der Position eines Substituenten auf die Geometrie zu untersuchen. Zu Vergleichszwecken wurde die Geometrie von Verbindung **1p** ebenfalls optimiert. Verbindung **1p** besitzt eine gefaltete Struktur, bei welcher der Faltwinkel entlang der SN-Achse 140.2° beträgt. Der *para*-Ethylphenyl-Substituent am Stickstoff ist quasi-axial in Bezug auf den Thiazinring gebunden. Diese Ergebnisse lassen sich bei allen Diaryldithienothiazinen wiederfinden, wodurch sich zeigt, dass die Arylsubstitution des Dithienothiazins fast keinen Einfluss auf die Geometrie des Dithienothiazin-Grundgerüsts besitzt (Tab. 3.12, Abb. 3.57).

**Tab. 3.12:** Ausgewählte Bindungsverhältnisse nach Geometrieoptimierung von Verbindung **13a**, **13c**, **13g-13j** und **1p**.

| Betrachtete Größe/<br>Verbindung | Orientierung des<br>Hexylphenyl-<br>substituent | Faltwinkel/° | Verdrillung des<br>Arylsubstituent/° |
|----------------------------------|---|--------------|--------------------------------------|
| <b>13a</b>                       | quasi-axial                                     | 140.3        | 30.8                                 |
| <b>13c</b>                       | quasi-axial                                     | 140.7        | 33.4                                 |
| <b>13g</b>                       | quasi-axial                                     | 141.1        | 28.2                                 |
| <b>13h</b>                       | quasi-axial                                     | 141.1        | 28.0                                 |
| <b>13i</b>                       | quasi-axial                                     | 140.6        | 28.1                                 |
| <b>13j</b>                       | quasi-axial                                     | 141.1        | 59.8                                 |
| <b>1p</b>                        | quasi-axial                                     | 140.2        | ---                                  |

Vergleicht man hingegen die Größe der Verdrillung der Arylsubstituenten gegenüber dem Dithienothiazin-Grundgerüst in der Reihe der diarylsubstituierten Dithienothiazine, so zeigt sich, dass die Verdrillung in vielen Fällen einen Wert von um 30° besitzt. Diese geringe Verdrillung von etwa 30° ermöglicht eine Überlappung der  $\pi$ -Orbitale der Phenylsubstituenten und des Dithienothiazin-Grundgerüsts, wodurch ein ausgedehntes  $\pi$ -System geschaffen wird. Bei einem Vergleich der elektronischen Natur der Substituenten mit der Größe des Falwinkels oder der Verdrillung der Arylsubstituenten lässt sich kein klarer Zusammenhang finden.

Die signifikanteste Abweichung von dem Wert von etwa 30° für die Verdrillung der Arylsubstituenten gegenüber dem Dithienothiazin stellt die *ortho*-Nitrophenyl-substituierte Verbindung **13j** dar, denn in diesem Fall ist der Winkel zwischen Substituent und Dithienothiazin mit einem Wert von 59.8° doppelt so groß wie in den übrigen Fällen (Abb. 3.57). Die Erklärung für diese auffällig große Verdrillung ist in sterischen Gründen zu suchen und hat zur Folge, dass eine Überlappung der  $\pi$ -Orbitale der Phenylsubstituenten und des Dithienothiazin-Grundgerüsts nur sehr schlecht möglich ist und kein neues ausgedehntes  $\pi$ -System entstehen kann.

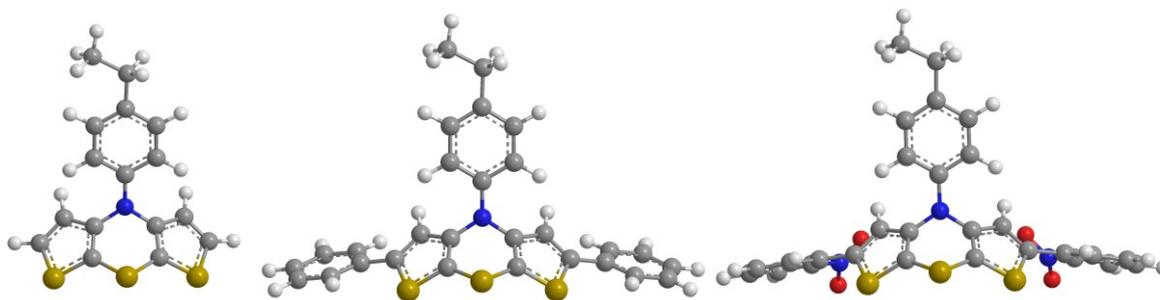


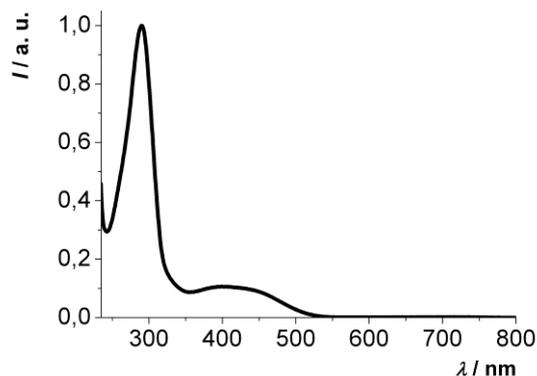
Abb. 3.57: Geometrieoptimierte Strukturen von Verbindungen **1p** (links), **13c** (Mitte) und **13j** (rechts).

### 3.5.4 Elektronische Eigenschaften 2-mono- und 2,6-di(hetero)arylsubstituierter Dithienothiazine

Die Untersuchung der elektronischen Eigenschaften der 2,(6-di)(hetero)arylsubstituierten Dithienothiazine erfolgte experimentell durch Absorptions- und Fluoreszenzspektroskopie sowie mittels Cyclovoltammetrie. Darüber hinaus wurden zum theoretischen Verständnis der Ergebnisse ausgewählte Moleküle mittels DFT- oder TD-DFT-Rechnungen eingehend untersucht.

Bei einem Vergleich der Absorptionseigenschaften von Verbindungen **13c** und **1p** (Tab. 3.13) lässt sich feststellen, dass eine Vergrößerung des  $\pi$ -Systems von Verbindung **1p** um zwei Phenylringe eine bathochrome Verschiebung beider Absorptionsmaxima zur Folge hat. Während das erste Absorptionsmaximum von 240 nm zu 290 nm verschoben wird, findet beim zweiten, intensitätsschwächeren Absorptionsmaximum eine bathochrome Verschiebung von 318 nm zu 400 nm statt. Die bathochrome Verschiebung des zweiten Absorptionsmaximums ist stärker ausgeprägt als bei der ersten Absorptionsbande, woraus sich schließen lässt, dass dieser Übergang stärker von einer Vergrößerung des  $\pi$ -Systems beeinflusst wird.

Vergleicht man die Absorptionseigenschaften der 2,6-di(hetero)arylsubstituierten Dithienothiazine **13** untereinander (Tab. 3.13), so fällt mit Ausnahme von Verbindung **13m** eine Übereinstimmung ihres Absorptionsverhaltens auf (Abb. 3.58). Alle Verbindungen weisen ein erstes Absorptionsmaximum bei einer Wellenlänge von 264-332 nm auf und darüber hinaus findet sich ein weiteres Maximum bei einer Wellenlänge von 367-524 nm. Verbindung **13h** zeigt zusätzlich zu den bereits genannten Absorptionsbanden eine Dritte bei einer Wellenlänge von 254 nm.



**Abb. 3.58:** Absorptionsspektrum von Verbindungen **13c** ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , RT) als Beispiel für die Absorptionsbanden 2,6-di(hetero)aryls substituierter Dithienothiazine.

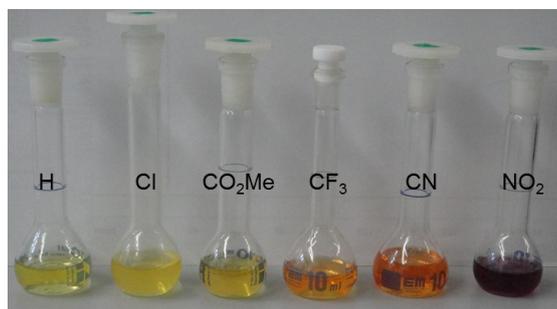
Vergleicht man die Lage der zweiten Absorptionsbande von Verbindungen **13** genauer untereinander (Tab. 3.13), so fällt auf, dass mit zunehmender Akzeptorstärke der Substituenten die Lage der Bande zunehmend bathochrom verschoben ist. Das gleiche gilt in weniger ausgeprägter Form für die erste Absorptionsbande ebenfalls. Bei diesem Trend fällt Verbindung **13j** etwas aus dem Raster, aber sie ist auch die einzige Verbindung mit einem *ortho*-ständigen Substituenten, was eine mögliche Erklärung für diese Auffälligkeit liefert. In allen Fällen besitzt die erste Absorptionsbande bei einer Wellenlänge von  $\lambda \approx 295$  nm eine größere Intensität.

**Tab. 3.13:** Absorptionseigenschaften von Verbindungen **13a-13m**, **14a-14d** und **1p** ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , RT, Maxima mit dem größten Extinktionskoeffizienten sind fett markiert).

| Verbindung | Absorption $\lambda_{max}/\text{nm}$ | Verbindung | Absorption $\lambda_{max}/\text{nm}$              |
|------------|--------------------------------------|------------|---|
| <b>13a</b> | <b>295</b> , 367 (sh)                | <b>13i</b> | <b>286</b> , 440                                  |
| <b>13b</b> | <b>294</b> , 385                     | <b>13j</b> | <b>264</b> , 452                                  |
| <b>13c</b> | <b>290</b> , 400                     | <b>13k</b> | <b>292</b> , 414                                  |
| <b>13d</b> | <b>296</b> , 409                     | <b>13m</b> | 239 (sh), 267 (sh),<br><b>291</b> , 349, 422 (sh) |
| <b>13e</b> | <b>309</b> , 455                     | <b>14a</b> | <b>250</b> , 328, 511                             |
| <b>13f</b> | <b>298</b> , 431                     | <b>14c</b> | 237 (sh), <b>300</b> ,<br>355 (sh), 420 (sh)      |
| <b>13g</b> | <b>310</b> , 457                     | <b>14d</b> | 238, <b>292</b> , 367, 449                        |
| <b>13h</b> | 254, <b>332</b> , 524                | <b>1p</b>  | <b>240</b> , 318                                  |

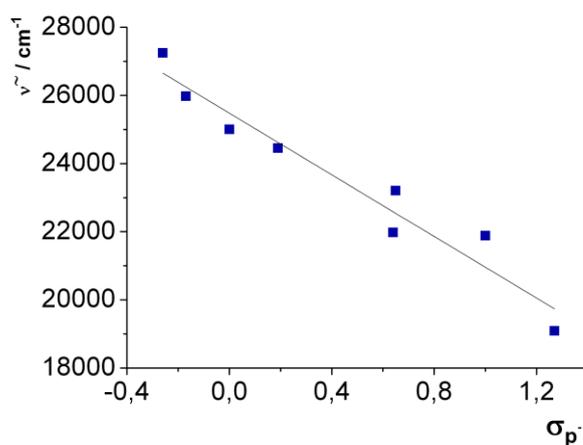
Die diskutierten Unterschiede im Absorptionsverhalten mit zunehmender Akzeptorstärke spiegeln sich auch im farblichen Eindruck der Lösungen von Verbindungen **13c-13h** wider (Abb. 3.59). Während eine Lösung von Verbindung **1p** sich hellgelb mit einem Stich ins

Grüne zeigt, nimmt die Farbintensität der diarylsubstituierten Dithienothiazine **13** von intensiv gelb über orange-rot bis hin zu dunkelviolett zu (Abb. 3.59).



**Abb. 3.59:** Farbeindruck von Verbindungen **13c-13h** (von links) in Lösung (Dichlormethan).

Diese Beobachtung lässt sich anhand eines *Hammett*-Diagramms quantifizieren, in dem die Energie der langwelligsten Absorption gegen den Substituenten-Parameter  $\sigma_p^-$  des jeweiligen Substituenten aufgetragen ist (Abb. 3.60). Der lineare Zusammenhang ( $r^2 = 0.942$ ) zwischen der Energie der langwelligsten Absorption und dem Substituenten-Parameter belegt den Einfluss des Substituenten auf das Absorptionsverhalten über induktive und mesomere Einflüsse, wobei die mesomeren Einflüsse überwiegen.



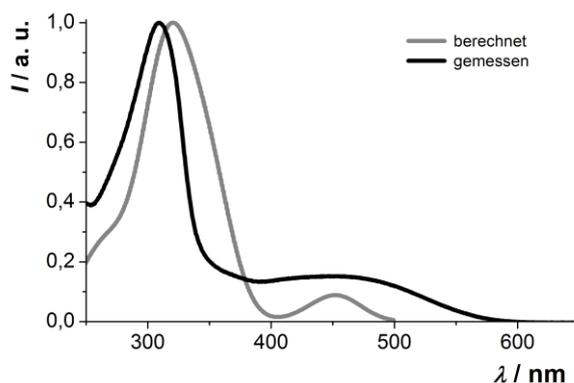
**Abb. 3.60:** Korrelation der langwelligsten Absorption mit *Hammetts*  $\sigma_p^-$ -Parametern<sup>68</sup> ( $\tilde{\nu} = -4522 \text{ cm}^{-1} \cdot \sigma_p^- + 25480 \text{ cm}^{-1}$ ,  $r^2 = 0.942$ ).

Verbindung **13m** besitzt ein Absorptionsverhalten, das sich signifikant von den restlichen 2,6-di(hetero)arylsubstituierten Dithienothiazinen unterscheidet. Als einzige Verbindung besitzt sie vier Absorptionssignale, von denen zwei in Form eines Maximums auftreten, während die anderen beiden sich als Schulter zeigen. Die Maxima liegen bei Wellenlängen von 291 und 349 nm und die Schultern sind bei Wellenlängen von 239, 267 und 422 nm zu erkennen (siehe Abb. 3.64, blaue Linie). Ein Vergleich der Absorptionsdaten von Verbindung **13m** mit den Daten von Verbindung **1p** und den Absorptionsdaten von *N*-Hexylphenothiazin<sup>240</sup> lässt erkennen, dass kein additives Absorptionsverhalten der beiden

tricyclischen Heterocyclustypen vorliegt. Stattdessen zeigt Verbindung **13m** das Absorptionsverhalten eines neuartigen, ausgedehnten  $\pi$ -Systems.

Die 2-(hetero)arylsubstituierten Dithienothiazine zeichnen sich durch das Auftreten von mindestens drei Absorptionsbanden aus. Die Lage dieser Absorptionsbanden ist eher uneinheitlich (Tab. 3.13), was an der Verschiedenartigkeit der Substituenten liegen kann. Verbindung **14a** zeichnet sich durch ein Absorptionsverhalten aus, welches der analogen disubstituierten Verbindung **13h** stark ähnelt. Der einzige Unterschied besteht darin, dass bei Verbindung **14a** das Absorptionsmaximum mit der größten Intensität das kurzwelligste ist und alle Absorptionsbanden leicht hypsochrom verschoben sind, wofür die Ursache im verkleinerten  $\pi$ -System zu suchen ist.

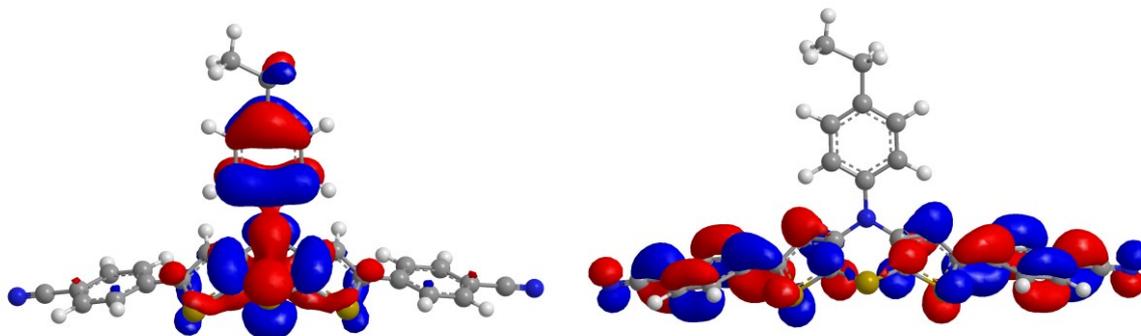
Um einen tieferen Einblick in die Ursachen für die Absorptionseigenschaften der 2,6-diarylsubstituierten Dithienothiazine zu gewinnen, wurden verschiedene Grenzorbitale<sup>1,2,3</sup> von Verbindung **13g** berechnet und es wurde zusätzlich ein UV-Spektrum von der gleichen Verbindung mittels TD-DFT-Rechnung<sup>160</sup> simuliert. Beim Vergleich von gemessenem und simuliertem UV-Spektrum (Abb. 3.61) fällt die ausgezeichnete Übereinstimmung sofort ins Auge. Im gemessenen Absorptionsspektrum gibt es eine intensitätsschwache Absorptionsbande bei einer Wellenlänge von 455 nm und eine weitere intensive Bande bei 315 nm. Im simuliertem UV-Spektrum gibt es in perfektem Einklang dazu eine schwache Absorptionsbande bei 455 nm, welche zu 48 % aus dem HOMO-LUMO Übergang besteht. Zusätzlich zeigt sich eine intensive Bande bei einer Wellenlänge von 315 nm mit einer Schulter bei einer Wellenlänge von 350 nm. Die intensive Absorptionsbande besteht zu einem Anteil von 43 % aus dem Übergang HOMO zu LUMO+2, während die Schulter das Resultat des Übergangs HOMO-1 zu LUMO ist.



**Abb. 3.61:** Vergleich des gemessenen und berechneten UV-Spektrums von Verbindung **13g**.

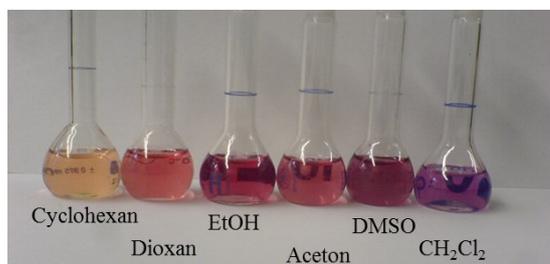
Zur Visualisierung des Übergangs von HOMO zu LUMO wurde die Gestalt der Grenzorbitale berechnet (Abb. 3.62). Bei einem Vergleich beider Grenzorbitale fällt auf, dass die

Koeffizientendichte in beiden Grenzorbitalen sehr unterschiedlich verteilt ist. Im HOMO ist die Koeffizientendichte ausschließlich auf dem Dithienothiazin-Grundgerüst und auf dem Ethylphenylsubstituenten lokalisiert. Im Gegensatz dazu liegen die Elektronenkoeffizienten im LUMO auf dem Dithienothiazin-Grundgerüst sowie den Phenylsubstituenten, während gar keine Elektronenkoeffizienten auf dem Substituent am Stickstoff zu finden sind.



**Abb. 3.62:** Gestalt der Grenzorbitale von Verbindung **13g**: HOMO (links), LUMO (rechts).

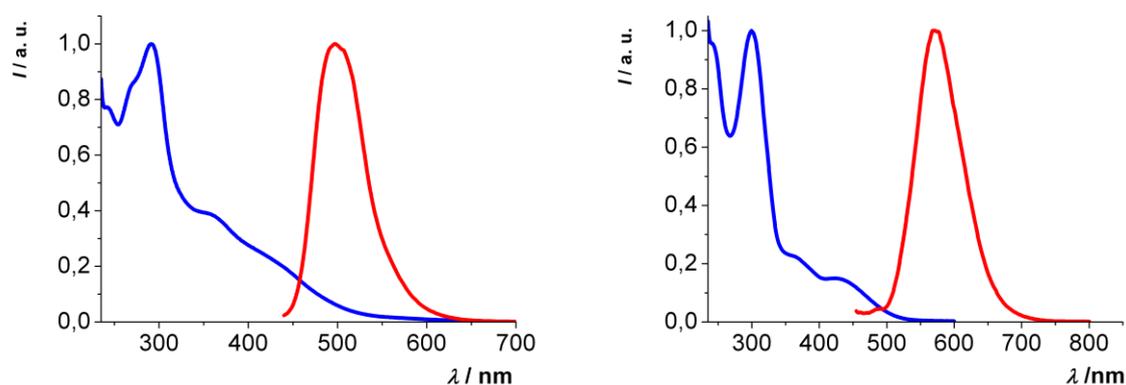
Die weitere Untersuchung der Absorptionseigenschaften von Verbindungen **13** ergab, dass Verbindung **13h** als einzige Verbindung Absorptionssolvatochromie zeigte (Abb. 3.63). Bei der beobachteten Solvatochromie handelt es sich um positive Solvatochromie, da mit zunehmender Lösemittelpolarität das Absorptionssignal bathochrom verschoben wird. So erscheint eine Lösung von Verbindung **13h** in einem unpolaren, aprotischen Lösemittel orange, während der Farbeindruck in einem polaren aprotischen Lösemittel dunkelviolet ist. Bei den Vermessungen der Absorptionseigenschaften konnte lediglich eine eher kleine Verschiebung des langwelligsten Absorptionsmaximums um eine Wellenzahl von  $\tilde{\nu} = 1155 \text{ cm}^{-1}$  gemessen werden, denn das Absorptionsmaximum variiert von 495 nm in Cyclohexan zu einem Wert von 525 nm in Dichlormethan. Die enorme Intensivierung des Farbeindrucks kann neben der Verschiebung des Absorptionsmaximums auch mit einer Verbreiterung der Absorptionsbande erklärt werden.



**Abb. 3.63:** Lösungen von Verbindung **13h** in unterschiedlichen Lösemitteln.

Neben den Absorptionseigenschaften wurden von sämtlichen Verbindungen auch die Fluoreszenzeigenschaften untersucht. Genau wie die in den vorigen Kapiteln diskutierten

Dithienothiazine zeigen auch die meisten (di)(hetero)arylsubstituierten Dithienothiazine keine detektierbare Fluoreszenz. Lediglich vier Verbindungen bilden die große Ausnahme von dieser Beobachtung. Bei diesen vier Verbindungen handelt es sich um Verbindungen **13k**, **13m**, **14c** und **14d**. Bei Anregung ins langwelligste Absorptionsmaximum erschien jeweils eine Emissionsbande in Form eines relativ scharfen Signals bei Wellenlängen von 434-606 nm (Tab. 3.14, Abb. 3.64).



**Abb. 3.64:** Absorptions- (blau) und Emissionsspektren (rot) von Verbindungen **13m** (links) und **14c** (rechts), ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , RT).

Bei Anregung in andere Absorptionsmaxima blieben die Emissionsbanden bei gleicher Wellenlänge erhalten, während die Intensität variierte. Aus der Lage der Emissionsmaxima ergeben sich mit Werten von  $3800\text{-}6250\text{ cm}^{-1}$  relativ große *Stokes*-Verschiebungen, wofür die Erklärung in einer großen Geometrieveränderung zwischen Grund- und angeregtem Zustand zu suchen ist. Verbindung **13k** besitzt als einzige Verbindung zwei Emissionsmaxima, welche bei Wellenlängen von 434 und 560 nm liegen (Tab. 3.14). Für das intensitätsstärkere Maximum ergibt sich eine kleine *Stokes*-Verschiebung, so dass der zugehörige Übergang mit keiner großen Geometrieänderung verbunden ist.

**Tab. 3.14:** Absorptions- und Emissionseigenschaften von Verbindungen **13k**, **13m**, **14c** und **14d** (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, RT, Maxima mit der größten Intensität sind fett markiert).

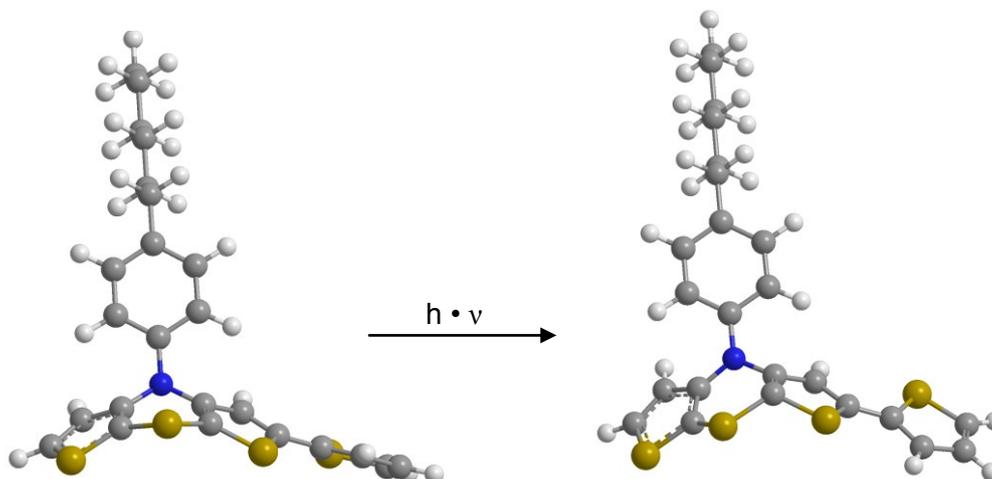
| Betrachtete Größe/<br>Verbindung | Absorption $\lambda_{max}$ / nm                   | Emission $\lambda_{max}$ / nm<br>( $\lambda_{Anregung}$ /nm)) | Stokes-<br>Verschiebung/cm <sup>-1</sup> |
|----------------------------------|---|---|--|
| <b>13k</b>                       | <b>292</b> , 414                                  | <b>434</b> , 560 (380)  | 1100, 5200                               |
| <b>13m</b>                       | 239 (sh), 267 (sh),<br><b>291</b> , 349, 418 (sh) | 497 (420)   | 3800                                     |
| <b>14c</b>                       | 237 (sh), <b>300</b> ,<br>355 (sh), 420 (sh)      | 569 (425)   | 6250                                     |
| <b>14d</b>                       | 238 (sh), <b>292</b> ,<br>367, 449                | 606 (450)   | 5800                                     |

Ein Vergleich der Fluoreszenzdaten von Verbindung **13m** mit den Emissionseigenschaften von *N*-Hexylphenothiazin, welches in Dichlormethan bei einer Wellenlänge von  $\lambda_{max}(Em) = 444$  nm sein Emissionsmaximum hat,<sup>240</sup> zeigt, dass in Verbindung **13m** nicht die Fluoreszenz des Phenothiazins beobachtet wird. Ein Vergleich der Fluoreszenzdaten von Verbindung **14c** mit den Daten von Bithiophen, das in Dichlormethan ein Absorptionsmaximum bei einer Wellenlänge von 364 nm zeigt, belegt, dass auch in der Fluoreszenz der Bithiophen-Subeinheit nicht die Ursache für die beobachtete Fluoreszenz liegt, sondern dass ein neues fluoreszentes System entstanden ist. Diese Beobachtungen erlauben den Schluss, dass die nicht fluoreszente Stoffklasse der Dithienothiazine durch Einführung eines geeigneten Substituenten zum Emittieren gebracht werden kann.

Um einen Einblick in die Ursache für die Fluoreszenz dieser Verbindungen zu gewinnen wurde die Geometrie des Grundzustandes und des ersten schwingungsrelaxierten Zustandes von Verbindung **14c** optimiert. Die Berechnungen erfolgten mit dem Programmpaket Turbomole unter Verwendung von B3LYP<sup>2</sup> als Funktional und TZVP<sup>161</sup> als Basissatz. Im Einklang zu den geometrieoptimierten Strukturen weiterer Dithienothiazine (vgl. z. B. Abb. 3.27 oder 3.59) weist die optimierte Struktur des Grundzustandes eine entlang der SN-Achse des Thiazinrings gefaltete Struktur auf, wobei der Faltwinkel eine Größe von  $\theta = 140.4^\circ$  besitzt. Der *para*-Hexylphenylsubstituent nimmt eine quasi-axiale Orientierung in Bezug auf den Thiazinring an und zeigt sich gegenüber diesem als nur sehr wenig verdreht (Abb. 3.65, links).

Eine Optimierung der Geometrie des ersten angeregten Zustands ist im Gegensatz zu Verbindung **1m** möglich und zeigt, dass sich die Geometrie des Grundzustandes stark von der Geometrie des ersten angeregten Zustandes unterscheidet (Abb. 3.65, rechts). Die Unterschiede liegen in der Faltung des Dithienothiazin-Grundgerüsts, welches im

angeregten Zustand nicht mehr symmetrisch entlang der SN-Achse gefaltet ist. Stattdessen liegen der linke Thiophenring und der Thiazinring des Grundgerüsts planar in einer Ebene, während der rechte Thiazinring des Grundgerüsts abgewinkelt erscheint. Diese große Änderung der Geometrie während der Anregung mit Licht wird experimentell durch eine große *Stokes-Verschiebung* von  $6250\text{ cm}^{-1}$  belegt.

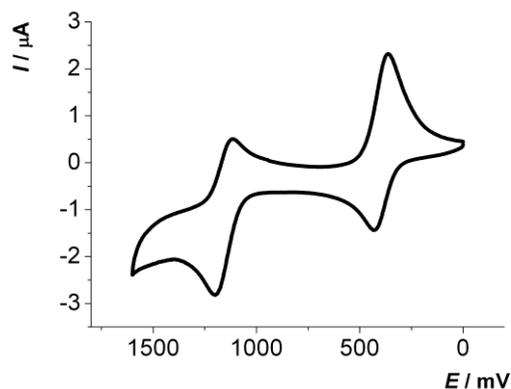


**Abb. 3.65:** Geometrie des Grundzustands (links) und des ersten angeregten Zustands (rechts) von Verbindung **14c**.

Die Ergebnisse der Berechnungen der angeregten Zustände von Verbindungen **1m** (Kapitel 3.3.3) und **14c** legen die Vermutung nahe, dass die meisten Dithienothiazine aufgrund einer konischen Durchschneidung vom Grundzustand und ersten angeregten Zustand nicht fluoreszieren. Bei den wenigen fluoreszenten Dithienothiazinen liegt keine konische Durchschneidung von Grundzustand und erstem angeregten Zustand vor, so dass sich die Geometrie des angeregten Zustands rechnerisch optimieren lässt.

Neben der Untersuchung der Absorptions- und Emissionseigenschaften wurden die elektronischen Eigenschaften der 2-mono- und 2,6-di(hetero)arylsubstituierten Dithienothiazine mittels Cyclovoltammetrie untersucht. Da sich die Oxidationssignale von Verbindung **13m** stark von den Signalen der übrigen 2-mono- und 2,6-di(hetero)arylsubstituierten Dithienothiazine unterscheiden, wird das Cyclovoltammogramm von Verbindung **13m** im Anschluss separat besprochen.

Mit Ausnahme von Verbindungen **13k** und **14d** weisen alle Verbindungen zwei klar voneinander getrennte, reversible Oxidationen mit *Nernstschem* Verhalten auf (Abb. 3.66). Verbindung **13k** und **14d** zeigen im Gegensatz dazu lediglich eine reversible Oxidation mit *Nernstschem* Verhalten, während die zweite Oxidation irreversibel ist.



**Abb. 3.66:** Cyclovoltammogramm von Verbindung **13c** als Beispiel für die Oxidationssignale 2-mono- und 2,6-di(hetero)-arylsubstituierter Dithienothiazine ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , RT, 0.1 M  $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{PF}_6]$ ,  $\nu = 100$  mV/s, Pt-Arbeits-, Ag/AgCl-Referenz- und Pt-Gegenelektrode).

Die Erstoxidation von Verbindungen **13** und **14** nimmt Werte zwischen 272 und 502 mV an, während die Werte für die Zweitoxidation zwischen 999 und 1249 mV variieren (Tab. 3.15). Die Semichinonbildungskonstanten  $K_{SEM}$  besitzen Werte von  $0.07 \cdot 10^{13}$  bis  $4.76 \cdot 10^{13}$ . Damit liegen sie im Schnitt um eine Größenordnung niedriger als die Werte der entsprechenden *N*-substituierten Dithienothiazine **1**. Die Einführung von Arylsubstituenten bewirkt demzufolge eine Stabilitätseinbuße der zugehörigen Radikalkationen. Trotzdem deutet die Größenordnung der Werte für die Semichinonbildungskonstanten auf außergewöhnlich stabile Radikalkationen hin.

**Tab. 3.15:** Cyclovoltametrische Daten von Verbindungen **13a-13l** und **14a, 14c, 14d** ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , RT, 0.1 M  $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{PF}_6]$ , Pt-Arbeits-, Ag/AgCl-Referenz- und Pt-Gegenelektrode), korrigiert gegen Decamethylferrocen als externen Standard mit  $E_0^{0/+1} = -95$  mV.

| Verbindung | $E_{1/2}^{0/+1}$ / mV | $E_{1/2}^{+1/+2}$ / mV | $K_{SEM}$            |
|------------|-----------------------|------------------------|----------------------|
| <b>13a</b> | 272                   | 999                    | $0.21 \cdot 10^{13}$ |
| <b>13b</b> | 316                   | 1084                   | $1.04 \cdot 10^{13}$ |
| <b>13c</b> | 343                   | 1116                   | $1.26 \cdot 10^{13}$ |
| <b>13d</b> | 379                   | 1125                   | $0.44 \cdot 10^{13}$ |
| <b>13e</b> | 415                   | 1157                   | $0.38 \cdot 10^{13}$ |
| <b>13f</b> | 436                   | 1182                   | $0.44 \cdot 10^{13}$ |
| <b>13g</b> | 480                   | 1212                   | $0.26 \cdot 10^{13}$ |
| <b>13h</b> | 502                   | 1240                   | $0.32 \cdot 10^{13}$ |
| <b>13i</b> | 475                   | 1232                   | $0.68 \cdot 10^{13}$ |
| <b>13j</b> | 442                   | 1249                   | $4.76 \cdot 10^{13}$ |
| <b>13k</b> | 413                   | Irreversibel           | ---                  |

**Fortsetzung Tab. 3.16:** Cyclovoltammetrische Daten von Verbindungen **13a-13l** und **14a, 14c, 14d** ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , RT, 0.1 M  $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{PF}_6]$ , Pt-Arbeits-, Ag/AgCl-Referenz- und Pt-Gegenelektrode), korrigiert gegen Decamethylferrocen als externen Standard mit  $E_0^{0/+1} = -95$  mV.

| Verbindung | $E_{1/2}^{0/+1}$ / mV | $E_{1/2}^{+1/+2}$ / mV | $K_{SEM}$              |
|------------|-----------------------|------------------------|------------------------|
| <b>13l</b> | 352                   | 1051                   | $0.07 \cdot 10^{13}$   |
| <b>14a</b> | 426                   | 1210                   | $1.94 \cdot 10^{13}$   |
| <b>14c</b> | 357                   | 1132                   | $(1.37 \cdot 10^{13})$ |
| <b>14d</b> | 437                   | Irreversibel           | ---                    |
| <b>1p</b>  | 363                   | 1233                   | $55.7 \cdot 10^{13}$   |

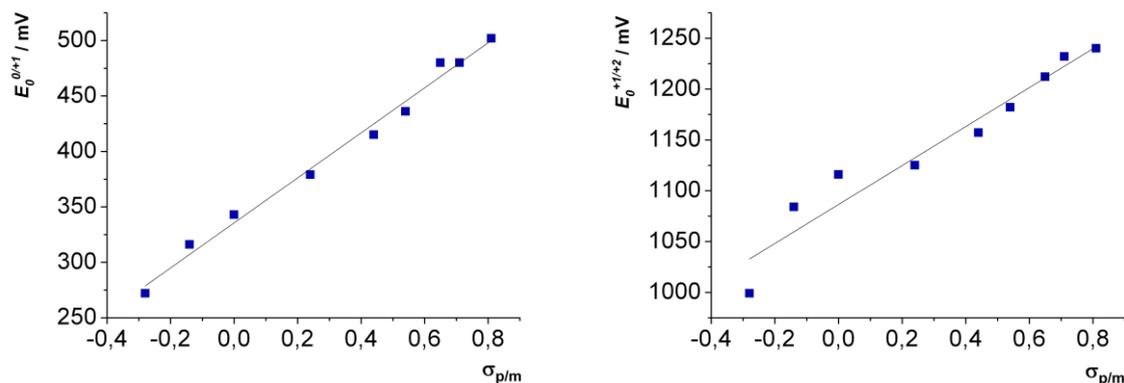
Bei Betrachtung der cyclovoltammetrischen Daten von Verbindungen **1p, 13** und **14** (Tab. 3.15) lassen sich verschiedenste Erkenntnisse gewinnen. Verbindung **1p** zeigt ihre Erstoxidation bei einem Oxidationspotential von  $E_{1/2}^{0/+1} = 363$  mV und ihre Zweitoxidation bei  $E_{1/2}^{+1/+2} = 1233$  mV. Im Gegensatz dazu hat die phenylsubstituierte Verbindung **13c** ihr erstes Oxidationspotential bei  $E_{1/2}^{0/+1} = 343$  mV und ihr zweites bei  $E_{1/2}^{+1/+2} = 1116$  mV. Beim Vergleich der Oxidationspotentiale zeigt sich einerseits, dass die Einführung der Phenylsubstituenten aufgrund der Erhöhung der Elektronendichte eine kleine Erleichterung der Erstoxidation bewirkt. Andererseits lässt sich bei der zweiten Oxidation die gleiche Tendenz feststellen, aber hier macht sich der Einfluss der Phenylsubstituenten in viel stärkerem Maß bemerkbar. Betrug die Differenz der Oxidationspotentiale im Fall der Erstoxidation lediglich  $\Delta E_{1/2}^{0/+1} = 20$  mV, so liegt sie im Fall der Zweitoxidation bei  $\Delta E_{1/2}^{+1/+2} = 117$  mV. Eine Erklärung für diese Beobachtung lässt sich anhand der Struktur eines ungeladenen Dithienothiazins sowie des zugehörigen Radikalkations finden. Liegen ungeladene Dithienothiazine in einer gewinkelten Form vor, so weitet sich der Falzwinkel während der Oxidation zum Radikalkation so weit auf, bis das System nahezu planarisiert ist. Im Fall des planarisierten Radikalkations entsteht zwischen Arylsubstituenten und Dithienothiazin ein vollständig delokalisiertes  $\pi$ -System, in welchem der mesomere Einfluss der Phenylsubstituenten voll zum Tragen kommt, was die Zweitoxidation gegenüber der unsubstituierten Verbindung (**1p**) stark erleichtert.

Ein Vergleich der cyclovoltammetrischen Daten von Verbindungen **1p, 13h** und **14a** zeigt, dass die Einführung des ersten Nitrophenyl-Substituenten eine Erhöhung des ersten Oxidationspotentials um  $\Delta E_{1/2}^{0/+1} = 63$  mV zur Folge hat. Die Einführung des zweiten Nitrophenyl-Substituenten verursacht eine weitere Erhöhung des ersten Oxidationspotentials um  $\Delta E_{1/2}^{0/+1} = 76$  mV. Diese Beobachtung bestätigt die Erwartungshaltung, dass mit der Einführung gleichartiger Substituenten das Oxidationspotential jeweils um den gleichen

Betrag erhöht bzw. verringert wird. Dieser Trend wird jedoch durch die Werte des zweiten Oxidationspotentials nicht bestätigt.

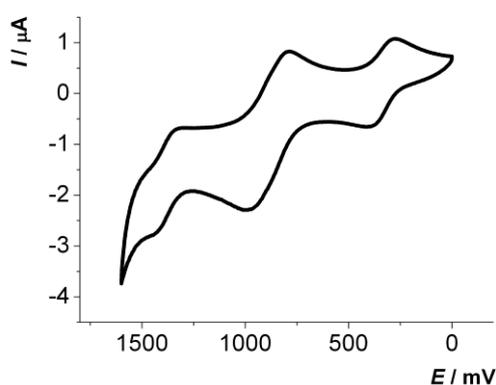
Zusätzlich lässt sich in der Reihe der *ortho*-, *meta*- und *para*-substituierten 2,6-Dinitrophenyl-Dithienothiazine der Einfluss der Lage des Substituenten auf das Oxidationspotential nachvollziehen. Bei Verbindung **13h** ist in dieser Reihe das erste Oxidationspotential mit einem Wert von  $E_{1/2}^{0/+1} = 502$  mV am höchsten, denn der Nitrophenyl-Substituent besitzt sowohl einen elektronenziehenden induktiven Effekt als auch einen elektronenziehenden mesomeren Effekt. Die *meta*-substituierte Verbindung **13i** besitzt das nächstniedrigere erste Oxidationspotential mit einem Wert von  $E_{1/2}^{0/+1} = 475$  mV, da bei ihr nur der elektronenziehende induktive Effekt des Nitrosubstituenten zum Tragen kommt. Das erste Oxidationspotential von Verbindung **13j** müsste eigentlich in der gleichen Größenordnung wie das Oxidationspotential von Verbindung **13h** liegen, da in *ortho*-Stellung sowohl induktive als auch mesomere Effekte wirken können. Stattdessen liegt ist erste Oxidationspotential von Verbindung **13j** mit einem Wert von  $E_{1/2}^{0/+1} = 442$  mV unerwartet klein. Als mögliche Ursache für diese Beobachtung kommen sterische Gründe in Betracht. Die *ortho*-Substitution bewirkt wahrscheinlich eine starke Verdrillung der Nitrophenyl-Substituenten, so dass eine Überlappung der  $\pi$ -Orbitale der Substituenten und des Dithienothiazin-Grundgerüsts nahezu unmöglich wird und in Folge das Oxidationspotential nur wenig durch den Nitrosubstituenten beeinflusst wird.

Außerdem erkennt man bei einem Vergleich der Oxidationspotentiale von Verbindungen **13a-13i** untereinander eine Abhängigkeit des Oxidationspotentials von der elektronischen Natur der Substituenten, denn Verbindungen mit elektronendonierendem Substituenten haben kleine Oxidationspotentiale, während Verbindungen mit Substituenten mit elektronenziehendem Charakter große Oxidationspotentiale besitzen. Diese Beobachtung lässt sich in Form eines *Hammett*-Diagramms quantifizieren, denn bei Auftragung der Oxidationspotentiale gegen die *Hammett*-Parameter  $\sigma_{pm}$  der Substituenten ergibt sich sowohl für das erste als auch für das zweite Oxidationspotential eine Gerade mit einem hohen Korrelationskoeffizienten (Abb. 3.67). Die Steigung beider *Hammett*-Diagramme liegt mit Werten von 201 mV für die Erstoxidation und 192 mV für die Zweitoxidation recht nahe beieinander, so dass der Einfluss des Substituenten auf die Größe der Oxidationspotentiale von Erst- und Zweitoxidation ungefähr gleich groß ist.



**Abb. 3.67:** Korrelation der ersten Oxidationspotentiale (links,  $E_0^{0/+1} = 201 \text{ mV} \cdot \sigma_{p/m} + 336 \text{ mV}$ ,  $r^2 = 0.989$ ) und zweiten Oxidationspotentiale (rechts,  $E_0^{+1/+2} = 192 \text{ mV} \cdot \sigma_{p/m} + 1086 \text{ mV}$ ,  $r^2 = 0.941$ ) mit *Hammetts*  $\sigma_p/\sigma_m$ -Parametern.<sup>67</sup>

Das Cyclovoltammogramm von Verbindung **13m** unterscheidet sich markant von den anderen Cyclovoltammogrammen, denn es lassen sich drei reversible Oxidationssignale erkennen. Diese Beobachtung liegt in der Tatsache begründet, dass Verbindung **13m** sich durch die Anwesenheit von drei Redoxzentren von den anderen Verbindungen **13** unterscheidet. Zwei dieser Redoxzentren sind Phenothiazine, während das dritte Redoxzentrum in einem Dithienothiazin besteht. Bei Betrachtung des Cyclovoltammogramms von Verbindung **13m** (Abb. 3.68) lassen sich zwei Oxidationssignale mit geringeren Intensitäten erkennen und ein weiteres Oxidationssignal mit einer ungefähr doppelt so großen Intensität. Aufgrund der Intensitäten und durch Vergleich mit den cyclovoltametrischen Daten von Verbindung **13c** lässt sich das erste Halbstufenpotential bei  $E_{1/2}^{0/+1} = 287 \text{ mV}$  der Erstoxidation des Dithienothiazins zuordnen. Das zweite Halbstufenpotential bei  $E_{1/2}^{+1/+3} = 837 \text{ mV}$  stammt aufgrund seiner großen Intensität von der Erstoxidation beider Phenothiazine. Das letzte Oxidationssignal bei  $E_{1/2}^{+3/+4} = 1097 \text{ mV}$  gehört zur zweiten Oxidation des Dithienothiazins.



**Abb. 3.68:** Cyclovoltammogramm von Verbindung **13m** ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , RT, 0.1 M  $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{PF}_6]$ ,  $v = 100 \text{ mV/s}$ , Pt-Arbeits-, Ag/AgCl-Referenz- und Pt-Gegenelektrode).

#### 3.5.5 Fazit zu den 2-mono- und 2,6-di(hetero)arylsubstituierten Dithienothiazinen

Die nahezu unbekannte Stoffklasse der Dithienothiazine konnte erfolgreich in einer Kreuzkupplungsreaktion eingesetzt werden. Dies ließ sich in Form einer Ein-Topf-Reaktion realisieren, bei der unfunctionalisierte Dithienothiazine zunächst deprotoniert, anschließend zum Zinkorganyl transmetalliert und zuletzt in einer *Negishi*-Kupplung eingesetzt wurden. Diese Reaktionsfolge ließ sich problemlos zur Synthese symmetrisch substituierter Diarylverbindungen nutzen. Darüber hinaus war eine Anwendung bei der Synthese unsymmetrisch substituierter Monoarylverbindungen prinzipiell möglich, aber die Produkte ließen sich nur schwer von Eduktresten und Nebenprodukten abtrennen, so dass bei dieser Synthese eventuell nach einer alternativen Synthesestrategie gesucht werden sollte.

Bei der Untersuchung der elektronischen Eigenschaften hat sich gezeigt, dass symmetrische Diaryldithienothiazine interessante Eigenschaften besitzen. So sorgt eine Vergrößerung des  $\pi$ -Systems für eine Intensivierung des Farbeindrucks. Die genaue Farbe der Verbindung lässt sich durch Variation des Substituenten am Arylrest zwischen gelb und violett einstellen. Aufgrund der bis weit in den roten Bereich des Spektrums reichenden Absorption ist eine Nutzung, besonders der nitrosubstituierten Verbindungen, in Chromophoren für Solarzellen denkbar. Durch Einbringen geeigneter heteroaromatischer Substituenten lässt sich eine Fluoreszenz in den ansonsten nicht fluoreszenten Dithienothiazinen induzieren, wodurch ein genaueres Studium des angeregten Zustands ermöglicht wird.

Auch (di)arylsubstituierte Dithienothiazine lassen sich leicht oxidieren. Durch Variation der Substituenten lässt sich das erste Oxidationspotential in einem Fenster zwischen 270 und 500 mV einstellen, während sich das zweite Oxidationspotential zwischen 1000 und 1250 mV variieren lässt.

Neben den interessanten elektronischen Eigenschaften der Diarylverbindungen legt die Möglichkeit Dithienothiazine in Kreuzkupplungsreaktionen einzusetzen den Grundstein für den Aufbau von Oligo- oder Polymeren. Vor dem Hintergrund, dass sich Oligomere aus Phenothiazinen als Lochleiter verwenden lassen,<sup>25</sup> erscheint dies als wichtiger Ausgangspunkt für die Synthese neuartiger Lochleiter.

## 4 Ausblick

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit konnten zunächst Dithienothiazine als sehr elektronenreiche Systeme entdeckt werden. Anhand von Energieberechnungen auf DFT-Niveau wurde das Dithienothiazin, bei dem alle drei Schwefelatome *syn* zueinander stehen, aus einer Reihe von vier Konstitutionsisomeren als das Isomer mit dem höchstliegenden HOMO identifiziert. Anschließend wurde eine Synthese für diese weitgehend unbekanntes Verbindungen entwickelt. Zusätzlich wurden Methoden gefunden, um Dithienothiazine zu funktionalisieren oder Arylsubstituenten einzuführen. Die Untersuchung der elektrochemischen Eigenschaften ergab, dass es sich bei Dithienothiazinen tatsächlich um sehr elektronenreiche Systeme mit niedrigen Oxidationspotentialen handelt, welche potentiell als Lochleiter geeignet sind.

Als nächster Schritt wäre zur Bestimmung der Lochleitungseigenschaften eine Messung der Lochbeweglichkeiten der bereits synthetisierten Dithienothiazine sinnvoll. Falls das Resultat einer solchen Messung in einer sehr geringen Lochbeweglichkeit bestehen würde, könnte dieses Problem durch Modifikation der Struktur behoben werden. Da die Lochbeweglichkeit mit der Morphologie eines Materials verknüpft ist, könnte die Einführung von Einheiten, die  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen begünstigen, aufgrund der höheren Ordnung in solchen Systemen die Lochbeweglichkeit erhöhen.

Ein weiterer Ansatzpunkt zur Verbesserung der Lochleitungseigenschaften besteht in der Synthese oligomerer oder polymerer Strukturen. Da oligomere Phenothiazine bereits erfolgreich als Lochleiter in OFETs verwendet wurden,<sup>25</sup> stellt die Synthese oligomerer Strukturen einen vielversprechenden Ansatz dar. Mit der Demonstration der Verwendung von Dithienothiazinen in *Negishi*-Kreuzkupplungen und der Iodierung von Dithienothiazinen wurden bereits erste Schritte in Richtung der Synthese von Oligomeren unternommen.

Die elektronischen Eigenschaften von Dithienothiazinen lassen sich durch Variation der Substituenten sehr fein einstellen. Dieses Verhalten könnte in vielen verschiedenen Anwendungen sehr wertvoll sein. Falls zur Reduktion einer Substanz ein bestimmtes Oxidationspotential benötigt wird, lässt sich ein geeignetes Dithienothiazin finden. Die gezielte Variation des langwelligsten Absorptionsmaximums von diarylsubstituierten Dithienothiazinen durch Variation der Arylsubstituenten ermöglicht eine Verwendung dieser Verbindungen in neuartigen Chromophoren mit maßgeschneiderten Absorptionseigenschaften.

Wegen des niedrigen Oxidationspotentials und der reversiblen zweistufigen Oxidation eignen sich Dithienothiazine gut als Donor für Donor-Akzeptor-Systeme. Aufgrund des niedrigen

ersten Oxidationspotentials verbunden mit der enormen Stabilität der Radikalkationen ist eine Anwendung von Dithienothiazinen als Radikalfänger denkbar.

Da bestimmte Phenothiazin-Derivate, wie beispielsweise Promethazin, als pharmazeutische Wirkstoffe bekannt sind,<sup>19</sup> wäre eine Untersuchung der pharmazeutischen Eigenschaften der analogen Verbindungen auf Dithienothiazin-Basis sicher interessant.

Löst man sich von der Struktur der Dithienothiazine, so könnte der Austausch der Thiophenringe durch Pyrrolringe zu noch elektronenreicheren Systemen führen, welche eventuell noch besser als Lochleiter geeignet sein können.

## 5 Experimenteller Teil

### 5.1 Angaben zur Analytik

Sämtliche Reaktionen wurden, sofern nicht anders angegeben, in ausgeheizten Schlenk- oder Mehrhalskolben unter Stickstoffatmosphäre sowie unter Verwendung der Septum- und Spritzentechnik durchgeführt. Die verwendeten Lösemittel wurden entweder durch die Lösemitteltrocknungsanlage MB-SPS 800 der Firma M. Braun Inertgas-Systeme GmbH getrocknet oder frisch nach Standardvorschriften unter Stickstoffatmosphäre mit Natrium/Benzophenon getrocknet (Toluol, THF). Reaktionen bei tiefen Temperaturen wurden in Kühlbädern (Isopropanol/Trockeneis, Eis/Wasser bzw. Eis/Salzmischungen) durchgeführt.

Reaktionen unter dielektrischem Heizen wurden in einem Discover Labmate Mikrowellengerät der Firma CEM durchgeführt.

Die Säulenchromatographie erfolgte mit Kieselgel M60 (mesh 230-400) der Firma Macherey-Nagel, Düren. Die säulenchromatographischen Trennungen wurden mit Flash-Technik durchgeführt. Dazu wurde das Rohprodukt an Celite adsorbiert und mit einem Überdruck von ca. 2 bar Druckluft gereinigt. Bei Verbindungen **13**, **14** und **15** wurde hingegen die Säule mit aufgeschlammtem Kieselgel befüllt, das Produkt in Lösung aufgetragen und mit einem Überdruck von ca. 2 bar Stickstoff getrennt.

Der Reaktionsfortschritt wurde mittels Dünnschichtchromatographie überprüft, bei welcher kieselgelbeschichtete Aluminiumfolien (60 F<sub>254</sub> Merck, Darmstadt) zum Einsatz kamen. Die Detektion erfolgte durch Verwendung von UV-Licht (254 bzw. 360 nm).

Alle kommerziell erhältlichen Chemikalien wurden von Acros, Merck, Maybridge, Alfa Aesar, Grüssing, VWR, Appli Chem, Macherey-Nagel oder Roth bezogen und ohne weitere Reinigung eingesetzt.

<sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C- und 135-DEPT-NMR-Spektren wurden auf den Geräten Avance III-300, Avance Dex 500 oder Avance III-600 der Firma Bruker aufgenommen. Als Standard diente immer das verwendete Lösemittel. Eingesetzt wurden Chloroform-d<sub>1</sub> ( $\delta_H$  7.24,  $\delta_C$  77.23), Aceton-d<sub>6</sub> ( $\delta_H$  2.05,  $\delta_C$  29.92), Dichlormethan-d<sub>2</sub> ( $\delta_H$  5.32,  $\delta_C$  54.00), C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> ( $\delta_H$  7.16,  $\delta_C$  128.39) und DMSO-d<sub>6</sub> ( $\delta_H$  2.50,  $\delta_C$  39.51).

Die Spinmultiplizitäten wurden mit s (Singulett), d (Dublett), t (Triplett), dd (Dublett von Dublett), td (Triplett von Dublett), ddd (Dublett von Dublett von Dublett) und m (Multipllett) abgekürzt. Die Zuordnung von quartären Kohlenstoffatomen, Methin-, Methylen und Methylgruppen wurde unter Verwendung von 135-DEPT-Spektren vorgenommen.

Sämtliche Massenspektren wurden in der Massenspektrometrischen Abteilung der Universität Düsseldorf aufgenommen. Dabei wurde zur Aufnahme der EI-Massenspektren

das Triple Quadrupol-Massenspektrometer TSQ 7000 der Firma Finnigan MAT verwendet, während die MALDI-Spektren mit einem MALDI-TOF Ultraflex I der Firma Bruker Daltonics aufgenommen wurden. Bei der Messung der hochaufgelösten Massen kam ein Bruker daltonics UHR-QTOF maxis 4 G zum Einsatz. IR-Spektren wurden mit dem Gerät Shimadzu IRAffinity-1 aufgenommen, das die abgeschwächte Totalreflexion ATR-Methode nutzt. Weitere IR-Spektren wurden mit einem Bruker Vektor 22 FT-IR aufgenommen. Feststoffe wurden vor der Vermessung mit Kaliumbromid zu Presslingen verarbeitet. Die Intensitäten der Absorptionsbanden sind in s (stark), m (mittel) und w (schwach) eingeteilt.

UV/Vis-Spektren wurden auf dem Gerät Hewlett Packard HP8452 A gemessen. Emissionsspektren wurden mit einem Perkin Elmer LS-55 Fluoreszenzspektrometer aufgenommen und die Auswertung erfolgte mit Hilfe der Software FL Winlab der Firma Perkin Elmer.

Alle Schmelzpunkte wurden mittels eines Reichert Thermovars mit der Methode nach Kofler gemessen.

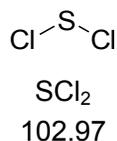
Die Aufnahme der Kristallstrukturen erfolgte im Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie und wurden von Herrn Prof. Dr. Walter Frank durchgeführt.

Die Aufnahme der Cyclovoltammogramme erfolgte in einer kleinvolumigen Zelle (4 mL) mit einer Dreielektrodenanordnung. Als Arbeitselektrode kam ein mit Glas ummantelter Platindraht zum Einsatz, während als Referenzelektrode eine feste Ag/AgCl-Elektrode und als Gegenelektrode ein Platindraht verwendet wurden. Als Elektrolyt wurde eine 0.1 M Lösung an Tetrabutylammonium-hexafluorophosphat in trockenem Dichlormethan verwendet. Die Leitsalzlösung und die Proben wurden in die Messzelle eingewogen und fünf Minuten lang unter Rühren mit Argon gespült. Als Potentiostat/Galvanostat wurde das Model 263A der Firma E&G Princeton Applied Research verwendet, welcher mit dem Programm PowerSuite Revision 2.12.1 der Firma Princeton Applied Research PerkinElmer Instrumernts gesteuert wurde. Als interner Standard kam bei allen Messungen Decamethylferrocen zum Einsatz. Das Potential dieses Standards wurde durch eine Messung gegen Ferrocen ( $[\text{FeCp}]/[\text{FeCp}_2]^+$ ;  $E_0^{0/+1} = 450 \text{ mV}$ )<sup>241</sup> ermittelt. Dabei hat sich ein Wert von  $E_0^{0/+1} = -95 \text{ mV}$  ergeben, welcher als Referenz für alle folgenden Messungen diente.

Sämtliche Elementaranalysen wurden im Institut für Pharmazeutische Chemie der Heinrich-Heine-Universität gemessen.

## 5.2 Synthese von Edukten und Referenzproben

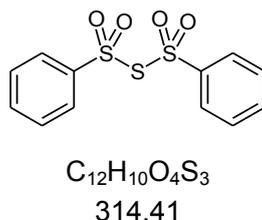
### Schwefeldichlorid (4)<sup>242</sup>



Ein Vierhalskolben wurde mit 175 g (5.46 mol) fein zerriebenem Schwefel befüllt, ehe unter Rühren mit dem Einleiten eines Chlorgasstroms begonnen wurde. Nach Verflüssigung des Schwefels unter Erhalt von Dischwefeldichlorid wurde eine Spatelspitze Eisenpulver zugegeben. Danach wurde so lange Chlorgas eingeleitet, bis kein weiteres Chlor mehr verbraucht wurde. Die dunkelrote Flüssigkeit wurde nun innerhalb von 1.5 h auf Raumtemperatur abgekühlt, ehe mit 2 mL Phosphortrichlorid versetzt wurde und das Produkt in einen mit wenigen Tropfen Phosphortrichlorid versetzten Kolben abdestilliert (Übergangstemperatur = 58-65 °C) wurde. Diese Vorgehensweise führte zu 140.8 g (1.37 mol, 25 % d. Th.) einer dunkelroten Flüssigkeit.

Auf eine analytische Charakterisierung des Produktes wurde an dieser Stelle verzichtet, sondern es wurde einfach weiter umgesetzt und das Folgeprodukt wurde einer analytischen Charakterisierung unterzogen.

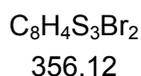
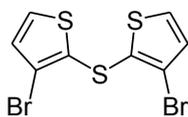
### Bis(phenylsulfonyl)sulfid (3)<sup>155</sup>



In 300 mL Diethylether wurden 41.1 g (250 mmol) Natriumbenzolsulfinat suspendiert, ehe tropfenweise eine Lösung von 12.87 g (125 mmol) Schwefeldichlorid in 40 mL Diethylether hinzugefügt wurde. Anschließend wurde der Ansatz 2 h lang unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurden 100 mL Wasser zugegeben. Der unlösliche farblose Feststoff wurde anschließend abfiltriert und mit viel Wasser gewaschen. Das Rohprodukt wurde mittels Umkristallisation aus Aceton gereinigt, was zu 28.3 g (0.090 mol, 72 % d. Th.) an großen farblosen Kristallen geführt hat.

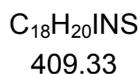
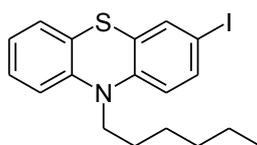
**R<sub>f</sub>** (*n*-Hexan): 0.28. **Smp**: 130 °C. **<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.54-7.59 (m, 4 H), 7.66-7.71 (m, 2 H), 7.97-8.03 (m, 4 H). **<sup>13</sup>C-NMR** (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 128.3 (CH), 129.6 (CH), 135.1 (CH), 144.5 (C<sub>quart</sub>). **EA** ber. für C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>S<sub>3</sub>: C 45.96, H 2.92, gef.: C 45.71, H 2.92.

### 3,3'-Dibrom-2,2'-dithienylsulfid (2)<sup>154</sup>



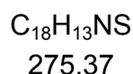
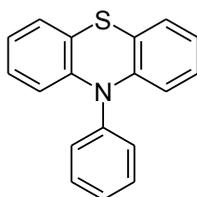
Zunächst wurde eine Lithiumdiisopropyllösung hergestellt. Dazu wurde eine Lösung von 9.50 mL (67.5 mmol) Diisopropylamin in 100 mL Toluol auf 0 °C gekühlt. Anschließend wurden 41.0 mL <sup>n</sup>BuLi (1.6 M in Hexan, 65.5 mmol) tropfenweise hinzugefügt und 2 h lang bei 0 °C gerührt. In einem anderen Kolben wurden 9.90 g (61.3 mmol) 3-Bromthiophen in 40 mL Toluol gelöst. Nachdem diese Lösung ebenfalls auf 0 °C gekühlt war, wurde die LDA-Lösung langsam hinzugefügt. Nach 3 h Rühren bei 0 °C, wurde der Ansatz auf -78 °C gekühlt, ehe 9.6 g (30.5 mmol) Bis(phenylsulfonyl)sulfid zugegeben wurden. Es wurde weitere 3 h lang bei -78 °C gerührt bevor 100 mL destilliertes Wasser zugegeben wurden. Nach dem Auftauen auf Raumtemperatur wurde die organische Phase abgetrennt und die wässrige Phase dreimal mit Diethylether extrahiert. Anschließend wurden die vereinten organischen Phasen mit wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösemittel bei vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch mit *n*-Hexan gereinigt, was zu 5.90 g (16.7 mmol, 56.7 % d. Th.) farbloser Kristalle führte.

**R<sub>f</sub>** (*n*-Hexan): 0.31. **Smp**: 55 °C. **<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 6.98 (d, <sup>3</sup>J = 5.5 Hz, 2 H), 7.32 (d, <sup>3</sup>J = 5.5 Hz, 2 H). **<sup>13</sup>C-NMR** (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 118.1 (C<sub>quart</sub>), 129.99 (CH), 130.04 (CH), 131.0 (C<sub>quart</sub>). **EI + MS** (70 eV, *m/z* (%)): 358 ([C<sub>8</sub>H<sub>4</sub><sup>32</sup>S<sub>3</sub><sup>81</sup>Br<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 11), 356 ([C<sub>8</sub>H<sub>4</sub><sup>32</sup>S<sub>3</sub><sup>79</sup>Br<sup>81</sup>Br]<sup>+</sup>, 18), 354 ([C<sub>8</sub>H<sub>4</sub><sup>32</sup>S<sub>3</sub><sup>79</sup>Br<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 9), 198 ([C<sub>8</sub>H<sub>4</sub><sup>34</sup>S<sup>32</sup>S<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 13), 197 (11), 196 ([C<sub>8</sub>H<sub>4</sub><sup>32</sup>S<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 100).

**3-Iod-10-hexyl-10H-phenothiazin (12)<sup>243</sup>**

Ein sekuriertes Schlenkrohr wurde mit 29 mg (0.15 mmol) Kupferiodid und 900 mg (0.006 mol) Natriumiodid befüllt, ehe es erneut sekuriert wurde. Anschließend wurden 1087 mg (0.003 mol) 3-Brom-10-hexyl-10H-phenothiazin, 27 mg (0.30 mmol) *N,N'*-Dimethylethylendiamin und 3 mL 1,4-Dioxan hinzugefügt. Nun wurde 48 h lang auf eine Temperatur von 110 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurden 15 ml 25 %iger Ammoniak, 60 mL destilliertes Wasser und 30 mL Dichlormethan hinzugefügt. Danach wurde die organische Phase abgetrennt, während die wässrige Phase dreimal mit 35 mL Dichlormethan extrahiert wurde. Anschließend wurden die vereinten organischen Phasen mit wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösemittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Mittels Säulenchromatographie (Hexan) wurde das Rohprodukt gereinigt, was zu 1076 mg (2.630 mmol, 88 % d. Th.) eines blassbraunen Öls führte.

$R_f$  (*n*-Hexan) = 0.38.  $^1\text{H-NMR}$  (600 MHz, Aceton- $d_6$ ):  $\delta$  0.84 (t,  $^3J = 7.1$  Hz, 3 H), 1.23-1.32 (m, 4 H), 1.40-1.47 (m, 2 H), 1.71-1.79 (m, 2 H), 3.89-3.93 (m, 2 H), 6.83 (d,  $J = 8.6$  Hz, 1 H), 6.95 (td,  $J = 7.5$  Hz, 1.2 Hz, 1 H), 7.03 (dd,  $J = 8.2$  Hz, 0.9 Hz, 1 H), 7.13 (dd,  $J = 7.7$  Hz, 1.5 Hz, 1 H), 7.20 (ddd,  $J = 8.2$  Hz, 7.4 Hz, 1.5 Hz, 1 H), 7.43 (d,  $J = 2.1$  Hz, 1 H), 7.49 (dd,  $J = 8.6$  Hz, 2.1 Hz, 1 H).  $^{13}\text{C-NMR}$  (150 MHz, Aceton- $d_6$ ):  $\delta$  14.3 ( $\text{CH}_3$ ), 23.3 ( $\text{CH}_2$ ), 27.2 ( $\text{CH}_2$ ), 27.5 ( $\text{CH}_2$ ), 32.2 ( $\text{CH}_2$ ), 47.7 ( $\text{CH}_2$ ), 84.6 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 117.0 (CH), 118.7 (CH), 123.7 (CH), 124.9 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 128.2 (CH), 128.3 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 128.6 (CH), 135.8 (CH), 137.1 (CH), 146.0 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 146.4 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ). **EI + MS** (70 eV,  $m/z$  (%)): 409 ( $[\text{M}]^+$ , 3), 396 (13), 314 (11), 313 (47), 299 (12), 269 (15), 268 (21), 267 (80), 251 (11), 246 (18), 239 (24), 224 ( $[\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{NS}]^+$ , 12), 209 (13), 207 (12), 195 (13), 194 (19), 193 (100), 190 (17), 135 (12), 133 (19), 132 (17), 131 (12), 105 (28).

**N-Phenyl-phenothiazin (6)**<sup>244</sup>

In einem Schlenkrohr wurden in 10 mL 1,4-Dioxan 658 mg (3.30 mmol) 10*H*-Phenothiazin, 471 mg (3.00 mmol) Brombenzol, 104 mg (0.180 mmol, 6 mol%) Palladium-dibenzylidenaceton, 44 mg (0.15 mmol, 5 mol%) Tri-*tert*-butylphosphonium-tetrafluoroborat sowie 332 mg (3.45 mmol) Natrium-*tert*-butoxid gelöst. Im Anschluss daran wurde 15 h lang auf eine Temperatur von 101 °C erhitzt. Die Reaktion wurde durch Zugabe von 50 mL destilliertem Wasser, 50 mL Dichlormethan und 15 mL Natriumsulfit-Lösung beendet. Nach Abtrennen der organischen Phase wurde die wässrige Phase dreimal mit jeweils 25 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden danach mit wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösemittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Nach der säulenchromatischen Reinigung (*n*-Hexan) wurde das Produkt mittels Umkristallisation aus *n*-Hexan gereinigt. Diese Vorgehensweise lieferte 607 mg (2.20 mmol, 69% d.Th.) des Produktes in Form von farblosen Kristallen.

**R<sub>f</sub>** (*n*-Hexan): 0.29. **<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, Aceton-d<sub>6</sub>): δ 6.20-6.24 (m, 2 H), 6.81-6.94 (m, 4 H), 7.02-7.06 (m, 2 H), 7.40-7.45 (m, 2 H), 7.52-7.58 (m, 1 H), 7.65-7.71 (m, 2 H). **<sup>13</sup>C-NMR** (125 MHz, Aceton-d<sub>6</sub>): δ 117.2 (CH), 121.1 (C<sub>quart</sub>), 123.6 (CH), 127.5 (CH), 128.0 (CH), 129.3 (CH), 131.6 (CH), 131.9 (CH), 142.0 (C<sub>quart</sub>), 145.2 (C<sub>quart</sub>). **EI + MS** (70 eV, *m/z* (%)): 276 (19), 275 ([M]<sup>+</sup>, 100), 274 (11), 243 (24), 198 ([C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>NS]<sup>+</sup>, 21). **UV/Vis** (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): λ<sub>max</sub> (ε) 258 nm (84000), 323 (4550). **EA** ber. für C<sub>18</sub>H<sub>13</sub>NS: C 78.51, H 4.76, N 5.09, gef.: C 78.59, H 4.87, N 5.00.

### 5.3 Synthese *N*-substituierter Dithienothiazine

#### Allgemeine Synthesevorschrift AS1 zur Herstellung *N*-substituierter Dithienothiazine

In einem Schlenkrohr wurden in 3 mL trockenem Toluol zunächst 178 mg (0.50 mmol) 3,3'-Dibrom-2,2'-dithienylsulfid und 0.58 mmol Amin (siehe Tab. 5.1) gelöst. Anschließend wurden 22 mg (0.038 mmol, 7.5 mol%) Palladiumdibenzylidenaceton, 42 mg (0.075 mmol, 15 mol%) 1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocen sowie 144 mg (1.50 mmol) Natrium-*tert*-butoxid hinzugefügt. Nun wurde 20 h bis 30 h lang auf eine Temperatur von 100 °C erhitzt. Zum Abbruch der Reaktion wurden 20 mL destilliertes Wasser sowie 20 mL Dichlormethan zugegeben, ehe die organische Phase abgetrennt und die wässrige Phase dreimal mit Dichlormethan extrahiert wurde. Die vereinten organischen Phasen wurden anschließend mit wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet, wonach das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt wurde. Das so erhaltene Rohprodukt wurde nun säulenchromatographisch gereinigt. Falls nötig wurde das Produkt anschließend umkristallisiert.

**Tab. 5.1:** Ansatzgrößen und Ausbeuten der Synthese *N*-substituierter Dithienothiazine 1.

| Eintrag           | Amin, Masse, Stoffmenge  | Dithienothiazin | Ausbeute                           |
|-------------------|--|-----------------|------------------------------------|
| 1 <sup>[b]</sup>  | <i>N,N</i> -Dimethyl- <i>p</i> -phenylendiamin<br>93 mg, 0.58 mmol | <b>1a</b>       | 123 mg<br>(0.37 mmol, 74 % d. Th.) |
| 2 <sup>[b]</sup>  | Anisidin<br>71 mg (0.58 mmol)                                      | <b>1b</b>       | 149 mg<br>(0.47 mmol, 94 % d. Th.) |
| 3 <sup>[b]</sup>  | 4- <i>tert</i> -Butylanilin<br>86 mg (0.58 mmol)                   | <b>1c</b>       | 108 mg<br>(0.31 mmol, 63 % d. Th.) |
| 4 <sup>[b]</sup>  | Toluidin<br>62 mg (0.58 mmol)                                      | <b>1d</b>       | 92 mg<br>(0.31 mmol, 61 % d. Th.)  |
| 5                 | Anilin<br>54 mg (0.58 mmol)  | <b>1e</b>       | 118 mg<br>(0.41 mmol, 82 % d. Th.) |
| 6 <sup>[b]</sup>  | 4-Fluoranilin<br>66 mg (0.58 mmol)                                 | <b>1f</b>       | 133 mg<br>(0.44 mmol, 87 % d. Th.) |
| 7                 | 2-Chloranilin<br>75 mg (0.58 mmol)                                 | <b>1g</b>       | 127 mg<br>(0.40 mmol, 79 % d. Th.) |
| 8                 | 3-Chloranilin<br>75 mg (0.58 mmol)                                 | <b>1h</b>       | 106 mg<br>(0.33 mmol, 66 % d. Th.) |
| 9                 | 4-Chloranilin<br>75 mg (0.58 mmol)                                 | <b>1i</b>       | 142 mg<br>(0.44 mmol, 88 % d. Th.) |
| 10 <sup>[b]</sup> | 4-Bromanilin<br>100 mg (0.58 mmol)                                 | <b>1j</b>       | 37 mg<br>(0.10 mmol, 20 % d. Th.)  |

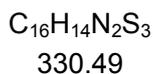
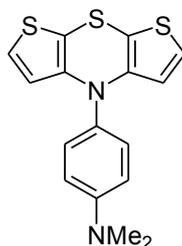
Fortsetzung Tab. 5.1: Ansatzgrößen und Ausbeuten der Synthese *N*-substituierter Dithienothiazine 1.

| Eintrag           | Amin, Masse, Stoffmenge                            | Dithienothiazin | Ausbeute                           |
|-------------------|--|-----------------|------------------------------------|
| 11 <sup>[a]</sup> | 4-Aminobenzoesäuremethylester<br>89 mg (0.58 mmol) | <b>1k</b>       | 143 mg<br>(0.41 mmol, 82 % d. Th.) |
| 12                | 4-Trifluormethylanilin<br>93 mg (0.58 mmol)        | <b>1l</b>       | 96 mg<br>(0.27 mmol, 54 % d. Th.)  |
| 13 <sup>[b]</sup> | 4-Aminobenzoesäurenitril<br>70 mg (0.58 mmol)      | <b>1m</b>       | 39 mg<br>(0.12 mmol, 25 % d. Th.)  |
| 14                | 4-Nitroanilin<br>80 mg (0.58 mmol)                 | <b>1n</b>       | 0 mg                               |
| 15                | 4- <i>n</i> -Butylanilin<br>87 mg (0.58 mmol)      | <b>1o</b>       | 134 mg<br>(0.39 mmol, 78 % d. Th.) |
| 16                | 4- <i>n</i> -Hexylanilin<br>103 mg (0.58 mmol)     | <b>1p</b>       | 123 mg<br>(0.33 mmol, 66 % d. Th.) |
| 17                | <i>n</i> -Butylamin<br>42 mg (0.58 mmol)           | <b>1q</b>       | 91 mg<br>(0.34 mmol, 68 % d. Th.)  |
| 18                | <i>n</i> -Hexylamin<br>59 mg (0.58 mmol)           | <b>1r</b>       | 68 mg<br>(0.23 mmol, 46 % d. Th.)  |
| 19                | <i>n</i> -Dodecylamin<br>107 mg (0.58 mmol)        | <b>1s</b>       | 133 mg<br>(0.35 mmol, 69 % d. Th.) |
| 20                | Benzylamin<br>62 mg (0.58 mmol)                    | <b>1t</b>       | 116 mg<br>(0.38 mmol, 77 % d. Th.) |

[a] Anstelle von 3 Äq. NaOt-Bu wurden 3 Äq. Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> verwendet.

[b] Die Verbindungen wurden von der Bachelor-Studentin Claudia Wanstrath unter meiner Anleitung hergestellt.

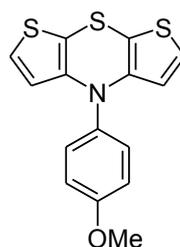
#### 4-(4*H*-Dithieno[2,3-*b*:3',2'-*e*][1,4]thiazin-4-yl)-*N,N*-dimethylanilin (**1a**)



Das Rohprodukt wurde analog zu AS1 gewonnen und säulenchromatographisch (*n*-Hexan/Ethylacetat 10:1 mit 2 % Triethylamin) vorgereinigt, ehe es aus Ethanol unter Erhalt von 123 mg (0.37 mmol, 74 % d. Th.) gelben Kristallen umkristallisiert wurde.

**R<sub>f</sub>** (*n*-Hexan/Ethylacetat 10:1): 0.28. **Smp**: 196 °C. **<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ 2.99 (s, 6 H), 6.06 (d, <sup>3</sup>*J* = 5.5 Hz, 2 H), 6.76-6.81 (m, 2 H), 6.93 (d, <sup>3</sup>*J* = 5.5 Hz, 2 H), 7.17-7.21 (m, 2 H). **<sup>13</sup>C-NMR** (125 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ 40.9 (CH<sub>3</sub>), 101.4 (C<sub>quart</sub>), 113.7 (CH), 120.1 (CH), 123.3 (CH), 130.2 (CH), 132.8 (C<sub>quart</sub>), 145.8 (C<sub>quart</sub>), 150.6 (C<sub>quart</sub>). **EI + MS** (70 eV, *m/z* (%)): 332 ([C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub><sup>34</sup>S<sup>32</sup>S<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 13), 331 (18), 330 ([C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub><sup>32</sup>S<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 82), 314 ([C<sub>15</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub><sup>34</sup>S<sup>32</sup>S<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 23), 313 (24), 312 ([C<sub>15</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub><sup>32</sup>S<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 100), 297 (16), 281 (10), 280 (16), 279 (34), 235 (34), 212 ([C<sub>8</sub>H<sub>4</sub>N<sup>34</sup>S<sup>32</sup>S<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 12), 211 (11), 210 ([C<sub>8</sub>H<sub>4</sub>N<sup>32</sup>S<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 86), 202 (18), 166 (12), 164 (14), 152 (15), 134 ([C<sub>7</sub>H<sub>4</sub>N<sup>32</sup>S]<sup>+</sup>, 28). **IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  613 cm<sup>-1</sup> (w), 625 (s), 644 (w), 700 (s), 708 (s), 762 (m), 804 (m), 822 (s), 849 (w), 947 (w), 993 (m), 1034 (w), 1065 (w), 1099 (w), 1117 (w), 1180 (m), 1223 (m), 1263 (w), 1275 (m), 1354 (m), 1377 (m), 1387 (m), 1443 (w), 1481 (w), 1512 (s), 1555 (w), 1605 (w), 2342 (w), 2359 (w), 2801 (w), 2855 (w), 2882 (w), 2980 (w), 3084 (w), 3103 (w). **UV/Vis** (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\lambda_{max}$  ( $\epsilon$ ) 254 nm (35500), 318 (8300). **EA** ber. für C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>S<sub>3</sub>: C 58.15, H 4.27, N 8.48, gef.: C 58.33, H 4.53, N 8.46.

#### 4-(4-Methoxyphenyl)-4H-dithieno[2,3-b:3',2'-e][1,4]thiazin (1b)



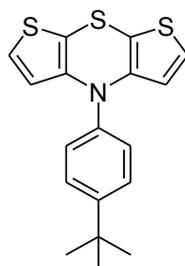
C<sub>15</sub>H<sub>11</sub>ONS<sub>3</sub>  
317.45

Das Rohprodukt wurde analog zu AS 1 hergestellt und mittels Flash-Chromatographie (*n*-Hexan mit 2 % Triethylamin) gereinigt. Auf diese Weise konnte das Produkt in Form von gelben Kristallen mit einer Ausbeute von 149 mg (0.47 mmol, 94 % d. Th.) erhalten werden.

**R<sub>f</sub>** (*n*-Hexan): 0.22. **Smp**: 120 °C. **<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, Aceton-d<sub>6</sub>): δ 3.87 (s, 3 H), 6.07 (d, <sup>3</sup>*J* = 5.5 Hz, 2 H), 7.12-7.08 (m, 2 H), 7.18 (d, <sup>3</sup>*J* = 5.5 Hz, 2 H), 7.35-7.30 (m, 2 H). **<sup>13</sup>C-NMR** (125 MHz, Aceton-d<sub>6</sub>): δ 55.9 (CH<sub>3</sub>), 102.0 (C<sub>quart</sub>), 116.3 (CH), 120.4 (CH), 124.6 (CH), 131.1 (CH), 137.3 (C<sub>quart</sub>), 145.5 (C<sub>quart</sub>), 160.2 (C<sub>quart</sub>). **EI + MS** (70 eV, *m/z* (%)): 319 ([C<sub>15</sub>H<sub>11</sub>ON<sup>34</sup>S<sup>32</sup>S<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 14), 318 (19), 317 ([C<sub>15</sub>H<sub>11</sub>ON<sup>32</sup>S<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 100), 285 (12), 284 (31), 210 ([C<sub>8</sub>H<sub>4</sub>N<sup>32</sup>S<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 35), 134 ([C<sub>7</sub>H<sub>4</sub>N<sup>32</sup>S]<sup>+</sup>, 12). **IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  615 cm<sup>-1</sup> (w), 629 (m), 642 (w), 673 (m), 714 (s), 762 (m), 816 (w), 829 (m), 847 (m), 934 (w), 995 (m), 1022 (w), 1036 (m), 1092 (w), 1103 (m), 1165 (m), 1179 (m), 1223 (m), 1234 (m), 1244 (s), 1273 (w), 1300 (w), 1333 (w), 1375 (m), 1389 (m), 1400 (m), 1441 (w), 1456 (w), 1506 (s), 1555 (m), 1888 (w), 2056 (w), 2361 (w), 2774 (w), 2832 (w), 2903 (w), 2945 (w), 3009 (w), 3096 (w). **UV/Vis** (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):

$\lambda_{max}$  ( $\epsilon$ ) 242 nm (19000), 317 (4400). **EA** ber. für  $C_{15}H_{11}ONS_3$ : C 56.75, H 3.49, N 4.41, gef.: C 56.75, H 3.62, N 4.27.

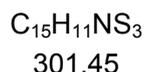
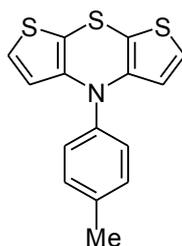
#### 4-(4-(*tert*-Butyl)phenyl)-4*H*-dithieno[2,3-*b*:3',2'-*e*][1,4]thiazin (1c)



$C_{18}H_{17}NS_3$   
343.53

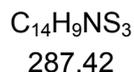
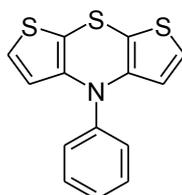
Die Synthese erfolgte gemäß AS1. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (*n*-Hexan mit 2 % Triethylamin) gereinigt und anschließend aus Ethanol umkristallisiert, was 108 mg (0.31 mmol, 63 % d. Th.) gelbe Kristalle ergab.

**R<sub>f</sub>** (*n*-Hexan): 0.18. **Smp**: 210 °C. **<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>):  $\delta$  1.34 (s, 9 H), 6.18 (d, <sup>3</sup>*J* = 5.3 Hz, 2 H), 7.36-7.30 (m, 4 H), 7.53 (d, <sup>3</sup>*J* = 8.1 Hz, 2 H). **<sup>13</sup>C-NMR** (125 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>):  $\delta$  = 31.0 (C<sub>quart</sub>), 103.2 (C<sub>quart</sub>), 119.8 (C<sub>quart</sub>), 124.8 (CH), 126.88 (CH), 126.91 (CH), 140.6 (C<sub>quart</sub>), 143.5 (CH), 149.6 (CH). **EI + MS** (70 eV, *m/z* (%)): 345 ([C<sub>18</sub>H<sub>17</sub>N<sup>34</sup>S<sup>32</sup>S<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 16), 344 (22), 343 ([C<sub>18</sub>H<sub>17</sub>N<sup>32</sup>S<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 100), 328 ([C<sub>17</sub>H<sub>14</sub>N<sup>32</sup>S<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 28), 210 ([C<sub>8</sub>H<sub>4</sub>N<sup>32</sup>S<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 31), 150 (17), 134 ([C<sub>7</sub>H<sub>4</sub>N<sup>32</sup>S]<sup>+</sup>, 10). **IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  627 cm<sup>-1</sup> (m), 644 (w), 704 (s), 719 (m), 770 (w), 800 (m), 829 (m), 856 (m), 924 (w), 997 (m), 1013 (w), 1032 (m), 1096 (w), 1109 (m), 1182 (w), 1202 (w), 1223 (m), 1263 (m), 1279 (m), 1362 (w), 1377 (m), 1391 (m), 1400 (m), 1460 (w), 1472 (w), 1504 (m), 1512 (s), 1557 (m), 1915 (w), 2864 (w), 2901 (w), 2959 (w), 3084 (w), 3094 (w). **UV/Vis** (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\lambda_{max}$  ( $\epsilon$ ) 244 nm (43400), 318 (12200). **EA** ber. für  $C_{18}H_{17}NS_3$ : C 62.93, H 4.99, N 4.08, gef.: C 62.87, N 5.06, H 3.81.

**4-(*p*-Tolyl)-4*H*-dithieno[2,3-*b*:3',2'-*e*][1,4]thiazin (1d)**

Die Synthese wurde wie in AS1 beschrieben durchgeführt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (*n*-Hexan mit 2 % Tristylamin) und Umkristallisation aus *n*-Hexan wurden 92 mg (0.31 mmol, 61 % d. Th.) Produkt als gelbe Kristalle erhalten.

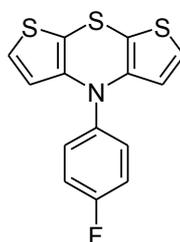
***R<sub>f</sub>*** (*n*-Hexan): 0.18. **Smp:** 113 °C. **<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, Aceton-*d*<sub>6</sub>): δ 2.65-2.23 (m, 3 H), 6.22-6.02 (m, 2 H), 7.24-7.11 (m, 2 H), 7.32-7.23 (m, 2 H), 7.37-7.34 (m, 2 H). **<sup>13</sup>C-NMR** (125 MHz, Aceton-*d*<sub>6</sub>): δ 21.2 (CH<sub>3</sub>), 103.3 (C<sub>quart</sub>), 120.7 (CH), 124.8 (CH), 129.2 (CH), 131.8 (CH), 138.5 (C<sub>quart</sub>), 142.2 (C<sub>quart</sub>), 145.2 (C<sub>quart</sub>). **EI + MS** (70 eV, *m/z* (%)): 303 ([C<sub>15</sub>H<sub>11</sub>N<sup>34</sup>S<sup>32</sup>S<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 14), 302 (20), 301 ([C<sub>15</sub>H<sub>11</sub>N<sup>32</sup>S<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 100), 300 (10), 269 (16), 268 (51), 224 (14), 210 ([C<sub>8</sub>H<sub>4</sub>NS<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 46), 134 ([C<sub>7</sub>H<sub>4</sub>N<sup>32</sup>S]<sup>+</sup>, 16). **IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  617 cm<sup>-1</sup> (m), 644 (m), 675 (m), 702 (s), 750 (m), 812 (m), 824 (m), 854 (w), 941 (w), 993 (m), 1030 (w), 1043 (w), 1101 (m), 1171 (w), 1207 (w), 1267 (m), 1377 (m), 1402 (m), 1447 (w), 1506 (m), 1558 (m), 2357 (w), 2920 (w), 3026 (w), 3092 (w). **UV/Vis** (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\lambda_{max}$  ( $\epsilon$ ) 247 nm (21300), 318 (5700). **EA** ber. für C<sub>15</sub>H<sub>11</sub>NS<sub>3</sub>: C 59.76, H 3.68, N 4.65, gef.: C 59.59, H 3.93, N 4.49.

**4-Phenyl-4*H*-dithieno[2,3-*b*:3',2'-*e*][1,4]thiazin (1e)**

Bei einer analog zu AS1 durchgeführten Synthese konnten nach der Reinigung des Rohproduktes mittels Flash-Chromatographie (*n*-Hexan mit 2 % Triethylamin) 118 mg (0.41 mmol, 82 % d. Th.) gelbe Kristalle erhalten werden.

**R<sub>f</sub>** (*n*-Hexan): 0.26. **Smp**: 93 °C. **<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, Aceton-d<sub>6</sub>): δ 6.19 (d, <sup>3</sup>J = 5.5 Hz, 2 H), 7.23 (d, <sup>3</sup>J = 5.5 Hz, 2 H), 7.38-7.43 (m, 3 H), 7.53-7.57 (m, 2 H). **<sup>13</sup>C-NMR** (125 MHz, Aceton-d<sub>6</sub>): δ 104.9 (C<sub>quart</sub>), 121.0 (CH), 125.0 (CH), 128.3 (CH), 128.7 (CH), 131.2 (CH), 144.9 (2 x C<sub>quart</sub>). **EI + MS** (70 eV, *m/z* (%)): 287 ([C<sub>14</sub>H<sub>9</sub>NS<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 6), 198 (30), 197 (16), 196 (100), 153 (13), 152 (23), 151 (10), 120 (14). **IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  513 cm<sup>-1</sup> (m), 521 (w), 533 (w), 606 (m), 629 (m), 683 (s), 687 (s), 722 (m), 795 (m), 835 (m), 853 (m), 916 (w), 993 (s), 1007 (w), 1072 (w), 1098 (m), 1221 (m), 1275 (m), 1375 (m), 1398 (m), 1444 (w), 1487 (s), 1512 (m), 1555 (m), 2852 (w), 2924 (w), 3119 (w). **UV/Vis** (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): λ<sub>max</sub> (ε) 248 nm (19400), 319 (5650). **EA** ber. für C<sub>14</sub>H<sub>9</sub>NS<sub>3</sub>: C 58.50, H 3.16, N 4.87, gef.: C 58.55, H 3.33, N 4.59.

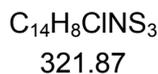
#### 4-(4-Fluorphenyl)-4H-dithieno[2,3-b:3',2'-e][1,4]thiazin (1f)



C<sub>14</sub>H<sub>8</sub>FNS<sub>3</sub>  
305.41

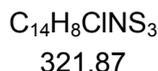
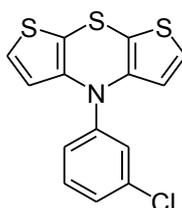
Das Rohprodukt wurde analog zu AS1 gewonnen und mittels Flash-Chromatographie (*n*-Hexan mit 2 % Triethylamin) gereinigt. Nach Umkristallisation aus *n*-Hexan wurde das Produkt in Form von 133 mg (0.44 mmol, 87 % d.Th.) gelber Kristalle erhalten.

**R<sub>f</sub>** (*n*-Hexan): 0.18. **Smp**: 81 °C. **<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, Aceton-d<sub>6</sub>): δ 6.15 (d, <sup>3</sup>J = 5.5 Hz, 2 H), 7.23 (d, <sup>3</sup>J = 5.5 Hz, 2 H), 7.36-7.29 (m, 2 H), 7.50-7.44 (m, 2 H). **<sup>13</sup>C-NMR** (125 MHz, Aceton-d<sub>6</sub>): δ 103.9 (C<sub>quart</sub>), 118.0 (CH, d, <sup>2</sup>J<sub>CF</sub> = 22.8 Hz), 120.6 (CH), 125.0 (CH), 131.6 (CH, d, <sup>3</sup>J<sub>CF</sub> = 8.8 Hz), 141.0 (C<sub>quart</sub>, d, <sup>4</sup>J<sub>CF</sub> = 3.1 Hz), 144.9 (C<sub>quart</sub>), 162.6 (C<sub>quart</sub>, d, <sup>1</sup>J<sub>CF</sub> = 245.5). **EI + MS** (70 eV, *m/z* (%)): 307 ([C<sub>14</sub>H<sub>8</sub>FN<sup>34</sup>S<sup>32</sup>S<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 15), 306 (18), 305 ([C<sub>14</sub>H<sub>8</sub>FN<sup>32</sup>S<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 100), 273 ([C<sub>14</sub>H<sub>8</sub>FN<sup>32</sup>S<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 32), 228 (29), 210 ([C<sub>8</sub>H<sub>4</sub>N<sup>32</sup>S<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 46), 152 (13), 134 ([C<sub>7</sub>H<sub>4</sub>N<sup>32</sup>S]<sup>+</sup>, 17). **IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  619 cm<sup>-1</sup> (m), 640 (m), 673 (m), 698 (s), 708 (s), 762 (m), 772 (m), 831 (s), 849 (m), 883 (w), 937 (m), 957 (w), 968 (w), 993 (m), 1028 (w), 1045 (w), 1086 (m), 1148 (m), 1213 (m), 1242 (w), 1265 (w), 1287 (w), 1339 (w), 1377 (m), 1404 (m), 1464 (w), 1472 (w), 1503 (s), 1514 (m), 1558 (w), 1597 (w), 2330 (w), 2361 (w), 2886 (w), 2930 (w), 2970 (m), 2980 (m), 3647 (w). **UV/Vis** (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): λ<sub>max</sub> (ε) 248 nm (20600), 315 (5500). **EA** ber. für C<sub>14</sub>H<sub>8</sub>FNS<sub>3</sub>: C 55.06, H 2.64, N 4.59, gef.: C 54.80, H 2.78, N 4.48.

**4-(2-Chlorphenyl)-4H-dithieno[2,3-b:3',2'-e][1,4]thiazin (1g)**

Das Rohprodukt wurde analog zu AS 1 hergestellt und säulenchromatographisch (*n*-Hexan mit 2 % Triethylamin) gereinigt. Auf diese Weise konnte das Produkt in Form eines gelben Öls mit einer Ausbeute von 127 mg (0.40 mmol, 79 % d. Th.) erhalten werden. Während der Lagerung im Kühlschrank ist das Öl zu einem gelben Feststoffes kristallisiert.

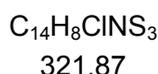
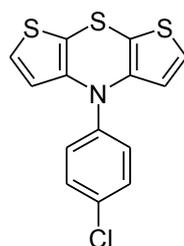
**R<sub>f</sub>** (*n*-Hexan): 0.17. **Smp**: 66 °C. **<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, Aceton-d<sub>6</sub>): δ 5.99 (d, <sup>3</sup>J = 5.5 Hz, 2 H), 7.21 (d, <sup>3</sup>J = 5.5 Hz, 2 H), 7.51-7.64 (m, 3 H), 7.67-7.73 (m, 1 H). **<sup>13</sup>C-NMR** (125 MHz, Aceton-d<sub>6</sub>): δ 102.3 (C<sub>quart</sub>), 119.8 (CH), 124.9 (CH), 130.1 (CH), 131.2 (CH), 132.2 (CH), 133.2 (CH), 135.3 (C<sub>quart</sub>), 140.8 (C<sub>quart</sub>), 143.2 (C<sub>quart</sub>). **EI + MS** (70 eV, *m/z* (%)): 324 (1), 323 ([M]<sup>+</sup>, 3), 322 (1), 212 ([C<sub>8</sub>H<sub>4</sub>N<sup>34</sup>S<sup>32</sup>S<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 1), 211 (1), 210 ([C<sub>8</sub>H<sub>4</sub>N<sup>32</sup>S<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 7), 100 (12), 57 (100). **IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  610 cm<sup>-1</sup> (m), 625 (m), 673 (s), 694 (s), 706 (s), 750 (s), 791 (m), 812 (w), 853 (m), 869 (w), 993 (s), 1034 (m), 1042 (m), 1070 (m), 1105 (m), 1187 (w), 1223 (m), 1244 (w), 1285 (m), 1377 (m), 1396 (s), 1437 (m), 1472 (m), 1518 (s), 1553 (m), 3105 (w). **UV/Vis** (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): λ<sub>max</sub> (ε) 248 nm (10700), 316 (2900). **EA** ber. für C<sub>14</sub>H<sub>8</sub>ClNS<sub>3</sub>: C 52.24, H 2.51, N 4.35, gef.: C 52.01, H 2.77, N 4.26.

**4-(3-Chlorphenyl)-4H-dithieno[2,3-b:3',2'-e][1,4]thiazin (1h)**

Die Synthese erfolgte analog zu AS1. Das auf diese Weise erhaltene Rohprodukt wurde anschließend säulenchromatographisch (*n*-Hexan mit 2 % Triethylamin) gereinigt, wonach 106 mg (0.33 mmol, 66 % d. Th.) eines gelben Öls erhalten wurden.

**R<sub>f</sub>** (*n*-Hexan): 0.22. **<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, Aceton-d<sub>6</sub>): δ 6.49 (d, <sup>3</sup>*J* = 5.5 Hz, 2 H), 7.31-7.37 (m, 4 H), 7.39 (t, <sup>3</sup>*J* = 2.0 Hz, 1 H), 7.50 (t, <sup>3</sup>*J* = 8.0 Hz, 1 H). **<sup>13</sup>C-NMR** (125 MHz, Aceton-d<sub>6</sub>): δ 110.9 (C<sub>quart</sub>), 122.2 (CH), 124.5 (CH), 125.8 (CH), 125.9 (CH), 126.9 (CH), 132.4 (CH), 135.9 (C<sub>quart</sub>), 144.2 (C<sub>quart</sub>), 146.7 (C<sub>quart</sub>). **EI + MS** (70 eV, *m/z* (%)): 323 ([C<sub>14</sub>H<sub>8</sub><sup>37</sup>CIN<sup>32</sup>S<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 45), 322 ([C<sub>14</sub>H<sub>8</sub><sup>37</sup>CIN<sup>33</sup>S<sup>32</sup>S<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 20), 321 ([C<sub>14</sub>H<sub>8</sub><sup>35</sup>CIN<sup>32</sup>S<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 95), 290 (14), 289 (14), 288 ([C<sub>14</sub>H<sub>8</sub>N<sup>33</sup>S<sup>32</sup>S<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 29), 210 ([C<sub>8</sub>H<sub>4</sub>N<sup>32</sup>S<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 76), 198 ([C<sub>8</sub>H<sub>4</sub><sup>33</sup>S<sup>32</sup>S<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 14), 197 (17), 196 ([C<sub>8</sub>H<sub>4</sub><sup>32</sup>S<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 100), 182 (14), 152 (10), 134 ([C<sub>7</sub>H<sub>4</sub>N<sup>32</sup>S]<sup>+</sup>, 13), 105 (20). **IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  627 (m), 652 (m), 691 (s), 695 (s), 721 (m), 748 (m), 768 (m), 797 (m), 813 (m), 824 (m), 830 (m), 871 (w), 995 (s), 1022 (w), 1036 (m), 1072 (m), 1090 (m), 1221 (m), 1246 (m), 1265 (m), 1283 (m), 1298 (m), 1375 (s), 1396 (m), 1474 (s), 1516 (s), 1557 (m), 1587 (m), 2324 (w), 2359 (w), 3067 (w), 3103 (w). **UV/Vis** (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\lambda_{max}$  ( $\epsilon$ ) 249 nm (19000), 315 (6900). **EA** ber. für C<sub>14</sub>H<sub>8</sub>CINS<sub>3</sub>: C 52.24, H 2.51, N 4.35, gef.: C 52.30, H 2.77, N 4.22.

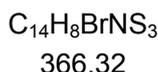
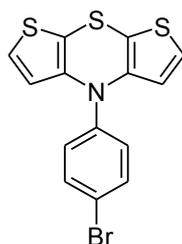
### Synthese von 4-(4-Chlorphenyl)-4*H*-dithieno[2,3-b:3',2'-e][1,4]thiazin (1i)



Bei einer analog zu AS1 durchgeführten Synthese konnten nach der Reinigung mittels Flash-Chromatographie (Hexan mit 2 % Triethylamin) 142 mg (0.44 mmol, 88 % d. Th.) Produkt in Form von gelben Kristallen isoliert werden.

**R<sub>f</sub>** (*n*-Hexan): 0.25. **Smp**: 102 °C. **<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, Aceton-d<sub>6</sub>): δ 6.32 (d, <sup>3</sup>*J* = 5.5 Hz, 2 H), 7.29 (d, <sup>3</sup>*J* = 5.5 Hz, 2 H), 7.39-7.45 (m, 2 H), 7.52-7.58 (m, 2 H). **<sup>13</sup>C-NMR** (125 MHz, Aceton-d<sub>6</sub>): δ 107.3 (C<sub>quart</sub>), 121.4 (CH), 125.4 (CH), 129.5 (CH), 131.2 (CH), 132.7 (C<sub>quart</sub>), 143.9 (C<sub>quart</sub>), 144.4 (C<sub>quart</sub>). **EI + MS** (70 eV, *m/z* (%)): 323 (57), 322 (22), 321 ([C<sub>14</sub>H<sub>8</sub><sup>35</sup>CINS<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 100), 290 (19), 289 (17), 288 ([C<sub>14</sub>H<sub>8</sub>CINS<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 41), 212 (10), 211 (12), 210 ([C<sub>8</sub>H<sub>4</sub>NS<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 84), 166 (12), 134 ([C<sub>7</sub>H<sub>4</sub>NS<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 28), 106 (26), 105 (11). **IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  513 cm<sup>-1</sup> (m), 518 (m), 534 (w), 617 (m), 638 (w), 658 (w), 692 (s), 719 (m), 756 (m), 802 (w), 827 (s), 849 (m), 941 (w), 993 (s), 1013 (m), 1026 (w), 1086 (m), 1165 (w), 1219 (w), 1263 (m), 1375 (s), 1398 (m), 1464 (w), 1485 (s), 1516 (m), 1557 (m), 1584 (w), 2776 (w), 3100 (w), 3105 (w). **UV/Vis** (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\lambda_{max}$  ( $\epsilon$ ) 249 nm (21000), 318 (7300). **EA** ber. für C<sub>14</sub>H<sub>8</sub>CINS<sub>3</sub>: C 52.24, H 2.51, N 4.35, gef.: C 52.38, H 2.33, N 4.36.

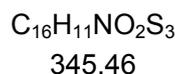
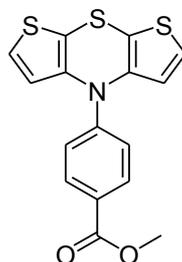
### Synthese von 4-(4-Bromphenyl)-4H-dithieno[2,3-b:3',2'-e][1,4]thiazin (1j)



Das Rohprodukt wurde analog zu AS1 gewonnen und säulenchromatographisch (*n*-Hexan mit 2 % Triethylamin) vorgereinigt, ehe es aus *n*-Hexan unter Erhalt von 37 mg (0.10 mmol, 20 % d. Th.) gelben Kristallen umkristallisiert wurde.

**R<sub>f</sub>** (*n*-Hexan): 0.29. **Smp**: 95 °C. **<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, Aceton-d<sub>6</sub>): δ 6.63 (d, <sup>3</sup>J = 5.5 Hz, 2 H), 7.30 (d, <sup>3</sup>J = 5.5 Hz, 2 H), 7.37-7.33 (m, 2 H), 7.70-7.67 (m, 2 H). **<sup>13</sup>C-NMR** (125 MHz, Aceton-d<sub>6</sub>): δ 108.0 (C<sub>quart</sub>), 120.4 (C<sub>quart</sub>), 121.6 (CH), 125.6 (CH), 129.4 (CH), 134.2 (CH), 144.4 (2 x C<sub>quart</sub>). **EI + MS** (70 eV, *m/z* (%)): 369 ([C<sub>14</sub>H<sub>8</sub>BrN<sup>34</sup>S<sup>32</sup>S<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 11), 368 (15), 367 ([C<sub>14</sub>H<sub>8</sub>BrN<sup>34</sup>S<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 84), 366 (18), 365 (74), 335 (10), 334 (26), 332 (22), 287 (11), 212 ([C<sub>8</sub>H<sub>4</sub>N<sup>34</sup>S<sup>32</sup>S<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 11), 211 (12), 210 ([C<sub>8</sub>H<sub>4</sub>N<sup>32</sup>S<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 100), 166 (11), 134 ([C<sub>7</sub>H<sub>4</sub>N<sup>32</sup>S]<sup>+</sup>, 28). **IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  617 cm<sup>-1</sup> (m), 635 (m), 694 (s), 708 (s), 752 (m), 795 (m), 827 (s), 851 (m), 941 (w), 991 (m), 1011 (m), 1067 (m), 1099 (m), 1124 (w), 1219 (m), 1261 (m), 1375 (m), 1418 (w), 1458 (w), 1483 (m), 1516 (m), 1558 (m), 1724 (w), 2359 (w), 2853 (w), 2924 (w), 2955 (w), 3096 (w). **UV/Vis** (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): λ<sub>max</sub> (ε) 249 nm (14300), 318 (4700). **EA** ber. für C<sub>14</sub>H<sub>8</sub>BrNS<sub>3</sub>: C 45.90, H 2.20, N 3.82, gef.: C 46.06, H 2.46, N 3.90.

### Synthese von Methyl 4-(4H-dithieno[2,3-b:3',2'-e][1,4]thiazin-4-yl)benzoat (1k)

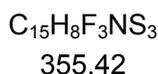
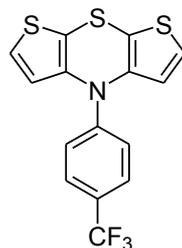


Die Synthese erfolgt mit der Ausnahme, dass anstelle von Natrium-*tert*-butoxid 489 mg (1.5 mmol) Caesiumcarbonat als Base verwendet wurden, gemäß AS1. Das Rohprodukt wurde anschließend mit Hilfe von Flash-Chromatographie (*n*-Hexan/Ethylacetat 10:1 mit 2 %

Triethylamin) gereinigt, wonach 143 mg (0.41 mmol, 82 % d. Th.) gelbe Kristalle erhalten wurden.

**R<sub>f</sub>** (*n*-Hexan/Ethylacetat 10:1): 0.16. **Smp**: 112 °C. **<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, Aceton-d<sub>6</sub>): δ 3.86 (s, 3 H), 6.90 (d, <sup>3</sup>J = 5.5 Hz, 2 H), 7.33-7.37 (m, 2 H), 7.49 (d, <sup>3</sup>J = 5.5 Hz, 2 H), 7.98-8.03 (m, 2 H). **<sup>13</sup>C-NMR** (125 MHz, Aceton-d<sub>6</sub>): δ 52.2 (CH<sub>3</sub>), 119.7 (C<sub>quart</sub>), 120.1 (CH), 124.0 (CH), 125.6 (C<sub>quart</sub>), 127.0 (CH), 132.1 (CH), 143.9 (C<sub>quart</sub>), 149.6 (C<sub>quart</sub>), 166.8 (C=O). **EI + MS** (70 eV, *m/z* (%)): 347 ([C<sub>16</sub>H<sub>11</sub>NO<sub>2</sub><sup>34</sup>S<sup>32</sup>S<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 14), 346 (20), 345 ([C<sub>16</sub>H<sub>11</sub>NO<sub>2</sub>S<sup>32</sup>S<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 100); 313 ([C<sub>16</sub>H<sub>11</sub>NO<sub>2</sub><sup>32</sup>S<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 11), 312 ([C<sub>16</sub>H<sub>10</sub>NO<sub>2</sub><sup>32</sup>S<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 27), 286 (10), 210 ([C<sub>8</sub>H<sub>4</sub>N<sup>32</sup>S<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 66), 157 (12), 134 ([C<sub>7</sub>H<sub>4</sub>N<sup>32</sup>S]<sup>+</sup>, 20). **IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  621 cm<sup>-1</sup> (w), 648 (m), 696 (m), 725 (m), 738 (s), 750 (m), 795 (s), 843 (m), 860 (m), 874 (m), 945 (w), 1018 (w), 1049 (w), 1061 (w), 1074 (w), 1099 (m), 1111 (m), 1146 (s), 1175 (m), 1194 (m), 1238 (m), 1252 (m), 1271 (m), 1285 (w), 1304 (w), 1350 (m), 1373 (m), 1398 (m), 1452 (s), 1485 (w), 1508 (w), 1570 (w), 1585 (w), 1603 (w), 2222 (w), 2845 (w), 2920 (w), 2965 (w). **UV/Vis** (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): λ<sub>max</sub> (ε) 250 nm (13100), 328 (15100). **EA** ber. für C<sub>16</sub>H<sub>11</sub>NO<sub>2</sub>S<sub>3</sub>: C 55.63, H 3.21, N 4.05, gef.: C 55.71, H 3.32, N 4.00.

#### 4-(4-(Trifluormethyl)phenyl)-4*H*-dithieno[2,3-*b*:3',2'-*e*][1,4]thiazin (11)

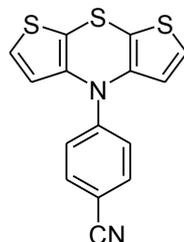


Nach der analog zu AS1 durchgeführten Synthese wurde das Rohprodukt säulenchromatographisch (*n*-Hexan mit 2 % Triethylamin) gereinigt. Anschließend wurde aus *n*-Hexan umkristallisiert, was zu 96 mg (0.27 mmol, 54 % d. Th.) gelben Kristallen führte.

**R<sub>f</sub>** (*n*-Hexan): 0.19. **Smp**: 109 °C. **<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, Aceton-d<sub>6</sub>): δ 6.85 (d, <sup>3</sup>J = 5.5 Hz, 2 H), 7.43-7.51 (m, 4 H), 7.72 (d, <sup>3</sup>J = 5.5 Hz, 2 H). **<sup>13</sup>C-NMR** (75 MHz, Aceton-d<sub>6</sub>): δ 118.7 (C<sub>quart</sub>), 121.5 (CH), 123.8 (CH), 125.6 (q, <sup>2</sup>J<sub>CF</sub> = 32.6 Hz, C<sub>quart</sub>), 125.7 (q, <sup>1</sup>J<sub>CF</sub> = 169.0 Hz, C<sub>quart</sub>), 126.9 (CH), 127.9 (q, <sup>3</sup>J<sub>CF</sub> = 3.8 Hz, CH), 143.9 (C<sub>quart</sub>), 149.0 (C<sub>quart</sub>). **EI + MS** (70 eV, *m/z* (%)): 357 ([C<sub>15</sub>H<sub>8</sub>F<sub>3</sub>N<sup>34</sup>S<sup>32</sup>S<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 15), 356 (19), 355 ([C<sub>15</sub>H<sub>8</sub>F<sub>3</sub>N<sup>32</sup>S<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 100), 323 ([C<sub>15</sub>H<sub>7</sub>F<sub>3</sub>N<sup>32</sup>S<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 11), 322 (26), 278 (11), 210 ([C<sub>8</sub>H<sub>4</sub>N<sup>32</sup>S<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 47). **IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  619 cm<sup>-1</sup> (s), 640 (m), 687 (s), 704 (s), 773 (m), 808 (w), 831 (s), 856 (m), 957 (m), 997 (s), 1016 (m), 1028 (m), 1065 (s), 1099 (s), 1119 (s), 1165 (s), 1223 (w), 1265 (m), 1281 (m), 1319 (s),

1379 (m), 1400 (m), 1514 (s), 1558 (m), 1611 (m), 2928 (w), 2963 (w), 3109 (w). **UV/Vis** (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\lambda_{max}$  ( $\epsilon$ ) 253 nm (30000), 315 (15700). **EA** ber. für C<sub>15</sub>H<sub>8</sub>F<sub>3</sub>NS<sub>3</sub>: C 50.69, H 2.27, N 3.94, gef.: C 50.82, H 2.42, N 4.06.

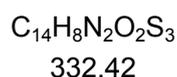
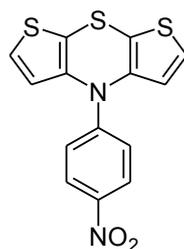
#### 4-(4H-Dithieno[2,3-b:3',2'-e][1,4]thiazin-4-yl)benzotrifluorid (1m)



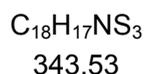
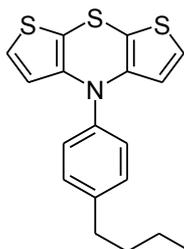
C<sub>15</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>S<sub>3</sub>  
312.43

Die Synthese wurde wie in AS1 beschrieben durchgeführt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (*n*-Hexan/Ethylacetat 10:1 mit 2 % Triethylamin) und Umkristallisation aus Ethanol wurden 39 mg (0.12 mmol, 25 % d.Th.) Produkt als farblose, kubische Kristalle erhalten.

**R<sub>f</sub>** (*n*-Hexan/Ethylacetat 8:1): 0.22. **Smp**: 184 °C. **<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, Aceton-d<sub>6</sub>):  $\delta$  7.10 (d, <sup>3</sup>J = 5.5 Hz, 2 H), 7.36 (d, <sup>3</sup>J = 8.8 Hz, 2 H), 7.58 (d, <sup>3</sup>J = 5.5 Hz, 2 H), 7.71 (d, <sup>3</sup>J = 8.8 Hz, 2 H). **<sup>13</sup>C-NMR** (125 MHz, Aceton-d<sub>6</sub>):  $\delta$  105.4 (C<sub>quart</sub>), 118.4 (CH), 119.7 (C<sub>quart</sub>), 124.3 (C<sub>quart</sub>), 124.8 (CH), 127.7 (CH), 134.6 (CH), 143.4 (C<sub>quart</sub>), 149.4 (C<sub>quart</sub>). **EI + MS** (70 eV, *m/z* (%)): 314 ([C<sub>15</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub><sup>34</sup>S<sup>32</sup>S<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 16), 313 (22), 312 ([C<sub>15</sub>H<sub>8</sub>N<sup>32</sup>S<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 100), 280 ([C<sub>15</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub><sup>32</sup>S<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 15), 279 (33), 235 (31), 210 ([C<sub>8</sub>H<sub>4</sub>NS<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 58), 134 ([C<sub>7</sub>H<sub>4</sub>N<sup>32</sup>S]<sup>+</sup>, 18). **IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  611 cm<sup>-1</sup> (m), 648 (s), 667 (s), 704 (s), 723 (s), 750 (m), 799 (m), 822 (s), 854 (w), 887 (m), 943 (m), 997 (m), 1043 (w), 1090 (m), 1109 (w), 1138 (w), 1177 (m), 1211 (w), 1248 (w), 1262 (m), 1292 (s), 1373 (m), 1504 (s), 1573 (m), 1595 (m), 1884 (w), 2099 (w), 2210 (m), 2259 (w), 2318 (w), 2355 (w), 2585 (w), 2679 (w), 2716 (w), 2963 (w), 3088 (w), 3107 (w). **UV/Vis** (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\lambda_{max}$  ( $\epsilon$ ) 256 nm (17200), 325 (21400). **EA** ber. für C<sub>15</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>S<sub>3</sub>: C 57.66, H 2.58, N 8.97, gef.: C 57.66, H 2.59, N 8.84.

**4-(4-Nitrophenyl)-4H-dithieno[2,3-b:3',2'-e][1,4]thiazin (1n)**

Die Synthese wurde gemäß AS1 durchgeführt. Bei der dünnschichtchromatographischen Kontrolle des Reaktionsfortschrittes konnte kein Umsatz festgestellt werden und bei dem anschließenden säulenchromatographischen Isolationsversuch könnte das Produkt in keiner Fraktion nachgewiesen werden.

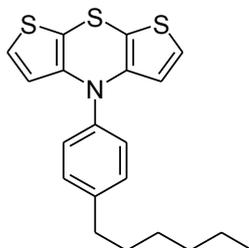
**4-(4-Butylphenyl)-4H-dithieno[2,3-b:3',2'-e][1,4]thiazin (1o)**

Das Rohprodukt wurde analog zu AS 1 hergestellt und mittels Flash-Chromatographie (*n*-Hexan mit 2 % Triethylamin) gereinigt. Auf diese Weise konnte das Produkt in Form eines gelben Feststoffes mit einer Ausbeute von 134 mg (0.39 mmol, 78 % d. Th.) erhalten werden.

**R<sub>f</sub>** (*n*-Hexan) = 0.19. **Smp**: 73 °C. **<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, Aceton-d<sub>6</sub>): δ 0.88 (t, <sup>3</sup>J = 7.5 Hz, 3 H), 1.34-1.44 (m, 2 H), 1.59-1.70 (m, 2 H), 2.66-2.72 (m, 2 H), 6.12 (d, <sup>3</sup>J = 5.5 Hz, 2 H), 7.20 (d, <sup>3</sup>J = 5.5 Hz, 2 H), 7.27-7.33 (m, 2 H), 7.36-7.44 (m, 2 H). **<sup>13</sup>C-NMR** (125 MHz, Aceton-d<sub>6</sub>): δ 14.3 (CH<sub>3</sub>), 23.1 (CH<sub>2</sub>), 34.5 (CH<sub>2</sub>), 35.9 (CH<sub>2</sub>), 103.5 (C<sub>quart</sub>), 120.8 (CH), 124.8 (CH), 129.1 (CH), 131.1 (CH), 142.4 (C<sub>quart</sub>), 143.4 (C<sub>quart</sub>), 145.2 (C<sub>quart</sub>). **EI + MS** (70 eV, *m/z* (%)): 343 ([C<sub>18</sub>H<sub>17</sub>N<sup>32</sup>S<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 4), 237 (38), 196 ([C<sub>8</sub>H<sub>2</sub><sup>34</sup>S<sup>32</sup>S<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 15), 195 (16), 194 ([C<sub>8</sub>H<sub>2</sub><sup>32</sup>S<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 100). **IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  629 cm<sup>-1</sup> (m), 644 (m), 677 (m), 706 (s), 746 (w), 758 (w), 772 (w), 802 (w), 829 (s), 853 (m), 864 (w), 932 (w), 964 (w), 995 (s), 1016 (w), 1030 (w), 1099 (m), 1152 (w), 1173 (w), 1190 (w), 1221 (m), 1244 (w), 1277 (m), 1375 (m), 1396 (m), 1456 (w), 1508 (s), 1555

(m), 1603 (w), 1647 (w), 1686 (w), 1719 (w), 1911 (w), 2855 (w), 2924 (w), 2953 (w), 3026 (w), 3086 (w). **UV/Vis** (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\lambda_{max}$  ( $\epsilon$ ) 245 nm (17700), 317 (4900). **EA** ber. für C<sub>18</sub>H<sub>17</sub>NS<sub>3</sub>: C 62.93, H 4.99, N 4.08, gef.: C 63.13, H 5.15, N 3.79.

#### 4-(4-Hexylphenyl)-4H-dithieno[2,3-b:3',2'-e][1,4]thiazin (1p)

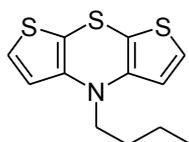


C<sub>20</sub>H<sub>21</sub>NS<sub>3</sub>  
371.58

Die Synthese wurde wie in AS1 beschrieben durchgeführt. Das dabei erhaltene Rohprodukt wurde mittels Flash-Chromatographie (*n*-Hexan mit 2 % Triethylamin) gereinigt, wodurch 123 mg (0.33 mmol, 66 % d. Th.) Produkt in Form eines gelben Feststoffes erhalten wurden.

**R<sub>f</sub>** (*n*-Hexan): 0.21. **Smp**: 54 °C. **<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, Aceton-d<sub>6</sub>):  $\delta$  0.89 (t, <sup>3</sup>J = 7.1 Hz, 3 H), 1.31-1.40 (m, 6 H), 1.60-1.72 (m, 2 H), 2.63-2.73 (m, 2 H), 6.12 (d, <sup>3</sup>J = 5.5 Hz, 2 H), 7.20 (d, <sup>3</sup>J = 5.5 Hz, 2 H), 7.28-7.32 (m, 2 H), 7.37-7.41 (m, 2 H). **<sup>13</sup>C-NMR** (125 MHz, Aceton-d<sub>6</sub>):  $\delta$  14.4 (CH<sub>3</sub>), 23.3 (CH<sub>2</sub>), 29.8 (CH<sub>2</sub>), 32.3 (CH<sub>2</sub>), 32.5 (CH<sub>2</sub>), 36.2 (CH<sub>2</sub>), 103.5 (C<sub>quart</sub>), 120.8 (CH), 124.8 (CH), 129.1 (CH), 131.1 (CH), 142.4 (C<sub>quart</sub>), 143.5 (C<sub>quart</sub>), 145.2 (C<sub>quart</sub>). **EI + MS** (70 eV, *m/z* (%)): 373 ([C<sub>20</sub>H<sub>21</sub>N<sup>34</sup>S<sup>32</sup>S<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 16), 372 ([C<sub>20</sub>H<sub>21</sub>N<sup>33</sup>S<sup>32</sup>S<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 25), 371 ([C<sub>20</sub>H<sub>21</sub>N<sup>32</sup>S<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 100), 300 ([C<sub>15</sub>H<sub>10</sub>N<sup>32</sup>S<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 22), 268 (11), 210 ([C<sub>8</sub>H<sub>4</sub>N<sup>32</sup>S<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 26). **IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  631 cm<sup>-1</sup> (m), 646 (w), 677 (w), 708 (s), 714 (s), 756 (w), 789 (w), 819 (w), 829 (m), 854 (m), 944 (w), 995 (m), 1019 (w), 1030 (w), 1099 (w), 1175 (w), 1198 (w), 1221 (w), 1277 (m), 1339 (w), 1375 (m), 1393 (m), 1456 (m), 1508 (s), 1553 (m), 2361 (w), 2853 (w), 2922 (m), 2953 (w), 3098 (w). **UV/Vis** (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\lambda_{max}$  ( $\epsilon$ ) 240 nm (22000), 318 (6000). **EA** ber. für C<sub>20</sub>H<sub>21</sub>NS<sub>3</sub>: C 64.65, H 5.70, N 3.77, gef.: C 64.87, H 5.69, N 3.59.

#### 4-Butyl-4H-dithieno[2,3-b:3',2'-e][1,4]thiazin (1q)

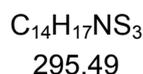
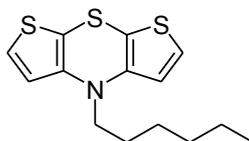


C<sub>12</sub>H<sub>13</sub>NS<sub>3</sub>  
267.43

Die Synthese wurde analog zu AS1 durchgeführt. Das dabei entstandene Rohprodukt wurde anschließend mittels Säulenchromatographie (Hexan mit 2 % Triethylamin) gereinigt, was 91 mg (0.34 mmol, 68 % d. Th.) eines gelben Feststoffes ergab.

**R<sub>f</sub>** (*n*-Hexan): 0.16. **Smp**: 36 °C. **<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ 0.71 (t, <sup>3</sup>J = 7.4 Hz, 3 H), 1.06-1.13 (m, 2 H), 1.29-1.35 (m, 2 H), 3.06-3.11 (m, 2 H), 6.16 (d, <sup>3</sup>J = 5.5 Hz, 2 H), 6.53 (d, <sup>3</sup>J = 5.5 Hz, 2 H). **<sup>13</sup>C-NMR** (125 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): 14.2 (CH<sub>3</sub>), 20.4 (CH<sub>2</sub>), 30.2 (CH<sub>2</sub>), 49.9 (CH<sub>2</sub>), 105.3 (C<sub>quart</sub>), 118.2 (CH), 124.3 (CH), 145.5 (C<sub>quart</sub>). **EI + MS** (70 eV, *m/z* (%)): 267 ([M]<sup>+</sup>, 28), 212 (10), 210 ([C<sub>8</sub>H<sub>4</sub>N<sup>32</sup>S<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 68), 155 (27), 134 ([C<sub>7</sub>H<sub>4</sub>N<sup>32</sup>S]<sup>+</sup>, 11), 113 (13), 112 (92), 111 (10), 57 (100). **IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  628 cm<sup>-1</sup> (s), 649 (w), 689 (s), 704 (s), 712 (s), 756 (w), 787 (w), 831 (s), 862 (s), 908 (w), 943 (m), 961 (w), 989 (s), 1037 (w), 1059 (w), 1090 (s), 1194 (m), 1231 (s), 1254 (w), 1315 (w), 1337 (w), 1366 (m), 1374 (m), 1416 (s), 1458 (m), 1467 (m), 1512 (s), 1557 (m), 2857 (w), 2924 (w), 2955 (m), 3028 (w), 3109 (w). **UV/Vis** (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\lambda_{max}$  ( $\epsilon$ ) 248 nm (19600), 327 (3700). **EA** ber. für C<sub>12</sub>H<sub>13</sub>NS<sub>3</sub>: C 53.89, H 4.90, N 5.24, gef.: C 53.67, H 4.97, N 5.15.

#### 4-Hexyl-4*H*-dithieno[2,3-*b*:3',2'-*e*][1,4]thiazin (1r)

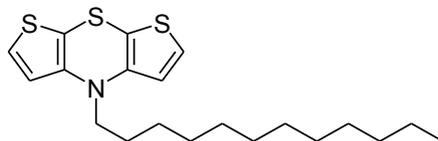


Nach der analog zu AS1 durchgeführten Synthese wurde das Rohprodukt säulenchromatographisch (*n*-Hexan mit 2 % Triethylamin) gereinigt. Auf diese Weise konnte das Produkt in Form eines gelben Öls mit einer Ausbeute von 68 mg (0.23 mmol, 46 % d. Th.) erhalten werden.

**R<sub>f</sub>** (*n*-Hexan): 0.16. **<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, Aceton-d<sub>6</sub>): δ 0.88 (t, <sup>3</sup>J = 7.5 Hz, 3 H), 1.30-1.35 (m, 4 H), 1.39-1.50 (m, 2 H), 1.62-1.75 (m, 2 H), 3.63-3.73 (m, 2 H), 6.82 (d, <sup>3</sup>J = 5.5 Hz, 2 H), 7.32 (d, <sup>3</sup>J = 5.5 Hz, 2 H). **<sup>13</sup>C-NMR** (125 MHz, Aceton-d<sub>6</sub>): δ 14.4 (CH<sub>3</sub>), 23.4 (CH<sub>2</sub>), 27.0 (CH<sub>2</sub>), 28.4 (CH<sub>2</sub>), 32.4 (CH<sub>2</sub>), 50.2 (CH<sub>2</sub>), 103.6 (C<sub>quart</sub>), 119.3 (CH), 125.3 (CH), 145.9 (C<sub>quart</sub>). **EI + MS** (70 eV, *m/z* (%)): 295 ([C<sub>14</sub>H<sub>17</sub>N<sup>32</sup>S<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 3), 200 (14), 199 (13), 198 ([C<sub>7</sub>H<sub>4</sub>N<sup>32</sup>S<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 100), 197 (12), 196 (37), 166 (15), 165 (22), 153 (40), 152 (10), 134 ([C<sub>7</sub>H<sub>4</sub>N<sup>32</sup>S]<sup>+</sup>, 17), 127 (15), 121 (28). **IR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  631 cm<sup>-1</sup> (w), 686 (m), 710 (m), 833 (m), 977 (w), 1020 (w), 1094 (m), 1194 (w), 1236 (m), 1362 (w), 1421 (s), 1462 (m), 1515 (s), 1562 (s), 1633 (m), 1656 (m), 2342 (w), 2368 (w), 2851 (m), 2925 (m), 2956 (m). **UV/Vis**

(CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\lambda_{max}$  ( $\epsilon$ ) 248 nm (14900), 327 (2700). **EA** ber. für C<sub>14</sub>H<sub>17</sub>NS<sub>3</sub>: C 56.91, H 5.80, N 4.74, gef.: C 57.19, H 5.88, N 4.60.

#### 4-Dodecyl-4H-dithieno[2,3-b:3',2'-e][1,4]thiazin (1s)

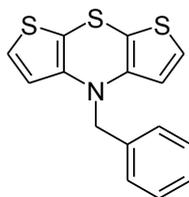


C<sub>20</sub>H<sub>29</sub>NS<sub>3</sub>  
379.65

Die Synthese wurde wie in AS1 beschrieben durchgeführt. Das dabei erhaltene Rohprodukt wurde durch Flash-Chromatographie (*n*-Hexan mit 2 % Triethylamin) gereinigt, wodurch 133 mg (0.35 mmol, 69 % d. Th.) Produkt in Form eines gelben Öls erhalten wurden.

**R<sub>f</sub>** (*n*-Hexan) = 0.16. **<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  0.93 (t, <sup>3</sup>*J* = 6.9 Hz, 3 H), 1.18-1.46 (m, 20 H), 3.15 (t, <sup>3</sup>*J* = 7.5 Hz, 3 H), 6.21 (d, <sup>3</sup>*J* = 5.5 Hz, 2 H), 6.54 (d, <sup>3</sup>*J* = 5.5 Hz, 2 H). **<sup>13</sup>C-NMR** (125 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  14.7 (CH<sub>3</sub>), 23.5 (CH<sub>2</sub>), 27.4 (CH<sub>2</sub>), 28.2 (CH<sub>2</sub>), 30.0 (CH<sub>2</sub>), 30.2 (CH<sub>2</sub>), 30.3 (CH<sub>2</sub>), 30.4 (CH<sub>2</sub>), 30.5 (2 CH<sub>2</sub>), 32.7 (CH<sub>2</sub>), 50.2 (CH), 105.4 (C<sub>quart</sub>), 118.2 (CH), 124.4 (CH), 145.6 (C<sub>quart</sub>). **EI + MS** (70 eV, *m/z* (%)): 381 ([C<sub>20</sub>H<sub>29</sub>N<sup>34</sup>S<sup>32</sup>S<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 11), 379 ([C<sub>20</sub>H<sub>29</sub>N<sup>32</sup>S<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 37), 224 ([C<sub>9</sub>H<sub>6</sub>N<sup>32</sup>S<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 17), 212 ([C<sub>8</sub>H<sub>4</sub>N<sup>34</sup>S<sup>32</sup>S<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 15), 211 (16), 210 ([C<sub>8</sub>H<sub>4</sub>N<sup>32</sup>S<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 100), 112 (15). **IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  627 cm<sup>-1</sup> (m), 685 (s), 708 (s), 746 (w), 833 (m), 854 (w), 982 (m), 1020 (w), 1094 (m), 1192 (w), 1234 (m), 1366 (m), 1395 (w), 1418 (m), 1464 (m), 1514 (s), 1558 (m), 1726 (w), 2851 (m), 2920 (s), 2951 (m), 3107 (w). **UV/Vis** (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\lambda_{max}$  ( $\epsilon$ ) 248 nm (16600), 330 (3050). **EA** ber. für C<sub>20</sub>H<sub>29</sub>NS<sub>3</sub>: C 63.27, H 7.70, N 3.69, gef.: C 63.30, H 7.86, N 3.60.

#### 4-Benzyl-4H-dithieno[2,3-b:3',2'-e][1,4]thiazin (1t)



C<sub>15</sub>H<sub>11</sub>NS<sub>3</sub>  
301.45

Nach der gemäß AS1 durchgeführten Synthese wurde das Rohprodukt säulenchromatographisch (*n*-Hexan/Ethylacetat 20:1 mit 2 % Triethylamin) gereinigt.

Anschließend wurde aus *n*-Hexan umkristallisiert, wonach 116 mg (0.38 mmol, 77 % d. Th.) gelbe Kristalle erhalten wurden.

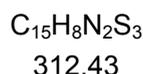
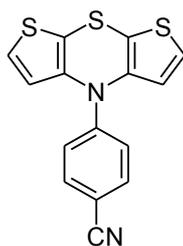
**R<sub>f</sub>** (*n*-Hexan/Ethylacetat 20:1): 0.31. **Smp**: 99 °C. **<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, Aceton-d<sub>6</sub>): δ 4.97 (s, 2 H), 6.64 (d, <sup>3</sup>J = 5.5 Hz, 2 H), 7.23-7.27 (m, 3 H), 7.31-7.38 (m, 4 H). **<sup>13</sup>C-NMR** (125 MHz, Aceton-d<sub>6</sub>): δ 53.5 (CH<sub>2</sub>), 103.9 (C<sub>quart</sub>), 119.6 (CH), 125.4 (CH), 127.5 (CH), 128.0 (CH), 129.6 (CH), 139.1 (C<sub>quart</sub>), 145.9 (C<sub>quart</sub>). **EI + MS** (70 eV, *m/z* (%)): 301 ([M]<sup>+</sup>, 12), 212 (14), 211 (11.5), 210 ([C<sub>8</sub>H<sub>4</sub>NS<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 100), 134 ([C<sub>7</sub>H<sub>4</sub>NS]<sup>+</sup>, 12). **IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  611 cm<sup>-1</sup> (m), 619 (m), 687 (s), 737 (s), 787 (w), 833 (m), 862 (w), 920 (w), 953 (m), 1016 (w), 1076 (w), 1096 (w), 1219 (w), 1240 (m), 1306 (w), 1333 (w), 1350 (w), 1381 (w), 1418 (m), 1450 (m), 1493 (m), 1516 (s), 1562 (w), 2361 (w), 2926 (w), 3028 (w), 3090 (w), 3107 (w). **UV/Vis** (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): λ<sub>max</sub> (ε) 245 nm (22300), 328 (4500). **EA** ber. für C<sub>15</sub>H<sub>11</sub>NS<sub>3</sub>: C 59.76, H 3.68, N 4.65, gef.: C 59.86, H 3.78, N 4.60.

### Allgemeine Synthesevorschrift AS2 zur mikrowellengestützten Herstellung *N*-substituierter Dithienothiazine

Unter Stickstoffatmosphäre wurden in einem 10 mL Mikrowellengefäß in 3 mL trockenem Toluol zunächst 178 mg (0.50 mmol) 3,3'-Dibrom-2,2'-dithienylsulfid und 0.58 mmol Amin (siehe Tab. 5.2) gelöst. Anschließend wurden 22 mg (0.04 mmol, 7.5 mol%) Palladiumdibenzylidenacetone, 42 mg (0.08 mmol, 15 mol%) 1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocen sowie 144 mg (1.50 mmol) Natrium-*tert*-butoxid hinzugefügt. Der Ansatz wurde nun 2 h lang unter Mikrowellenbestrahlung auf eine konstante Temperatur von 160 °C erhitzt. Danach wurden 20 mL destilliertes Wasser sowie 20 mL Dichlormethan zugegeben, ehe die organische Phase abgetrennt und die wässrige Phase dreimal mit Dichlormethan extrahiert wurde. Die vereinten organischen Phasen wurden anschließend mit wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet, wonach das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt wurde. Das so erhaltene Rohprodukt wurde nun säulenchromatographisch gereinigt. Falls nötig wurde das Produkt anschließend umkristallisiert.

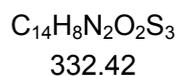
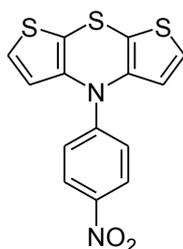
**Tab. 5.2:** Ansatzgrößen und Ausbeuten der mikrowellengestützten Synthese *N*-substituierter Dithienothiazine 1.

| Eintrag | Amin, Masse, Stoffmenge                       | Dithienothiazin | Ausbeute                          |
|---------|---|-----------------|-----------------------------------|
| 1       | 4-Aminobenzoesäurenitril<br>70 mg (0.58 mmol) | <b>1m</b>       | 75 mg<br>(0.24 mmol, 48 % d. Th.) |
| 2       | 4-Nitroanilin<br>80 mg (0.58 mmol)            | <b>1n</b>       | 40 mg<br>(0.12 mmol, 24 % d. Th.) |

**4-(4H-Dithieno[2,3-b:3',2'-e][1,4]thiazin-4-yl)benzonnitril (1m)**

Die Synthese wurde wie in AS2 beschrieben durchgeführt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (*n*-Hexan/Ethylacetat 10:1 mit 2 % Triethylamin) und Umkristallisation aus Ethanol wurden 75 mg (0.24 mmol, 48 % d. Th.) Produkt als farblose Kristalle erhalten.

**R<sub>f</sub>** (*n*-Hexan/Ethylacetat 8:1): 0.22. **Smp**: 184 °C. **<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, Aceton-d<sub>6</sub>): δ 7.10 (d, <sup>3</sup>J = 5.5 Hz, 2 H), 7.36 (d, <sup>3</sup>J = 8.8 Hz, 2 H), 7.58 (d, <sup>3</sup>J = 5.5 Hz, 2 H), 7.71 (d, <sup>3</sup>J = 8.8 Hz, 2 H). **<sup>13</sup>C-NMR** (125 MHz, Aceton-d<sub>6</sub>): δ 105.4 (C<sub>quart</sub>), 118.4 (CH), 119.7 (C<sub>quart</sub>), 124.3 (C<sub>quart</sub>), 124.8 (CH), 127.7 (CH), 134.6 (CH), 143.4 (C<sub>quart</sub>), 149.4 (C<sub>quart</sub>). **EI + MS** (70 eV, *m/z* (%)): 314 ([C<sub>15</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub><sup>34</sup>S<sup>32</sup>S<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 16), 313 (22), 312 ([C<sub>15</sub>H<sub>8</sub>N<sup>32</sup>S<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 100), 280 ([C<sub>15</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub><sup>32</sup>S<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 15), 279 (33), 235 (31), 210 ([C<sub>8</sub>H<sub>4</sub>NS<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 58), 134 ([C<sub>7</sub>H<sub>4</sub>N<sup>32</sup>S]<sup>+</sup>, 18). **IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  611 cm<sup>-1</sup> (m), 648 (s), 667 (s), 704 (s), 723 (s), 750 (m), 799 (m), 822 (s), 854 (w), 887 (m), 943 (m), 997 (m), 1043 (w), 1090 (m), 1109 (w), 1138 (w), 1177 (m), 1211 (w), 1248 (w), 1262 (m), 1292 (s), 1373 (m), 1504 (s), 1573 (m), 1595 (m), 1884 (w), 2099 (w), 2210 (m), 2259 (w), 2318 (w), 2355 (w), 2585 (w), 2679 (w), 2716 (w), 2963 (w), 3088 (w), 3107 (w). **UV/Vis** (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): λ<sub>max</sub> (ε) 256 nm (17200), 325 (21400). **EA** ber. für C<sub>15</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>S<sub>3</sub>: C 57.66, H 2.58, N 8.97, gef.: C 57.66, H 2.59, N 8.84.

**4-(4-Nitrophenyl)-4H-dithieno[2,3-b:3',2'-e][1,4]thiazin (1n)**

Nach der gemäß AS2 durchgeführten Synthese wurde das Rohprodukt säulenchromatographisch (*n*-Hexan/Ethylacetat 10:1 mit 2 % Triethylamin) gereinigt. Anschließend wurde aus Ethanol umkristallisiert, wonach 40 mg (0.12 mmol, 24 % d. Th.) orange Kristalle erhalten wurden.

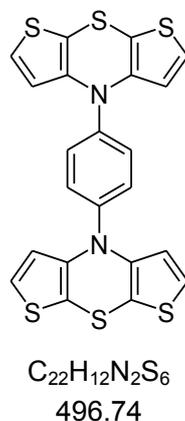
**R<sub>f</sub>** (*n*-Hexan/Ethylacetat 10:1): 0.21. **Smp:** 161 °C. **<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, Aceton-d<sub>6</sub>): δ 7.25 (d, <sup>3</sup>J = 5.5 Hz, 2 H), 7.32-7.37 (m, 2 H), 7.64 (d, <sup>3</sup>J = 5.5 Hz, 2 H), 8.17-8.22 (m, 2 H). **<sup>13</sup>C-NMR** (125 MHz, Aceton-d<sub>6</sub>): δ 116.1 (CH), 125.2 (CH), 126.5 (CH), 127.1 (C<sub>quart</sub>), 128.2 (CH), 142.2 (C<sub>quart</sub>), 143.2 (C<sub>quart</sub>), 151.1 (C<sub>quart</sub>). **EI + MS** (70 eV, *m/z* (%)): 334 ([C<sub>14</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub><sup>34</sup>S<sup>32</sup>S<sub>2</sub>], 14), 333 (18), 332 ([C<sub>14</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub><sup>32</sup>S<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 100), 286 (38), 210 ([C<sub>8</sub>H<sub>4</sub>N<sup>32</sup>S<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 34). **IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  623 cm<sup>-1</sup> (m), 642 (s), 658 (m), 691 (s), 714 (m), 731 (s), 745 (s), 795 (m), 835 (s), 862 (w), 881 (w), 957 (m), 1001 (m), 1022 (m), 1076 (m), 1109 (s), 1124 (m), 1188 (m), 1215 (m), 1260 (m), 1296 (s), 1344 (m), 1372 (s), 1441 (m), 1493 (s), 1531 (m), 1589 (m), 1713 (w), 2363 (w), 2924 (w), 2961 (w), 3086 (w), 3105 (w). **UV/Vis** (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): λ<sub>max</sub> (ε) 249 nm (10500), 299 (5000), 391 (10800). **EA** ber. für C<sub>14</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S<sub>3</sub>: C 50.58, H 2.43, N 8.43, gef.: C 50.34, H 2.49, N 8.24.

### Allgemeine Synthesevorschrift AS3 zur Herstellung von Dithienothiazin-Dimeren mit Phenylendiaminen

In einem Schlenkrohr wurden in 4.5 mL trockenem Toluol zunächst 410 mg (1.15 mmol) 3,3'-Dibrom-2,2'-dithienylsulfid und 54 mg (0.50 mmol) Phenylendiamin (siehe Tab. 5.3) gelöst. Anschließend wurden 43 mg (0.08 mmol, 15 mol%) Palladiumdibenzylidenaceton, 83 mg (0.15 mmol, 30 mol%) 1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocen sowie 288 mg (3.00 mmol) Natrium-*tert*-butoxid hinzugefügt. Der Ansatz wurde nun 40-60 h lang auf 100 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurden 20 mL destilliertes Wasser und 20 mL Dichlormethan hinzugefügt. Die wässrige Phase wurde von der organischen Phase getrennt und dreimal mit je 20 mL Dichlormethan extrahiert. Nach dem Trocknen der vereinten organischen Phasen mit wasserfreiem Magnesiumsulfat wurde das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. Das auf diese Weise erhaltene Rohprodukt wurde durch Flash-Chromatographie (*n*-Hexan/Ethylacetat 10:1 mit 2 % Triethylamin) gereinigt, ehe aus Ethanol umkristallisiert wurde.

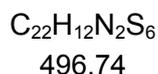
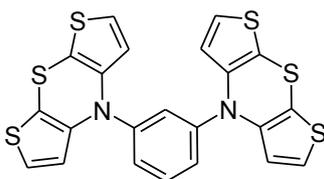
**Tab. 5.3:** Ansatzgrößen und Ausbeuten der Synthese phenylenverbrückter Dithienothiazin-Dimere **5**.

| Eintrag | Amin, Masse, Stoffmenge                | Dithienothiazin-Dimer | Ausbeute                           |
|---------|--|-----------------------|------------------------------------|
| 1       | Benzol-1,4-diamin<br>54 mg (0.50 mmol) | <b>5a</b>             | 74 mg<br>(0.15 mmol, 30 % d. Th.)  |
| 2       | Benzol-1,3-diamin<br>54 mg (0.50 mmol) | <b>5b</b>             | 170 mg<br>(0.34 mmol, 68 % d. Th.) |
| 3       | Benzol-1,2-diamin<br>54 mg (0.50 mmol) | <b>5c</b>             | 29 mg<br>(0.06 mmol, 12 % d. Th.)  |

**1,4-Bis(dithienothiazin)benzol (5a)**

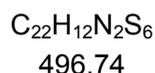
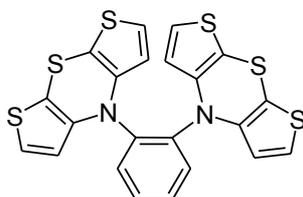
Nach Befüllen des Schlenkrohres gemäß AS3 wurde der Ansatz 60 h lang auf eine Temperatur von 100 °C erhitzt. Weiteres Vorgehen analog zu AS3 lieferte 74 mg (0.15 mmol, 30 % d. Th.) Produkt in Form von gelben Kristallen.

**R<sub>f</sub>** (*n*-Hexan/Ethylacetat 10:1): 0.31. **Smp**: 288 °C (Zers.). **<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>/CS<sub>2</sub> 5:1): δ = 6.42 (d, <sup>3</sup>J = 5.5 Hz, 4 H), 7.35 (d, <sup>3</sup>J = 5.5 Hz, 4 H), 7.43 (s, 4 H). **<sup>13</sup>C-NMR** (125 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>/CS<sub>2</sub> 5:1): δ = 106.8 (C<sub>quart</sub>), 120.5 (CH), 125.0 (CH), 127.1 (CH), 141.2 (C<sub>quart</sub>), 143.0 (C<sub>quart</sub>). **EI + MS** (70 eV, *m/z* (%)): 498 (C<sub>22</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub><sup>34</sup>S<sup>32</sup>S<sub>5</sub>]<sup>+</sup>, 24), 497 (23), 496 (C<sub>22</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub><sup>32</sup>S<sub>6</sub>]<sup>+</sup>, 80), 312 (10), 286 ([C<sub>14</sub>H<sub>8</sub>N<sup>32</sup>S<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 15), 248 (14), 212 ([C<sub>8</sub>H<sub>4</sub>N<sup>34</sup>S<sup>32</sup>S<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 14), 211 (13), 210 ([C<sub>8</sub>H<sub>4</sub>N<sup>32</sup>S<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 100), 166 (10), 134 ([C<sub>7</sub>H<sub>4</sub>N<sup>32</sup>S]<sup>+</sup>, 28). **IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  625 cm<sup>-1</sup> (s), 671 (w), 700 (s), 831 (m), 847 (m), 959 (w), 991 (s), 1032 (w), 1098 (m), 1153 (w), 1221 (m), 1238 (w), 1262 (m), 1373 (s), 1383 (m), 1485 (m), 1504 (s), 1553 (m), 2886 (w), 2970 (w), 2980 (m), 3102 (w). **UV/Vis** (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): λ<sub>max</sub> (ε) 249 nm (33000), 322 (14100). **EA** ber. für C<sub>22</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>S<sub>6</sub>: C 53.19, H 2.43, N 5.64, gef.: C 53.02, N 2.42, H 5.38.

**1,3-Bis(dithienothiazin)benzol (5b)**

Die Synthese wurde wie in AS3 beschrieben durchgeführt, wobei die Reaktionszeit 40 h betrug. Das Produkt wurde in Form von 170 mg (0.34 mmol, 68 % d. Th.) eines gelben Pulvers erhalten.

$R_f$  (*n*-Hexan/Ethylacetat 10:1): 0.11. **Smp**: 167.8 °C.  $^1\text{H-NMR}$  (500 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  = 6.47 (d,  $^3J$  = 5.5 Hz, 4 H), 7.18 (s, 1 H), 7.27 (dd,  $^3J$  = 2.0 Hz, 8.0 Hz, 2 H), 7.41 (d,  $^3J$  = 5.3 Hz, 4 H), 7.57 (t,  $^3J$  = 8.0 Hz, 1 H).  $^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  = 108.4 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 121.0 (CH), 122.3 (CH), 125.8 (CH), 131.8 (CH), 143.0 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 145.2 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ). **EI + MS** (70 eV,  $m/z$  (%)): 498 ( $[\text{C}_{22}\text{H}_{12}\text{N}_2^{34}\text{S}^{32}\text{S}_5]^+$ , 16), 497 (16), 496 ( $[\text{C}_{22}\text{H}_{12}\text{N}_2^{32}\text{S}_6]^+$ , 52), 212 ( $[\text{C}_8\text{H}_4\text{N}^{34}\text{S}^{32}\text{S}_2]^+$ , 13), 211 (12), 210 ( $[\text{C}_8\text{H}_4\text{N}^{32}\text{S}_3]^+$ , 100), 134 ( $[\text{C}_7\text{H}_4\text{N}^{32}\text{S}]^+$ , 21). **IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  619  $\text{cm}^{-1}$  (m), 656 (m), 679 (m), 692 (s), 710 (s), 743 (m), 808 (m), 827 (m), 899 (w), 974 (w), 997 (m), 1045 (w), 1096 (m), 1198 (w), 1223 (m), 1238 (m), 1258 (m), 1308 (w), 1371 (m), 1400 (m), 1479 (m), 1514 (m), 1557 (m), 1589 (w), 1724 (w), 1884 (w), 1984 (w), 2774 (w), 2839 (w), 2922 (w), 3024 (w), 3075 (w), 3113 (w). **UV/Vis** ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) 243 nm (61400), 320 (14100). **EA** ber. für  $\text{C}_{22}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{S}_6$ : C 53.19, H 2.43, N 5.64, gef.: C 53.15, H 2.34, N 5.41.

**1,2-Bis(dithienothiazin)benzol (5c)**

Bei der analog zu AS3 durchgeführten Synthese und 60 h Reaktionszeit konnten 29 mg (0.06 mmol, 12 % d. Th.) eines orangen Feststoffes erhalten werden.

$R_f$  (*n*-Hexan/Ethylacetat 10:1): 0.27. **EI + MS** (70 eV,  $m/z$  (%)): 499 (20), 498 (69), 497 (29), 496 ( $[\text{M}]^+$ , 100), 463 (15), 430 (27), 390 (45), 210 ( $[\text{C}_8\text{H}_4\text{N}^{32}\text{S}_3]^+$ , 59), 134 ( $[\text{C}_7\text{H}_4\text{N}^{32}\text{S}]^+$ , 20),

69 (19). **UV/Vis** ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) 248 nm (21600), 290 (10700). **EA** ber. für  $\text{C}_{22}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{S}_6$ :  
C 53.19, H 2.42, N 5.64, gef.: C 53.33, H 2.70, N 5.39.

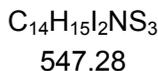
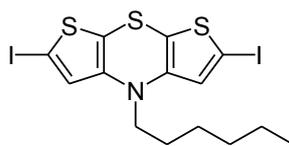
## 5.4 Synthese 2(,6)-(di)difunktionalisierter Dithienothiazine

### Allgemeine Synthesevorschrift AS4 zur Herstellung 2,6-disubstituierter Dithienothiazine

Ein 100mL-Zweihalskolben wurde mit 5 mL THF, 0.17 mL (1.2 mmol) TMEDA und 0.50 mmol *N*-substituiertem Dithienothiazin befüllt, ehe diese Lösung auf eine Temperatur von  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  mit Isopropanol und Trockeneis gekühlt wurde. Anschließend wurden 0.72 mL (1.2 mmol) *n*-BuLi (1.6 M in Hexan) tropfenweise zugegeben. Die auf diesem Weg entstandene gelbe Lösung wurde nun 2 h lang bei einer Temperatur von  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  gerührt. Anschließend wurde ein Elektrophil (siehe Tab. 5.4) hinzugefügt und es wurde 1.5 h lang bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  nachgerührt. Nach der Zugabe von 5 mL destilliertem Wasser wurde der Ansatz auf Raumtemperatur erwärmt. Danach wurden 20 mL destilliertes Wasser sowie 20 mL Dichlormethan zugegeben, ehe die organische Phase abgetrennt und die wässrige Phase dreimal mit Dichlormethan extrahiert wurde. Die vereinten organischen Phasen wurden anschließend mit Magnesiumsulfat getrocknet, wonach das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt wurde. Das so erhaltene Rohprodukt wurde nun säulenchromatographisch gereinigt.

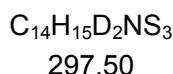
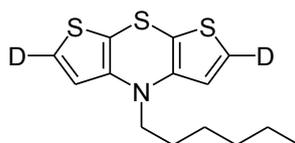
Tab. 5.4: Ansatzgrößen und Ausbeuten der Synthese 2,6-disubstituierter Dithienothiazine 7.

| Eintrag | Dithienothiazin,<br>eingesetzte Menge | Elektrophil                            | Produkt   | Ausbeute                           |
|---------|---------------------------------------|--|-----------|------------------------------------|
| 1       | <b>1r</b> , 148 mg (0.50 mmol)        | 305 mg I <sub>2</sub><br>(1.20 mmol)   | <b>7a</b> | 169 mg<br>(0.31 mmol, 62 % d. Th.) |
| 2       | <b>1r</b> , 148 mg (0.50 mmol)        | 0.05 mL D <sub>2</sub> O<br>(2.8 mmol) | <b>7b</b> | 94 mg<br>(0.32 mmol, 63 % d. Th.)  |
| 3       | <b>1p</b> , 186 mg (0.50 mmol)        | 0.10 mL DMF<br>(1.3 mmol)              | <b>7c</b> | 188 mg<br>(0.44 mmol, 88 % d. Th.) |
| 4       | <b>1p</b> , 186 mg (0.50 mmol)        | 305 mg I <sub>2</sub><br>(1.20 mmol)   | <b>7d</b> | 228 mg<br>(0.37 mmol, 73 % d. Th.) |
| 5       | <b>1e</b> , 144 mg (0.50 mmol)        | 0.10 mL DMF<br>(1.3 mmol)              | <b>7e</b> | 96 mg<br>(0.28 mmol, 66 % d. Th.)  |
| 6       | <b>1e</b> , 144 mg (0.50 mmol)        | 0.10 mL Aceton<br>(1.4 mmol)           | <b>7f</b> | 52 mg<br>(0.13 mmol, 26 % d. Th.)  |

**4-Hexyl-2,6-diiod-4H-dithieno[2,3-b:3',2'-e][1,4]thiazin (7a)**

Das Rohprodukt wurde analog zu AS4 erhalten und mittels Flash-Chromatographie (*n*-Hexan mit 3 % Triethylamin) gereinigt. Dies führte zu 169 mg (0.31 mmol, 62 % d. Th.) eines äußerst empfindlichen orangen Öles.

$R_f$  (*n*-Hexan) = 0.39.  $^1\text{H-NMR}$  (500 MHz, Aceton- $d_6$ ):  $\delta$  0.88 (t,  $^3J = 7.1$  Hz, 3 H), 1.27-1.36 (m, 4 H), 1.39-1.49 (m, 2 H), 1.63-1.72 (m, 2 H), 3.65-3.73 (m, 2 H), 7.09 (s, 2 H). **EI+MS** (70 eV,  $m/z$  (%)): 547 ( $[\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{I}_2\text{N}^{32}\text{S}_3]^+$ , 13), 462 (20), 438 (18), 435 (10), 422 ( $[\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{I}\text{N}^{34}\text{S}^{32}\text{S}_2]^+$ , 11), 421 (54), 416 (11), 354 (11), 350 (13), 338 (15), 337 (15), 336 (100), 324 (20), 323 (16), 322 (44), 316 (31), 297 (19), 295 (28), 254 (20), 228 (11), 227 (13), 224 (14), 212 ( $[\text{C}_8\text{H}_4\text{N}^{34}\text{S}^{32}\text{S}_2]^+$ , 12), 211 (12), 210 ( $[\text{C}_8\text{H}_4\text{N}^{32}\text{S}_3]^+$ , 61), 209 (17), 197 (21), 196 ( $[\text{C}_8\text{H}_2^{34}\text{S}^{32}\text{S}_2]^+$ , 33), 195 (20), 192 (15), 191 (14), 190 (43), 183 (15), 170 (37), 167 (13), 165 (14), 153 (17), 152 (15), 151 (17), 149 (26), 146 (11), 143 (27), 128 (16), 127 (15), 117 (10), 115 (11), 114 (15), 111 (11), 105 (12).

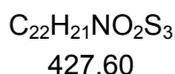
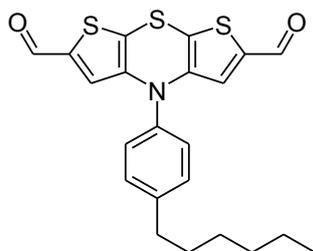
**4-Hexyl-2,6-dideutero-4H-dithieno[2,3-b:3',2'-e][1,4]thiazin (7b)**

Die Synthese erfolgte gemäß AS4. Das auf diese Weise erhaltet Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (*n*-Hexan mit 2 % Triethylamin) gereinigt, wonach 94 mg (0.32 mmol, 63 % d. Th.) Produkt in Form eines gelben Öls erhalten wurden.

$R_f$  (*n*-Hexan): 0.17.  $^1\text{H-NMR}$  (500 MHz, Aceton- $d_6$ ):  $\delta$  0.88 (t,  $^3J = 7.5$  Hz, 3 H), 1.30-1.38 (m, 4 H), 1.41-1.50 (m, 2 H), 1.64-1.72 (m, 2 H), 3.64-3.71 (m, 2 H), 6.82 (s, 2 H).  $^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz, Aceton- $d_6$ ):  $\delta$  14.4 ( $\text{CH}_3$ ), 23.4 ( $\text{CH}_2$ ), 27.0 ( $\text{CH}_2$ ), 28.5 ( $\text{CH}_2$ ), 32.4 ( $\text{CH}_2$ ), 50.2 ( $\text{CH}_2$ ), 103.5 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 119.1 (CH), 125.2 (t,  $^1J_{\text{CD}} = 115.5$  Hz,  $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 145.5 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ). **EI + MS** (70 eV,  $m/z$  (%)): 298 ( $[\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{D}_2\text{N}^{32}\text{S}_3]^+$ , 10), 297 (46), 226 ( $[\text{C}_9\text{H}_4\text{D}_2\text{N}^{32}\text{S}_3]^+$ , 15), 214 ( $[\text{C}_8\text{H}_2\text{D}_2\text{N}^{34}\text{S}^{32}\text{S}_2]^+$ , 14), 213 (15), 212 ( $[\text{C}_8\text{H}_2\text{D}_2\text{N}^{32}\text{S}_3]^+$ , 100). **IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  654  $\text{cm}^{-1}$  (w), 698

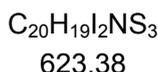
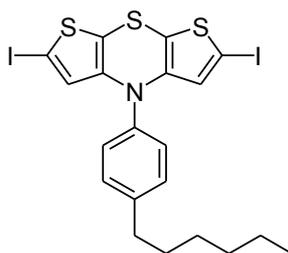
(w), 725 (w), 758 (s), 827 (s), 891 (w), 926 (w), 991 (m), 1051 (w), 1098 (w), 1117 (w), 1140 (w), 1209 (s), 1271 (w), 1302 (w), 1346 (m), 1377 (m), 1410 (s), 1464 (m), 1506 (s), 1560 (m), 1724 (w), 2318 (w), 2853 (m), 2924 (m), 2953 (m), 3088 (w). **EA** ber. für  $C_{14}H_{15}D_2NS_3$ : C 56.52, H/ D 6.44, N 4.71, gef.: C 56.76, H/ D 6.28, N 4.56.

#### 4-(4-Hexylphenyl)-4H-dithieno[2,3-b:3',2'-e][1,4]thiazin-2,6-dicarbaldehyd (7c)



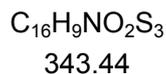
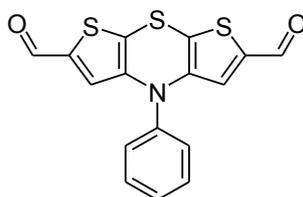
Nach einer analog zu AS4 durchgeführten Synthese wurde das Rohprodukt mit Hilfe von Flash-Chromatographie (*n*-Hexan/Ethylacetat 20:1 mit 2 % Triethylamin) gereinigt. Nach Entfernung des Lösemittels unter vermindertem Druck konnten so 188 mg (0.44 mmol, 88 % d. Th.) eines tief dunkelroten, zähflüssigen Öls erhalten werden.

**R<sub>f</sub>** (*n*-Hexan/Ethylacetat 10:1): 0.19. **<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, Aceton-*d*<sub>6</sub>): δ 0.90 (t, <sup>3</sup>*J* = 7.0 Hz, 3 H), 1.29-1.45 (m, 6 H), 1.63-1.74 (m, 2 H), 2.69-2.78 (m, 2 H), 6.81 (s, 2 H), 7.37-7.58 (m, 4 H), 9.62 (s, 2 H). **<sup>13</sup>C-NMR** (125 MHz, Aceton-*d*<sub>6</sub>): δ 14.4 (CH<sub>3</sub>), 23.3 (CH<sub>2</sub>), 29.9 (CH<sub>2</sub>), 32.3 (CH<sub>2</sub>), 32.5 (CH<sub>2</sub>), 36.3 (CH<sub>2</sub>), 114.9 (C<sub>quart</sub>), 126.8 (CH), 129.7 (CH), 131.9 (CH), 140.6 (C<sub>quart</sub>), 141.8 (C<sub>quart</sub>), 144.9 (C<sub>quart</sub>), 145.0 (C<sub>quart</sub>), 182.6 (CH). **EI + MS** (70 eV, *m/z* (%)): 429 (17), 428 (27), 427 ([M]<sup>+</sup>, 100), 356 ([C<sub>17</sub>H<sub>10</sub>NO<sub>2</sub>S<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 20), 266 ([C<sub>10</sub>H<sub>4</sub>NO<sub>2</sub>S<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 16). **IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  621 cm<sup>-1</sup> (w), 667 (m), 733 (w), 770 (w), 789 (w), 835 (m), 1007 (m), 1059 (m), 1115 (w), 1169 (s), 1198 (w), 1236 (m), 1275 (m), 1358 (s), 1389 (m), 1423 (w), 1508 (m), 1562 (m), 1655 (s), 2770 (w), 2816 (w), 2924 (w), 2953 (w). **UV/Vis** (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): λ<sub>max</sub> (ε) 291 nm (40550), 448 (5050), 502 (5500). **EA** ber. für C<sub>22</sub>H<sub>21</sub>NO<sub>2</sub>S<sub>3</sub>: C 61.79, H 4.95, N 3.28, gef.: C 61.90, H 5.11, N 3.51.

**4-(4-Hexylphenyl)-2,6-diiod-4H-dithieno[2,3-b:3',2'-e][1,4]thiazin (7d)**

Die Synthese wurde wie in AS4 beschrieben durchgeführt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (*n*-Hexan mit 2 % Triethylamin) wurden 228 mg (0.37 mmol, 73 % d. Th.) Produkt als gelbes Öl erhalten. Während der Trocknung im Hochvakuum ist das Öl zu einem gelben Feststoffes kristallisiert.

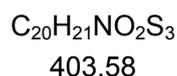
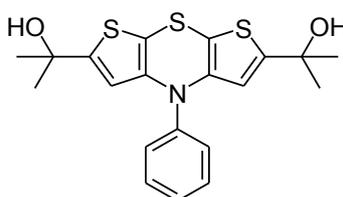
$R_f$  (*n*-Hexan) = 0.46. **Smp** = 95.3 °C.  **$^1\text{H-NMR}$**  (500 MHz, Aceton- $d_6$ /CS $_2$  1:1):  $\delta$  0.91 (t,  $^3J$  = 7.1 Hz, 3 H), 1.32-1.43 (m, 6 H), 1.66-1.73 (m, 2 H), 2.69-2.73 (m, 2 H), 6.29 (s, 2 H), 7.25-7.32 (m, 2 H), 7.37-7.42 (m, 2 H).  **$^{13}\text{C-NMR}$**  (125 MHz, Aceton- $d_6$ /CS $_2$  1:1):  $\delta$  14.7 (CH $_3$ ), 23.5 (CH $_2$ ), 30.0 (CH $_2$ ), 32.3 (CH $_2$ ), 32.6 (CH $_2$ ), 36.4 (CH $_2$ ), 71.0 (C $_{\text{quart}}$ ), 108.1 (C $_{\text{quart}}$ ), 129.1 (CH), 129.9 (CH), 131.4 (CH), 141.3 (C $_{\text{quart}}$ ), 144.1 (C $_{\text{quart}}$ ), 146.0 (C $_{\text{quart}}$ ). **MALDI-TOF MS**:  $m/z$  622.8 [M] $^+$ . **IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  617 cm $^{-1}$  (w), 664 (m), 677 (w), 721 (w), 756 (w), 808 (s), 815 (s), 831 (w), 862 (w), 930 (m), 995 (m), 1013 (w), 1040 (w), 1086 (w), 1175 (m), 1265 (m), 1348 (s), 1364 (m), 1400 (w), 1473 (w), 1503 (s), 1551 (m), 2851 (m), 2926 (m), 2947 (w). **UV/Vis** (CH $_2$ Cl $_2$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) 252 nm (28500), 324 (4350). **EA** ber. für C $_{20}$ H $_{19}$ I $_2$ NS $_3$ : C 38.53, H 3.07, N 2.25, S 15.43, gef.: C 38.71, H 3.10, N 2.30, S 15.43.

**4-Phenyl-4H-dithieno[2,3-b:3',2'-e][1,4]thiazin-2,6-dicarbaldehyd (7e)**

Das Rohprodukt wurde analog zu AS4 hergestellt und säulenchromatographisch (*n*-Hexan/Ethylacetat 2:1 mit 2 % Triethylamin) gereinigt. Auf diese Weise konnte das Produkt in Form eines dunkelroten zähflüssigen Öls mit einer Ausbeute von 113 mg (0.33 mmol, 56 % d. Th.) erhalten werden.

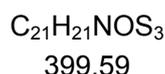
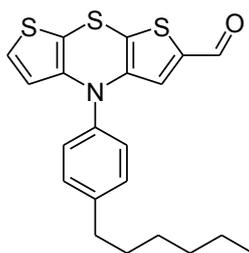
$R_f$  (*n*-Hexan/Ethylacetat 2:1): 0.36.  $^1\text{H-NMR}$  (500 MHz, Aceton- $d_6$ ):  $\delta$  6.84 (s, 2 H), 7.55-7.60 (m, 3 H), 7.65-7.70 (m, 2 H), 9.64 (s, 2 H).  $^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz, Aceton- $d_6$ ):  $\delta$  102.2 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 115.2 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 126.9 (CH), 129.91 (CH), 129.94 (CH), 132.1 (CH), 141.9 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 144.9 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 182.6 (CH). **MALDI-TOF MS**:  $m/z$  343.0  $[\text{M}]^+$ . **IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  667  $\text{cm}^{-1}$  (m), 683 (m), 706 (s), 752 (w), 799 (s), 833 (m), 922 (w), 1007 (m), 1059 (m), 1144 (m), 1173 (s), 1238 (s), 1267 (m), 1354 (s), 1389 (m), 1422 (s), 1487 (w), 1560 (m), 1593 (w), 1639 (s), 2853 (w), 2922 (w), 2955 (w). **UV/Vis** ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) 298 nm (33500), 426 (4800), 492 (3900). **EA** ber. für  $\text{C}_{16}\text{H}_9\text{NO}_2\text{S}_3$ : C 55.95, H 2.64, N 4.08, gef.: C 56.06, H 2.81, N 3.98.

### 2,2'-(4-Phenyl-4H-dithieno[2,3-b:3',2'-e][1,4]thiazin-2,6-diyl)bis(propan-2-ol) (7f)



Nach der gemäß AS4 durchgeführten Synthese wurde das Rohprodukt säulenchromatographisch (*n*-Hexan/Ethylacetat 2:1 mit 2 % Triethylamin) gereinigt. Diese Vorgehensweise lieferte 52 mg (0.13 mmol, 26 % d. Th. ) Produkt als gelben Feststoff.

$R_f$  (*n*-Hexan/Ethylacetat 2:1): 0.13. **Smp**: 108 °C.  $^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  1.48 (s, 12 H), 6.07 (s, 2 H), 7.31-7.36 (m, 3 H), 7.45-7.49 (m, 2 H).  $^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  32.2 ( $\text{CH}_3$ ), 71.8 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 104.4 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 115.9 (CH), 127.3 (CH), 127.5 (CH), 130.6 (CH), 143.4 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 144.3 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 153.2 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ). **MALDI-TOF MS**:  $m/z$  403.1  $[\text{M}]^+$ . **IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  604  $\text{cm}^{-1}$  (s), 635 (m), 662 (s), 702 (s), 735 (m), 793 (w), 816 (m), 831 (m), 853 (w), 897 (w), 943 (m), 995 (m), 1036 (s), 1067 (s), 1128 (m), 1138 (m), 1152 (s), 1240 (w), 1339 (w), 1362 (m), 1375 (m), 1454 (m), 1489 (m), 1558 (m), 1578 (w), 2910 (w), 2924 (w), 2974 (m). **EA** ber. für  $\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{NO}_2\text{S}_3$ : C 59.52, H 5.24, N 3.47, gef.: C 59.55, H 5.58, N 3.09.

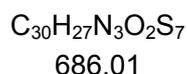
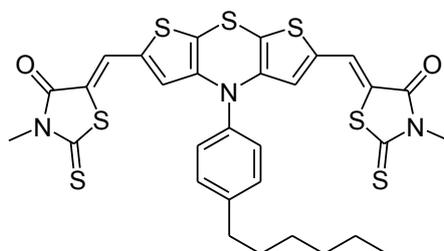
**4-(4-Hexylphenyl)-4H-dithieno[2,3-b:3',2'-e][1,4]thiazin-2-carbaldehyd (8)**

Ein 100mL-Zweihalskolben wurde mit 5 mL THF, 0.07 mL (0.5 mmol) TMEDA und 186 mg (0.5 mmol) 4-(4-Hexylphenyl)-4H-dithieno[2,3-b:3',2'-e][1,4]thiazin **1p** befüllt, ehe diese Lösung auf eine Temperatur von  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  mit Isopropanol und Trockeneis gekühlt wurde. Anschließend wurden 0.31 mL (0.5 mmol) *n*-BuLi (1.6 M in Hexan) tropfenweise zugegeben. Die auf diesem Weg entstandene gelbe Lösung wurde nun 2 h lang bei einer Temperatur von  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  gerührt. Anschließend wurden 0.05 mL (0.7 mmol) DMF hinzugefügt und es wurde 1.5 h lang bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  nachgerührt. Nach der Zugabe von 5 mL destilliertem Wasser wurde der Ansatz auf Raumtemperatur erwärmt. Danach wurden 20 mL destilliertes Wasser sowie 20 mL Dichlormethan zugegeben, ehe die organische Phase abgetrennt und die wässrige Phase dreimal mit Dichlormethan extrahiert wurde. Die vereinten organischen Phasen wurden anschließend mit Magnesiumsulfat getrocknet, wonach das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt wurde. Das so erhaltene Rohprodukt wurde nun säulenchromatographisch (*n*-Hexan/Ethylacetat 20:1 mit 2 % Triethylamin) gereinigt. Auf diese Weise wurden 136 mg (0.34 mmol, 68 % d. Th.) eines dunkelroten, zähflüssigen Öls als Produkt erhalten.

$R_f$  (*n*-Hexan/Ethylacetat 20:1) = 0.32. **<sup>1</sup>H-NMR** (600 MHz, Aceton-*d*<sub>6</sub>):  $\delta$  0.89 (t,  $^3J = 7.1\text{ Hz}$ , 3 H), 1.32-1.42 (m, 6 H), 1.65-1.71 (m, 2 H), 2.69-2.74 (m, 2 H), 6.07 (d,  $J = 5.5\text{ Hz}$ , 1 H), 6.83 (s, 1 H), 7.26 (d,  $J = 5.5\text{ Hz}$ , 1 H), 7.35-7.39 (m, 2 H), 7.43-7.46 (m, 2 H), 9.60 (s, 1 H). **<sup>13</sup>C-NMR** (150 MHz, Aceton-*d*<sub>6</sub>):  $\delta$  14.4 (CH<sub>3</sub>), 23.3 (CH<sub>2</sub>), 29.8 (CH<sub>2</sub>), 32.3 (CH<sub>2</sub>), 32.5 (CH<sub>2</sub>), 36.2 (CH<sub>2</sub>), 111.3 (C<sub>quart</sub>), 117.3 (C<sub>quart</sub>), 120.5 (CH), 125.7 (CH), 126.9 (CH), 129.5 (CH), 131.6 (CH), 141.2 (C<sub>quart</sub>), 141.4 (C<sub>quart</sub>), 144.2 (C<sub>quart</sub>), 144.3 (C<sub>quart</sub>), 146.1 (C<sub>quart</sub>), 182.5 (CH). **EI + MS** (70 eV, *m/z* (%)): 401 ([C<sub>21</sub>H<sub>21</sub>NO<sup>34</sup>S<sup>32</sup>S<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 17), 400 (27), 399 ([C<sub>21</sub>H<sub>21</sub>NO<sup>32</sup>S<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 100), 328 ([C<sub>16</sub>H<sub>10</sub>NOS<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 17), 238 ([C<sub>9</sub>H<sub>4</sub>NOS<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 13). **IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  611 cm<sup>-1</sup> (m), 631 (w), 669 (s), 698 (m), 762 (w), 831 (m), 1001 (m), 1028 (w), 1059 (w), 1098 (w), 1115 (w), 1153 (m), 1233 (m), 1277 (m), 1352 (m), 1377 (s), 1422 (s), 1456 (w), 1508 (m), 1524 (w), 1560 (m), 1659 (s), 1900 (w), 2853 (w), 2924 (w), 2953 (w), 3028 (w). **UV/Vis**

(CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\lambda_{max}$  ( $\epsilon$ ) 246 nm (9750), 283 (11750), 487 (1550). **EA** ber. für C<sub>21</sub>H<sub>21</sub>NOS<sub>3</sub>: C 63.12, H 5.30, N 3.51, S 24.07, gef.: C 63.20, H 5.32, N 3.39, S 23.95.

**5,5'-((4-(4-Hexylphenyl)-4H-dithieno[2,3-b:3',2'-e][1,4]thiazin-2,6-diyl)bis(methanylyliden)) bis(3-methyl-2-thioxothiazolidin-4-on) (9)**

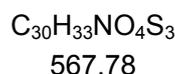
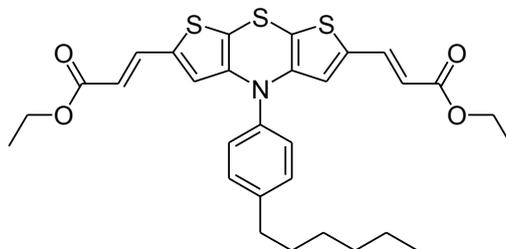


In 2 mL 1,4-Dioxan und 1 mL Essigsäure wurden 93 mg (1.2 mmol) Ammoniumacetat, 177 mg (1.20 mmol) *N*-Methylrhodanin und 214 mg (0.50 mmol) **7c** gelöst. Anschließend wurde der Ansatz 3 h lang auf 100 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die Reaktion durch Zugabe von 15 ml destilliertem Wasser, 10 mL gesättigter Kochsalzlösung und 25 ml Dichlormethan beendet. Die organische Phase wurde abgetrennt während die wässrige Phase dreimal mit jeweils 25 mL Dichlormethan extrahiert wurde. Danach wurden die organischen Phasen vereint und mit Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Entfernung des Lösemittels unter vermindertem Druck wurde das Rohprodukt säulenchromatographisch (*n*-Hexan/Aceton 10:1 mit 2 % Triethylamin) gereinigt. Nach einiger Zeit wurde das Lösemittel auf *n*-Hexan/Dichlormethan mit 2 % Triethylamin umgestellt und als Gradient von 2:1 bis 1:3 verwendet. Durch diese Vorgehensweise konnten 310 mg (0.45 mmol, 90 %d. Th.) Produkt in Form eines tief dunkelblauen Feststoffes isoliert werden.

$R_f$  (*n*-Hexan/Aceton 5:1) = 0.28. **Smp**: 253 °C. **<sup>1</sup>H-NMR** (600 MHz, Aceton-d<sub>6</sub>/CS<sub>2</sub> 1:1):  $\delta$  0.96 (t, <sup>3</sup>J = 7.1 Hz, 3 H), 1.38-1.47 (m, 6 H), 1.71-1.77 (m, 2 H), 2.74-2.79 (m, 2 H), 3.42 (s, 6 H), 6.44 (s, 2 H), 7.36-7.40 (m, 2 H), 7.45-7.49 (m, 2 H), 7.57 (s, 2 H). **<sup>13</sup>C-NMR** (600 MHz, Aceton-d<sub>6</sub>/CS<sub>2</sub> 1:1):  $\delta$  14.9 (CH<sub>3</sub>), 23.8 (CH<sub>2</sub>), 30.1 (CH<sub>2</sub>), 31.7 (CH<sub>3</sub>), 32.4 (CH<sub>2</sub>), 32.8 (CH<sub>2</sub>), 36.6 (CH<sub>2</sub>), 98.8 (C<sub>quart</sub>), 113.3 (C<sub>quart</sub>), 121.3 (C<sub>quart</sub>), 124.3 (CH), 124.4 (CH), 129.4 (CH), 131.8 (CH), 136.6 (C<sub>quart</sub>), 144.8 (C<sub>quart</sub>), 145.2 (C<sub>quart</sub>), 167.1 (C<sub>quart</sub>), 191.8 (C<sub>quart</sub>). **MALDI-TOF MS**:  $m/z$  685.0 [M]<sup>+</sup>. **IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  637 cm<sup>-1</sup> (w), 725 (m), 804 (m), 878 (w), 934 (m), 988 (m), 1018 (m), 1072 (m), 1098 (s), 1125 (s), 1179 (m), 1219 (m), 1281 (s), 1346 (m), 1364 (m), 1406 (m), 1420 (m), 1510 (m), 1551 (w), 1570 (m), 1584 (m), 1697 (m), 2853 (w), 2922

(w), 2980 (w). **UV/Vis** (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\lambda_{max}$  ( $\epsilon$ ) 239 nm (17400), 288 (15700), 312 (16800), 396 (44350), 607 (15300).

**(2E,2'E)-Diethyl-3,3'-(4-(4-hexylphenyl)-4H-dithieno[2,3-b:3',2'-e][1,4]thiazin-2,6-diyl)diacrylat (10a)**



In 2 mL THF wurden 293 mg (0.69 mmol) **7c**, 577 mg (1.50 mmol) (2-Ethoxy-2-oxoethyl)triphenylphosphoniumchlorid und 489 mg (1.50 mmol) Caesiumcarbonat gelöst. Diese Lösung wurde anschließend 70 min lang auf eine Temperatur von 50 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die Reaktion durch Zugabe von 10 mL Wasser abgebrochen. Danach wurden zusätzlich 10 mL gesättigte Kochsalzlösung und 25 mL Dichlormethan hinzugefügt. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase dreimal mit jeweils 25 mL Dichlormethan extrahiert. Nach Vereinigung der organischen Phasen wurde diese mit Magnesiumsulfat getrocknet. Zum Erhalt des Rohprodukt wurde das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. Anschließend wurde das Rohprodukt mittels Flash-Chromatographie (*n*-Hexan/Aceton 30:1 mit 2 % Triethylamin) gereinigt, was zu 211 mg (0.37 mmol, 56 % d. Th.) Produkt in Form eines dunkelroten, hochviskosen Öls führte.

**R<sub>f</sub>** (*n*-Hexan/Aceton 30:1): 0.20. **<sup>1</sup>H-NMR** (600 MHz, Aceton-d<sub>6</sub>):  $\delta$  0.90 (t, <sup>3</sup>J = 7.0 Hz, 3 H), 1.23 (t, <sup>3</sup>J = 7.1 Hz, 6 H), 1.32-1.42 (m, 6 H), 1.65-1.71 (m, 2 H), 2.69-2.73 (m, 2 H), 4.14 (q, <sup>3</sup>J = 7.1 Hz, 4 H), 6.02 (d, <sup>3</sup>J = 15.6 Hz, 2 H), 6.43 (s, 2 H), 7.34-7.37 (m, 2 H), 7.41-7.44 (m, 2 H), 7.51 (d, <sup>3</sup>J = 15.6 Hz, 2 H). **<sup>13</sup>C-NMR** (150 MHz, Aceton-d<sub>6</sub>):  $\delta$  14.4 (CH<sub>3</sub>), 14.6 (CH<sub>3</sub>), 23.3 (CH<sub>2</sub>), 29.8 (CH<sub>2</sub>), 32.2 (CH<sub>2</sub>), 32.5 (CH<sub>2</sub>), 36.3 (CH<sub>2</sub>), 60.9 (CH<sub>2</sub>), 106.9 (C<sub>quart</sub>), 117.0 (CH), 123.2 (CH), 129.4 (2 x CH), 131.5 (CH), 136.7 (2 x C<sub>quart</sub>), 137.9 (C<sub>quart</sub>), 144.9 (C<sub>quart</sub>), 166.6 (C<sub>quart</sub>). **MALDI-TOF MS**: *m/z* 567.1 [M]<sup>+</sup>. **IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  619 cm<sup>-1</sup> (w), 640 (w), 669 (w), 721 (w), 758 (w), 820 (m), 851 (w), 962 (m), 1003 (w), 1034 (m), 1094 (m), 1152 (s), 1209 (w), 1260 (s), 1300 (m), 1364 (m), 1379 (w), 1427 (m), 1508 (m), 1524 (m), 1557 (w), 1614 (s), 1703 (m), 2855 (w), 2062 (w), 2955 (w), 2978 (w). **UV/Vis** (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\lambda_{max}$  ( $\epsilon$ ) 312 nm

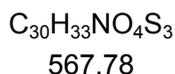
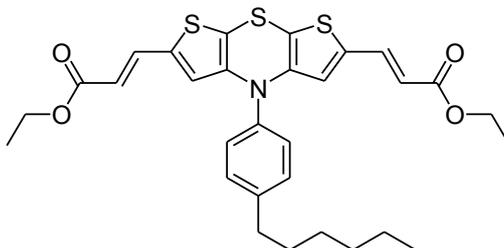
(38000), 492 (5450). **EA** ber. für  $C_{30}H_{33}NO_4S_3$ : C 63.46, H 5.86, N 2.47, S 16.94, gef.: C 63.28, H 6.14, N 2.45, S 16.83.

### Allgemeine Synthesevorschrift AS5 zur Synthese von 2,6-difunktionalisierten Dithienothiazinen in einer Ein-Topf-Reaktion

In einem Schlenkrohr wurden in 5 mL THF 0.16 mL (1.2 mmol) TMEDA gelöst. Diese Lösung wurde anschließend mit Isopropanol/Trockeneis auf eine Temperatur von  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  gekühlt. Danach wurden 0.72 mL (1.2 mmol) *n*-BuLi (1.6 M in Hexan) hinzugefügt. Nach 10 min wurden portionsweise 186 mg (0.5 mmol) **1p** zugegeben. Die auf diesem Weg entstandene gelbe Lösung wurde nun 2 h lang bei einer Temperatur von  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  gerührt. Nach Zugabe von 0.23 mL (3.0 mmol) DMF wurde weitere 30 min lang bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  gerührt, ehe die Reaktion mit der Zugabe von 0.5 mL destilliertem Wasser beendet wurde. Anschließend wurde die Lösung auf Raumtemperatur erwärmt und es wurden 1.1 mmol Ylid (siehe Tab. 5.5) oder Phosphoniumsalz hinzugefügt. Bei einer Temperatur von  $50\text{ }^{\circ}\text{C}$  wurde die Reaktion 1-2h lang gerührt, ehe der Ansatz auf Raumtemperatur abgekühlt wurde. Durch Zugaben von 15 mL destilliertem Wasser, 10 ml gesättigter Kochsalzlösung und 25 mL Dichlormethan wurde die Reaktion beendet. Nach Separation der Phasen wurde die wässrige Phase dreimal mit jeweils 25 mL Dichlormethan extrahiert. Anschließend wurden die organischen Phasen vereinigt und über Magnesiumsulfat getrocknet. Zuletzt wurde das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch gereinigt.

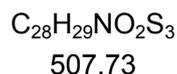
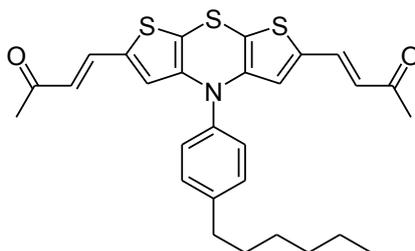
**Tab. 5.5:** Ansatzgrößen und Ausbeuten der Ein-Topf-Synthese von 2,6-disubstituierten Dithienothiazinen.

| Eintrag | Ylid bzw Phosphoniumsalz,<br>Masse, Stoffmenge                            | Dithienothiazin | Ausbeute                           |
|---------|---|-----------------|------------------------------------|
| 1       | (2-Ethoxy-2-oxoethyl)<br>triphenylphosphoniumchlorid<br>70 mg (0.58 mmol) | <b>10a</b>      | 225 mg<br>(0.40 mmol, 79 % d. Th.) |
| 2       | 1-Triphenylphosphoranyliden)<br>propan-2-on<br>80 mg (0.58 mmol)          | <b>10b</b>      | 117 mg<br>(0.23 mmol, 46 % d. Th.) |

**(2E,2'E)-Diethyl-3,3'-(4-(4-hexylphenyl)-4H-dithieno[2,3-b:3',2'-e][1,4]thiazin-2,6-diyl)diacrylat (10a)**

Die Synthese wurde gemäß AS5 durchgeführt, wobei 1 h lang auf eine Temperatur von 50 °C erhitzt wurde. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (*n*-Hexan/Ethylacetat 30:1 mit 2 % Triethylamin) gereinigt. Diese Vorgehensweise lieferte 225 mg (0.40 mmol, 79 % d. Th.) Produkt als dunkelrotes hochviskoses Öl.

**R<sub>f</sub>** (*n*-Hexan/Ethylacetat 30:1): 0.17. **<sup>1</sup>H-NMR** (600 MHz, Aceton-d<sub>6</sub>): δ 0.90 (t, <sup>3</sup>J = 7.0 Hz, 3 H), 1.23 (t, <sup>3</sup>J = 7.1 Hz, 6 H), 1.32-1.42 (m, 6 H), 1.65-1.71 (m, 2 H), 2.69-2.73 (m, 2 H), 4.14 (q, <sup>3</sup>J = 7.1 Hz, 4 H), 6.02 (d, <sup>3</sup>J = 15.6 Hz, 2 H), 6.43 (s, 2 H), 7.34-7.37 (m, 2 H), 7.41-7.44 (m, 2 H), 7.51 (d, <sup>3</sup>J = 15.6 Hz, 2 H). **<sup>13</sup>C-NMR** (150 MHz, Aceton-d<sub>6</sub>): δ 14.4 (CH<sub>3</sub>), 14.6 (CH<sub>3</sub>), 23.3 (CH<sub>2</sub>), 29.8 (CH<sub>2</sub>), 32.2 (CH<sub>2</sub>), 32.5 (CH<sub>2</sub>), 36.3 (CH<sub>2</sub>), 60.9 (CH<sub>2</sub>), 106.9 (C<sub>quart</sub>), 117.0 (CH), 123.2 (CH), 129.4 (2 x CH), 131.5 (CH), 136.7 (2 x C<sub>quart</sub>), 137.9 (C<sub>quart</sub>), 144.9 (C<sub>quart</sub>), 166.6 (C<sub>quart</sub>). **MALDI-TOF MS**: *m/z* 567.1 [M]<sup>+</sup>. **IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  619 cm<sup>-1</sup> (w), 640 (w), 669 (w), 721 (w), 758 (w), 820 (m), 851 (w), 962 (m), 1003 (w), 1034 (m), 1094 (m), 1152 (s), 1209 (w), 1260 (s), 1300 (m), 1364 (m), 1379 (w), 1427 (m), 1508 (m), 1524 (m), 1557 (w), 1614 (s), 1703 (m), 2855 (w), 2062 (w), 2955 (w), 2978 (w). **UV/Vis** (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): λ<sub>max</sub> (ε) 312 nm (38000), 492 (5450). **EA** ber. für C<sub>30</sub>H<sub>33</sub>NO<sub>4</sub>S<sub>3</sub>: C 63.46, H 5.86, N 2.47, S 16.94, gef.: C 63.28, H 6.14, N 2.45, S 16.83.

**(3E,3'E)-4,4'-(4-(4-Hexylphenyl)-4H-dithieno[2,3-b:3',2'-e][1,4]thiazin-2,6-diyl)bis(but-3-en-2-on) (10b)**

Die Synthese wurde wie in AS5 beschrieben durchgeführt und währenddessen wurde 2 h lang auf eine Temperatur von 50 °C erhitzt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (*n*-Hexan/Aceton 20:1 mit 2 % Triethylamin) wurden 117 mg (0.23 mmol, 46 % d. Th.) Produkt als dunkelrotes Öl erhalten.

**R<sub>f</sub>** (*n*-Hexan/Aceton 5:1): 0.24. **<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, Aceton-d<sub>6</sub>): δ 0.90 (t, <sup>3</sup>J = 7.0 Hz, 3 H), 1.32-1.43 (m, 4 H), 1.63-1.75 (m, 2 H), 2.21 (s, 6 H), 2.68-2.76 (m, 2 H), 6.26 (d, <sup>3</sup>J = 16.0 Hz, 2 H), 6.39 (s, 2 H), 7.33-7.40 (m, 2 H), 7.41-7.53 (m, 4 H). **<sup>13</sup>C-NMR** (75 MHz, Aceton-d<sub>6</sub>): δ 14.4 (CH<sub>3</sub>), 23.4 (CH<sub>2</sub>), 27.4 (CH<sub>3</sub>), 29.9 (CH<sub>2</sub>), 32.3 (CH<sub>2</sub>), 32.5 (CH<sub>2</sub>), 36.3 (CH<sub>2</sub>), 106.8 (C<sub>quart</sub>), 123.3 (CH), 126.0 (CH), 129.6 (CH), 131.6 (CH), 135.3 (CH), 138.4 (C<sub>quart</sub>), 141.2 (C<sub>quart</sub>), 144.4 (C<sub>quart</sub>), 144.9 (C<sub>quart</sub>), 197.1 (C<sub>quart</sub>). **MALDI-TOF MS**: *m/z* 507.1 [M]<sup>+</sup>. **IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  613 cm<sup>-1</sup> (w), 627 (w), 708 (w), 743 (w), 758 (w), 806 (m), 839 (m), 870 (w), 907 (w), 949 (m), 961 (m), 1005 (m), 1016 (w), 1061 (m), 1171 (s), 1246 (s), 1275 (s), 1298 (m), 1354 (m), 1422 (m), 1508 (m), 1522 (m), 1557 (m), 1584 (s), 1603 (m), 1665 (m), 1684 (m), 1721 (w), 2853 (w), 2924 (w), 2953 (w), 3078 (w). **UV/Vis** (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): λ<sub>max</sub> (ε) 323 nm (33000), 501 (5000). **HRMS** (ESI) ber. für C<sub>28</sub>H<sub>29</sub>NO<sub>2</sub>S<sub>3</sub>: 507.13604, gef.: 507.13549.

## 5.5 Synthese 2,6-di(hetero)arylsubstituierter Dithienothiazinen

### Allgemeine Synthesevorschrift AS6 zur Herstellung von 2,6-Di(hetero)aryl-dithienothiazinen

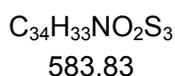
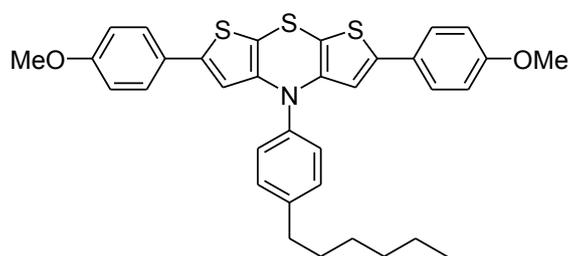
Ein 50 mL-Schlenkkolben wurde zunächst mit 3 mL THF und 0.17 mL (1.2 mmol) TMEDA befüllt. Anschließend wurde die Lösung mit Isopropanol/Trockeneis auf eine Temperatur von  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  abgekühlt und mit 0.72 mL (1.2 mmol) *n*-BuLi (1.6 M in Hexan) versetzt. Nach der Zugabe von 186 mg (0.50 mmol) 4-(4-Hexylphenyl)-4*H*-dithieno[2,3-*b*:3',2'-*e*][1,4]thiazin (**1p**) wurde 2 h lang bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  gerührt. In der Zwischenzeit wurde eine Lösung von 300 mg (1.33 mmol) frisch getrocknetem Zinkbromid in 1.5 mL THF hergestellt, welche nach Ablauf der 2 h zugegeben wurde. Der Ansatz wurde nun weitere 30 min bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  gerührt, ehe 47 mg (8 mol%) Palladium-tetrakis(triphenylphosphan) und 2.2 Äq. (1.1 mmol) Aryliodid (siehe Tab. 5.6) hinzugefügt wurden. Nach dem Auftauen auf Raumtemperatur wurde 12-14 h lang bei Raumtemperatur gerührt. Danach wurden 20 mL destilliertes Wasser sowie 20 mL Dichlormethan zugegeben, ehe die organische Phase abgetrennt und die wässrige Phase dreimal mit Dichlormethan extrahiert wurde. Die vereinten organischen Phasen wurden anschließend über Magnesiumsulfat getrocknet, wonach das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt wurde. Das so erhaltene Rohprodukt wurde nun säulenchromatographisch (Eluent mit 2 % Triethylamin) gereinigt und danach eventuell umkristallisiert.

**Tab. 5.6:** Ansatzgrößen und Ausbeuten der Synthese von 2,6-Di(hetero)aryl-dithienothiazinen **13**.

| Eintrag | Amin, Masse, Stoffmenge                     | Dithienothiazin | Ausbeute                           |
|---------|---|-----------------|------------------------------------|
| 1       | 1-Iod-4-methoxybenzol<br>257 mg (1.10 mmol) | <b>13a</b>      | 189 mg<br>(0.33 mmol, 65 % d. Th.) |
| 2       | 1-Iod-4-methylbenzol<br>240 mg (1.10 mmol)  | <b>13b</b>      | 226 mg<br>(0.41 mmol, 82 % d. Th.) |
| 3       | Iodbenzol<br>224 mg (1.10 mmol)             | <b>13c</b>      | 227 mg<br>(0.44 mmol, 87 % d. Th.) |
| 4       | 1-Chlor-4-iodbenzol<br>262 mg (1.10 mmol)   | <b>13d</b>      | 231 mg<br>(0.39 mmol, 78 % d. Th.) |
| 5       | Methyl-4-iodbenzoat<br>288 mg (1.10 mmol)   | <b>13e</b>      | 257 mg<br>(0.40 mmol, 80 % d. Th.) |
| 6       | 4-Iodbenzotrifluorid<br>299 mg (1.10 mmol)  | <b>13f</b>      | 313 mg<br>(0.48 mmol, 95 % d. Th.) |
| 7       | 4-Iodbenzotrifluorid<br>252 mg (1.10 mmol)  | <b>13g</b>      | 198 mg<br>(0.35 mmol, 69 % d. Th.) |

Fortsetzung Tab. 5.6: Ansatzgrößen und Ausbeuten der Synthese von 2,6-Di(hetero)aryl-dithienothiazinen 13.

| Eintrag | Amin, Masse, Stoffmenge  | Dithienothiazin | Ausbeute                           |
|---------|--|-----------------|------------------------------------|
| 8       | 1-Iod-4-nitrobenzol<br>274 mg (1.10 mmol)                      | <b>13h</b>      | 241 mg<br>(0.39 mmol, 78 % d. Th.) |
| 9       | 1-Iod-3-nitrobenzol<br>274 mg (1.10 mmol)                      | <b>13i</b>      | 236 mg<br>(0.39 mmol, 77 % d. Th.) |
| 10      | 1-Iod-2-nitrobenzol<br>274 mg (1.10 mmol)                      | <b>13j</b>      | 165 mg<br>(0.27 mmol, 54 % d. Th.) |
| 11      | 3-Iodpyridin<br>226 mg (1.10 mmol)                             | <b>13k</b>      | 164 mg<br>(0.32 mmol, 63 % d. Th.) |
| 12      | 2-Iodthiophen<br>231 mg (1.10 mmol)                            | <b>13l</b>      | 222 mg<br>(0.42 mmol, 83 % d. Th.) |
| 13      | 3-Iod-10-hexyl-10 <i>H</i> -phenothiazin<br>450 mg (1.10 mmol) | <b>13m</b>      | 441 mg<br>(0.47 mmol, 94 % d. Th.) |

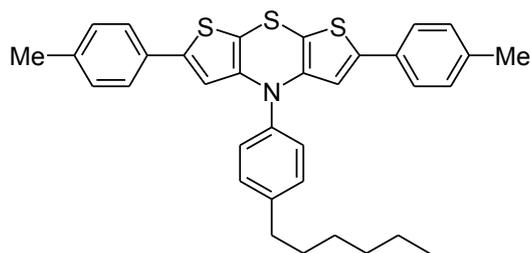
4-(4-Hexylphenyl)-2,6-bis(4-methoxyphenyl)-4*H*-dithieno[2,3-b:3',2'-e] [1,4]thiazin (13a)

Die Synthese erfolgte gemäß AS6. Nach anschließender säulenchromatographischer Reinigung (*n*-Hexan/EtOAc 20:1 mit 2 % Triethylamin) wurde das Produkt aus Ethanol/Ethylacetat 1:1 umkristallisiert, was 189 mg (0.33 mmol, 65 % d. Th.) gelbe, nadelförmige Kristalle ergab.

**R<sub>f</sub>** (*n*-Hexan/EtOAc 20:1): 0.19. **Smp**: 170 °C. **<sup>1</sup>H-NMR** (600 MHz, Aceton-*d*<sub>6</sub>/CS<sub>2</sub> 1:1, T = 313 K): δ 0.96 (t, <sup>3</sup>J = 7.1 Hz, 3 H), 1.37-1.48 (m, 6 H), 1.75 (p, <sup>3</sup>J = 7.4 Hz, 2 H), 2.71-2.77 (m, 2 H), 3.79 (s, 6 H), 6.24 (s, 2 H), 6.80-6.85 (m, 4 H), 7.21-7.29 (m, 4 H), 7.33-7.41 (m, 4 H). **<sup>13</sup>C-NMR** (150 MHz, Aceton-*d*<sub>6</sub>/CS<sub>2</sub> 1:1, T = 313 K): δ 14.9 (CH<sub>3</sub>), 23.8 (CH<sub>2</sub>), 29.9 (CH<sub>2</sub>), 32.3 (CH<sub>2</sub>), 32.8 (CH<sub>2</sub>), 36.6 (CH<sub>2</sub>), 55.7 (CH<sub>3</sub>), 102.3 (C<sub>quart</sub>), 115.2 (CH), 115.5 (CH), 127.1 (CH), 127.2 (C<sub>quart</sub>), 129.2 (CH), 131.1 (CH), 142.1 (C<sub>quart</sub>), 142.4 (C<sub>quart</sub>), 143.3 (C<sub>quart</sub>), 144.7

(C<sub>quart</sub>), 160.4 (C<sub>quart</sub>). **MALDI-TOF MS**:  $m/z$  583.2 [M]<sup>+</sup>. **IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  602 cm<sup>-1</sup> (m), 615 (s), 627 (m), 633 (m), 644 (s), 698 (s), 723 (s), 760 (m), 795 (s), 802 (s), 812 (s), 829 (m), 947 (m), 999 (w), 1018 (w), 1032 (s), 1057 (w), 1076 (w), 1111 (m), 1153 (w), 1177 (s), 1250 (s), 1296 (m), 1375 (m), 1439 (m), 1463 (m), 1501 (s), 1564 (w), 1568 (w), 1607 (w), 2833 (w), 2853 (w), 2922 (w), 2947 (w). **UV/Vis** (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\lambda_{max}$  ( $\epsilon$ ) 295 nm (46100), 367 (6000, sh). **EA** ber. für C<sub>34</sub>H<sub>33</sub>NO<sub>2</sub>S<sub>3</sub>: C 69.95, H 5.70, N 2.40, S 16.48, gef.: C 69.67, H 5.63, N 2.29, S 16.59.

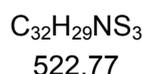
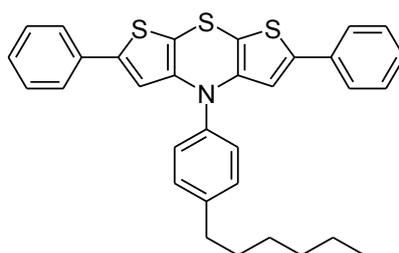
#### 4-(4-Hexylphenyl)-2,6-di-*p*-tolyl-4*H*-dithieno[2,3-*b*:3',2'-*e*][1,4]thiazin (13b)



C<sub>34</sub>H<sub>33</sub>NS<sub>3</sub>  
551.83

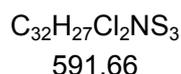
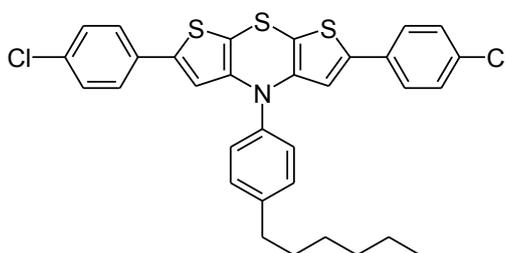
Das Rohprodukt wurde analog zu AS6 hergestellt und mittels Flash-Chromatographie (*n*-Pentan mit 0.5 % Triethylamin) gereinigt. Auf diese Weise konnte das Produkt in Form eines orangen Öls mit einer Ausbeute von 134 mg (0.39 mmol, 78 % d. Th.) erhalten werden.

**R<sub>f</sub>** (*n*-Hexan): 0.14. **<sup>1</sup>H-NMR** (600 MHz, Aceton-d<sub>6</sub>/CS<sub>2</sub> 1:1):  $\delta$  0.93 (t, <sup>3</sup>J = 7.0 Hz, 3 H), 1.35-1.44 (m, 6 H), 1.70-1.76 (m, 2 H), 2.31 (s, 6 H), 2.72-2.76 (m, 2 H), 6.37 (s, 2 H), 7.11-7.14 (m, 4 H), 7.24-7.27 (m, 4 H), 7.38-7.43 (m, 4 H). **<sup>13</sup>C-NMR** (150 MHz, Aceton-d<sub>6</sub>/CS<sub>2</sub> 1:1):  $\delta$  14.7 (CH<sub>3</sub>), 21.4 (CH<sub>3</sub>), 23.6 (CH<sub>2</sub>), 30.0 (CH<sub>2</sub>), 32.3 (CH<sub>2</sub>), 32.7 (CH<sub>2</sub>), 36.5 (CH<sub>2</sub>), 102.6 (C<sub>quart</sub>), 115.9 (CH), 125.6 (CH), 129.3 (CH), 130.5 (CH), 131.3 (CH), 138.5 (C<sub>quart</sub>), 142.0 (C<sub>quart</sub>), 142.6 (C<sub>quart</sub>), 143.5 (C<sub>quart</sub>), 145.0 (C<sub>quart</sub>). **MALDI-TOF MS**:  $m/z$  551.2 [M]<sup>+</sup>. **IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  617 cm<sup>-1</sup> (w), 638 (w), 667 (w), 710 (w), 760 (m), 804 (s), 945 (w), 999 (w), 1018 (w), 1038 (w), 1057 (w), 1111 (w), 1121 (w), 1182 (w), 1217 (w), 1280 (m), 1310 (w), 1357 (m), 1435 (m), 1504 (s), 1537 (w), 1574 (w), 1611 (w), 2853 (w), 2924 (m), 2953 (w), 3022 (w). **UV/Vis** (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\lambda_{max}$  ( $\epsilon$ ) 294 nm (48200), 385 (5700). **HRMS** (ESI) ber. für C<sub>34</sub>H<sub>33</sub>NS<sub>3</sub>: 551.17751, gef.: 551.17757.

**4-(4-Hexylphenyl)-2,6-diphenyl-4H-dithieno[2,3-b:3',2'-e][1,4]thiazin (13c)**

Das Rohprodukt wurde gemäß AS6 hergestellt und danach mittels Flash-Chromatographie (*n*-Hexan mit 2 % Triethylamin) gereinigt. Anschließend wurde aus Ethanol/Ethylacetat 20:1 umkristallisiert, was zu 227 mg (0.44 mmol, 87 % d. Th.) eines orangen Pulvers führte.

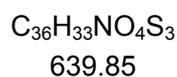
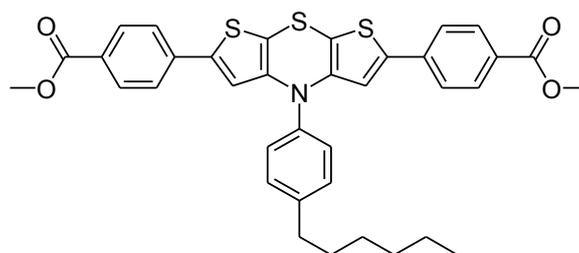
**R<sub>f</sub>** (*n*-Hexan): 0.09. **Smp**: 114 °C. **<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, Aceton-d<sub>6</sub>/CS<sub>2</sub> 1:1): δ 0.96 (t, <sup>3</sup>J = 7.0 Hz, 3 H), 1.33-1.50 (m, 6 H), 1.76 (p, <sup>3</sup>J = 7.6 Hz, 2 H), 2.70-2.82 (m, 2 H), 6.36 (s, 2 H), 7.18-7.47 (m, 14 H). **<sup>13</sup>C-NMR** (75 MHz, Aceton-d<sub>6</sub>/CS<sub>2</sub> 1:4): δ 15.1 (CH<sub>3</sub>), 23.8 (CH<sub>2</sub>), 29.9 (CH<sub>2</sub>), 32.3 (CH<sub>2</sub>), 32.8 (CH<sub>2</sub>), 36.6 (CH<sub>2</sub>), 103.1 (C<sub>quart</sub>), 115.9 (CH), 125.5 (CH), 128.2 (CH), 129.3 (CH), 129.5 (CH), 131.0 (CH), 134.1 (C<sub>quart</sub>), 141.5 (C<sub>quart</sub>), 141.9 (C<sub>quart</sub>), 143.2 (C<sub>quart</sub>), 144.4 (C<sub>quart</sub>). **MALDI-TOF MS**: *m/z* 523.2 [M]<sup>+</sup>. **IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  673 cm<sup>-1</sup> (w), 685 (s), 712 (w), 748 (s), 810 (w), 822 (m), 889 (w), 945 (w), 1003 (w), 1072 (w), 1098 (w), 1192 (w), 1273 (w), 1368 (w), 1418 (w), 1425 (w), 1451 (m), 1489 (m), 1508 (w), 1528 (w), 1566 (w), 1597 (w), 2359 (w), 2851 (w), 2920 (w), 2053 (w). **UV/Vis** (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): λ<sub>max</sub> (ε) 290 nm (49500), 400 (5250). **EA** ber. für C<sub>32</sub>H<sub>29</sub>NS<sub>3</sub>: C 73.38, H 5.58, N 2.67, gef.: C 73.19, H 5.55, N 2.74.

**2,6-Bis(4-chlorphenyl)-4-(4-hexylphenyl)-4H-dithieno[2,3-b:3',2'-e][1,4]thiazin (13d)**

Nach der gemäß AS6 durchgeführten Synthese wurde das Rohprodukt mittels Flash-Chromatographie (*n*-Hexan mit 2 % Triethylamin) gereinigt. Anschließend wurde aus *n*-Hexan umkristallisiert, wonach 231 mg (0.39 mmol, 78 % d. Th.) hellrote Kristalle erhalten wurden.

**R<sub>f</sub>** (*n*-Hexan): 0.18. **Smp**: 131 °C. **<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ 0.91 (t, <sup>3</sup>J = 7.0 Hz, 3 H), 1.30-1.41 (m, 6 H), 1.69 (p, <sup>3</sup>J = 7.5 Hz, 2 H), 2.67-2.72 (m, 2 H), 6.31 (s, 2 H), 7.24-7.37 (m, 12 H). **<sup>13</sup>C-NMR** (125 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ 14.4 (CH<sub>3</sub>), 23.2 (CH<sub>2</sub>), 29.6 (CH<sub>2</sub>), 31.9 (CH<sub>2</sub>), 32.2 (CH<sub>2</sub>), 36.2 (CH<sub>2</sub>), 103.0 (C<sub>quart</sub>), 116.2 (CH), 126.6 (CH), 129.0 (CH), 129.5 (CH), 130.9 (CH), 132.7 (C<sub>quart</sub>), 133.7 (C<sub>quart</sub>), 140.4 (C<sub>quart</sub>), 141.2 (C<sub>quart</sub>), 143.7 (C<sub>quart</sub>), 144.8 (C<sub>quart</sub>). **MALDI-TOF MS**: *m/z* 591.1 [M]<sup>+</sup>. **IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  615 cm<sup>-1</sup> (w), 627 (w), 644 (w), 669 (w), 694 (w), 714 (w), 731 (w), 766 (w), 806 (s), 814 (s), 820 (m), 943 (w), 1003 (w), 1059 (w), 1094 (m), 1117 (w), 1179 (w), 1192 (w), 1273 (w), 1371 (m), 1398 (w), 1431 (m), 1485 (m), 1508 (w), 1568 (m), 1888 (w), 2853 (w), 2924 (w), 2053 (w), 3030 (w). **UV/Vis** (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): λ<sub>max</sub> (ε) 296 nm (49550), 409 (6000). **EA** ber. für C<sub>32</sub>H<sub>27</sub>Cl<sub>2</sub>NS<sub>3</sub>: C 64.85, H 4.59, N 2.36, gef.: C 64.80, H 4.81, N 2.26.

**Dimethyl 4,4'-(4-(4-hexylphenyl)-4*H*-dithieno[2,3-*b*:3',2'-*e*][1,4]thiazin-2,6-diyl)dibenzoat (13e)**

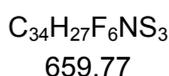
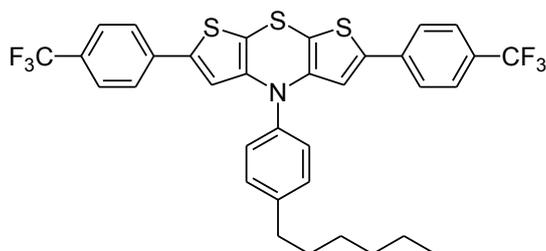


Die Synthese wurde wie in AS6 beschrieben durchgeführt. Das dabei erhaltene Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (*n*-Hexan/Ethylacetat 10:1 mit 2 % Triethylamin) gereinigt. Anschließend wurde das Produkt durch Lösen in wenig Dichlormethan und Überschichten mit *n*-Hexan auskristallisiert, wonach 257 mg (0.40 mmol, 80 % d. Th.) eines roten Feststoffes erhalten wurden.

**R<sub>f</sub>** (*n*-Hexan/EtOAc 10:1): 0.28. **Smp**: 199 °C. **<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, Aceton-d<sub>6</sub>/CS<sub>2</sub> 1:1, T = 293 K): δ 0.96 (t, <sup>3</sup>J = 7.0 Hz, 3 H), 1.36-1.50 (m, 6 H), 1.69 (p, <sup>3</sup>J = 7.6 Hz, 2 H), 2.74-2.81 (m, 2 H), 3.86 (s, 6 H), 6.51 (s, 2 H), 7.39-7.54 (m, 8 H), 7.89-7.96 (m, 4 H). **<sup>13</sup>C-NMR** (150 MHz, Aceton-d<sub>6</sub>/CS<sub>2</sub> 1:1, T = 313 K): δ 14.9 (CH<sub>3</sub>), 23.8 (CH<sub>2</sub>), 30.2 (CH<sub>2</sub>), 32.3 (CH<sub>2</sub>), 32.8 (CH<sub>2</sub>), 36.6 (CH<sub>2</sub>), 52.3 (CH<sub>3</sub>), 98.9 (C<sub>quart</sub>), 117.4 (C<sub>quart</sub>), 125.3 (CH), 126.0 (CH), 128.1 (CH), 130.0 (C<sub>quart</sub>), 130.97 (CH), 131.03 (CH), 131.4 (CH), 138.3 (C<sub>quart</sub>), 143.9 (C<sub>quart</sub>), 144.9 (C<sub>quart</sub>), 146.2 (C<sub>quart</sub>), 166.2 (C<sub>quart</sub>). **MALDI-TOF MS**: *m/z* 639.1 [M]<sup>+</sup>. **IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  665 cm<sup>-1</sup> (w), 694 (m), 725 (w), 766 (s), 818 (m), 851 (w), 947 (w), 962 (w), 1001 (w), 1016 (w), 1063 (w), 1109 (s), 1186 (m), 1192 (w), 1244 (w), 1273 (s), 1317 (w), 1377 (w), 1406 (w), 1420

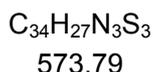
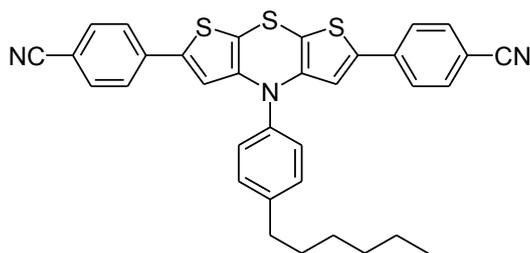
(w), 1431 (m), 1500 (w), 1539 (w), 1560 (w), 1572 (w), 1603 (m), 1722 (s), 2332 (w), 2361 (w), 2853 (w), 2924 (w). **UV/Vis** (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\lambda_{max}$  ( $\epsilon$ ) 309 nm (49600), 455 (8750). **EA** ber. für C<sub>36</sub>H<sub>33</sub>NO<sub>4</sub>S<sub>3</sub>: C 67.58, H 5.20, N 2.19, gef.: C 67.51, H 5.01, N 2.16.

**4-(4-Hexylphenyl)-2,6-bis(4-(trifluormethyl)phenyl)-4H-dithieno[2,3-b:3',2'-e] [1,4]thiazin (13f)**



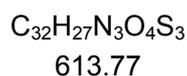
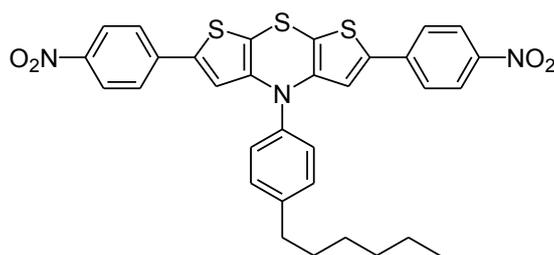
Nach der analog zu AS6 durchgeführten Synthese wurde das Rohprodukt durch Flash-Chromatographie (*n*-Hexan mit 2 % Triethylamin) gereinigt, ehe aus *n*-Hexan/Ethylacetat unter Erhalt von 313 mg (0.48 mmol, 95 % d. Th.) korallroten, sehr feinen Kristallen umkristallisiert wurde.

**R<sub>f</sub>** (*n*-Hexan): 0.19. **Smp**: 215 °C. **<sup>1</sup>H-NMR** (600 MHz, Aceton-d<sub>6</sub>/CS<sub>2</sub> 1:1, T = 313 K):  $\delta$  0.95 (t, <sup>3</sup>J = 7.0 Hz, 3 H), 1.37-1.49 (m, 6 H), 1.75 (p, <sup>3</sup>J = 7.6 Hz, 2 H), 2.74-2.79 (m, 2 H), 6.54 (s, 2 H), 7.44 (q, <sup>3</sup>J = 8.4 Hz, 4 H), 7.59 (dd, J = 8.3 Hz, 29.7 Hz, 8 H). **<sup>13</sup>C-NMR** (150 MHz, Aceton-d<sub>6</sub>/CS<sub>2</sub> 1:1, T = 313 K):  $\delta$  14.7 (CH<sub>3</sub>), 23.7 (CH<sub>2</sub>), 30.1 (CH<sub>2</sub>), 32.3 (CH<sub>2</sub>), 32.7 (CH<sub>2</sub>), 36.6 (CH<sub>2</sub>), 105.4 (C<sub>quart</sub>), 117.8 (CH), 125.1 (C<sub>quart</sub>, <sup>1</sup>J<sub>CF</sub> = 271.6 Hz), 126.0 (CH), 126.9 (CH, <sup>3</sup>J<sub>CF</sub> = 3.8 Hz), 129.5 (CH), 129.9 (C<sub>quart</sub>, <sup>2</sup>J<sub>CF</sub> = 32.5 Hz), 131.5 (CH), 137.9 (C<sub>quart</sub>), 140.5 (C<sub>quart</sub>), 141.6 (C<sub>quart</sub>), 144.0 (C<sub>quart</sub>), 145.3 (C<sub>quart</sub>). **MALDI-TOF MS**: *m/z* 659.1 [M]<sup>+</sup>. **IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  610 cm<sup>-1</sup> (w), 638 (w), 652 (w), 691 (w), 714 (w), 735 (w), 773 (w), 822 (s), 837 (m), 949 (w), 1003 (w), 1013 (m), 1069 (s), 1109 (s), 1121 (m), 1163 (m), 1194 (w), 1246 (w), 1275 (w), 1290 (w), 1325 (s), 1379 (w), 1406 (w), 1435 (m), 1508 (m), 1566 (w), 1611 (w), 2855 (w), 2901 (w), 2926 (w), 2959 (w). **UV/Vis** (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\lambda_{max}$  ( $\epsilon$ ) 298 nm (62850), 431 (8500). **EA** ber. für C<sub>34</sub>H<sub>27</sub>F<sub>6</sub>NS<sub>3</sub>: C 61.89, H 4.12, N 2.12, gef.: C 61.70, H 4.21, N 2.06.

**4,4'-(4-(4-Hexylphenyl)-4H-dithieno[2,3-b:3',2'-e][1,4]thiazin-2,6-diyl)dibenzonitril (13g)**

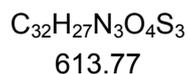
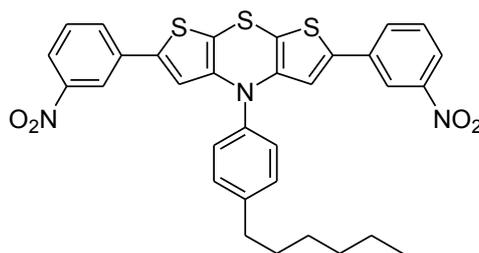
Nach der analog zu AS6 durchgeführten Synthese wurde das Rohprodukt anhand von Säulenchromatographie (*n*-Hexan/Ethylacetat 10:1) gereinigt, was nach Entfernung des Lösemittels unter vermindertem Druck 198 mg (0.35 mmol, 69 % d. Th.) dunkelroter Kristalle ergab.

**R<sub>f</sub>** (*n*-Hexan/EtOAc 10:1): 0.11. **Smp**: 175 °C. **<sup>1</sup>H-NMR** (600 MHz, Aceton-d<sub>6</sub>/CS<sub>2</sub> 1:1, 313 K): δ 0.96 (t, <sup>3</sup>J = 7.1 Hz, 3 H), 1.39-1.48 (m, 6 H), 1.75 (p, <sup>3</sup>J = 7.5 Hz, 2 H), 2.75-2.78 (m, 2 H), 6.53 (s, 2 H), 7.39-7.46 (m, 4 H), 7.53 (d, J = 8.3 Hz, 4 H), 7.54-7.58 (d, J = 8.4 Hz, 4 H). **<sup>13</sup>C-NMR** (150 MHz, Aceton-d<sub>6</sub>/CS<sub>2</sub> 1:1, 313 K): δ 14.8 (CH<sub>3</sub>), 23.7 (CH<sub>2</sub>), 30.1 (CH<sub>2</sub>), 32.3 (CH<sub>2</sub>), 32.7 (CH<sub>2</sub>), 36.6 (CH<sub>2</sub>), 111.8 (C<sub>quart</sub>), 116.7 (CH), 118.0 (C<sub>quart</sub>), 118.8 (C<sub>quart</sub>), 126.0 (CH), 127.6 (CH), 131.5 (CH), 133.6 (CH), 138.1 (C<sub>quart</sub>), 140.2 (C<sub>quart</sub>), 141.8 (C<sub>quart</sub>), 144.1 (C<sub>quart</sub>), 146.4 (C<sub>quart</sub>). **MALDI-TOF MS**: *m/z* 573.1 [M]<sup>+</sup>. **IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  617 cm<sup>-1</sup> (w), 632 (w), 719 (w), 760 (w), 773 (w), 814 (s), 835 (m), 950 (w), 1001 (w), 1065 (w), 1109 (w), 1179 (m), 1248 (w), 1277 (m), 1312 (w), 1381 (m), 1404 (s), 1427 (s), 1497 (s), 1507 (m), 1574 (m), 1599 (s), 2220 (m), 2853 (w), 2924 (w), 2953 (w). **UV/Vis** (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): λ<sub>max</sub> (ε) 310 nm (43600), 457 (7200). **EA** ber. für C<sub>34</sub>H<sub>27</sub>N<sub>3</sub>S<sub>3</sub>: C 71.17, H 4.74, N 7.32, gef.: C 70.94, H 4.73, N 7.06.

**4-(4-Hexylphenyl)-2,6-bis(4-nitrophenyl)-4H-dithieno[2,3-b:3',2'-e] [1,4]thiazin (13h)**

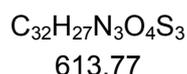
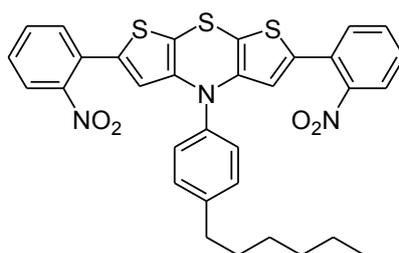
Das Rohprodukt wurde analog zu AS6 hergestellt und mittels Flash-Chromatographie (*n*-Hexan/Dichlormethan 10:3 mit 2 % Triethylamin) gereinigt. Anschließend wurde das Produkt in wenig Dichlormethan gelöst und mit *n*-Hexan überschichtet. Auf diese Weise konnte das Produkt in Form eines dunkelvioletten Pulvers mit einer Ausbeute von 241 mg (0.39 mmol, 78 % d. Th.) erhalten werden.

**R<sub>f</sub>** (*n*-Hexan/Dichlormethan 10:3): 0.21. **Smp**: 192 °C. **<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ 0.92 (t, <sup>3</sup>J = 7.1 Hz, 3 H), 1.32-1.43 (m, 6 H), 1.71 (p, <sup>3</sup>J = 7.5 Hz, 2 H), 2.68-2.76 (m, 2 H), 6.43 (s, 2 H), 7.34 (d, <sup>3</sup>J = 8.3 Hz, 2 H), 7.40 (d, <sup>3</sup>J = 8.4 Hz, 2 H), 7.45-7.48 (m, 4 H), 8.10-8.13 (m, 4 H). **<sup>13</sup>C-NMR** (125 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ 14.4 (CH<sub>3</sub>), 23.2 (CH<sub>2</sub>), 29.6 (CH<sub>2</sub>), 31.9 (CH<sub>2</sub>), 32.2 (CH<sub>2</sub>), 36.2 (CH<sub>2</sub>), 106.0 (C<sub>quart</sub>), 117.6 (CH), 124.8 (CH), 125.4 (CH), 129.1 (CH), 131.2 (CH), 139.0 (C<sub>quart</sub>), 139.9 (C<sub>quart</sub>), 140.7 (C<sub>quart</sub>), 144.3 (C<sub>quart</sub>), 145.1 (C<sub>quart</sub>), 147.0 (C<sub>quart</sub>). **MALDI-TOF MS**: *m/z* 613.1 [M]<sup>+</sup>. **IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  687 cm<sup>-1</sup> (w), 746 (m), 822 (w), 833 (w), 849 (m), 1069 (w), 1107 (m), 1188 (w), 1215 (w), 1248 (w), 1273 (w), 1329 (s), 1385 (w), 1404 (w), 1427 (m), 1489 (m), 1514 (m), 1572 (w), 1589 (m), 2855 (w), 2926 (w). **UV/Vis** (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): λ<sub>max</sub> (ε) 254 nm (31300), 332 (46000), 524 (17900). **EA** ber. für C<sub>32</sub>H<sub>27</sub>N<sub>3</sub>O<sub>4</sub>S<sub>3</sub>: C 62.62, H 4.43, N 6.85, gef.: C 62.43, H 4.44, N 6.57.

**4-(4-Hexylphenyl)-2,6-bis(3-nitrophenyl)-4H-dithieno[2,3-b:3',2'-e] [1,4]thiazin (13i)**

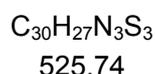
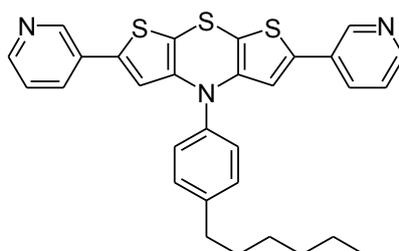
Das Rohprodukt wurde analog zu AS6 gewonnen, ehe es säulenchromatographisch (*n*-Hexan/Dichlormethan 10:3 mit 2 % Triethylamin) gereinigt wurde. Auf diese Weise wurden 236 mg (0.39 mmol, 77 % d. Th.) Produkt in Form eines kastanienbraunen Feststoffes erhalten.

**R<sub>f</sub>** (*n*-Hexan/Dichlormethan 10:3): 0.22. **Smp**: 199 °C. **<sup>1</sup>H-NMR** (600 MHz, Aceton-d<sub>6</sub>/CS<sub>2</sub> 1:1, T = 313 K): δ 0.93 (t, <sup>3</sup>J = 7.1 Hz, 3 H), 1.37-1.48 (m, 6 H), 1.75 (p, <sup>3</sup>J = 7.6 Hz, 2 H), 2.74-2.78 (m, 2 H), 6.63 (s, 2 H), 7.45 (s, 4 H), 7.62 (t, J = 8.0 Hz, 2 H), 7.80 (ddd, J = 0.9 Hz, 1.8 Hz, 7.8 Hz, 2 H), 8.08 (ddd, J = 0.9 Hz, 1.8 Hz, 8.2 Hz, 2 H), 8.17 (t, J = 2.0 Hz, 2 H). **<sup>13</sup>C-NMR** (150 MHz, Aceton-d<sub>6</sub>/CS<sub>2</sub> 1:1, T = 313 K): δ 14.7 (CH<sub>3</sub>), 23.6 (CH<sub>2</sub>), 30.1 (CH<sub>2</sub>), 32.3 (CH<sub>2</sub>), 32.7 (CH<sub>2</sub>), 36.5 (CH<sub>2</sub>), 105.7 (C<sub>quart</sub>), 118.2 (CH), 120.0 (CH), 122.9 (CH), 129.4 (CH), 131.3 (CH), 131.45 (CH), 131.53 (CH), 136.0 (C<sub>quart</sub>), 139.7 (C<sub>quart</sub>), 141.6 (C<sub>quart</sub>), 144.1 (C<sub>quart</sub>), 145.4 (C<sub>quart</sub>), 149.8 (C<sub>quart</sub>). **MALDI-TOF MS**: *m/z* 613.1 [M]<sup>+</sup>. **IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  671 cm<sup>-1</sup> (m), 694 (w), 712 (w), 727 (m), 732 (m), 762 (w), 797 (m), 835 (w), 860 (w), 897 (w), 997 (w), 1067 (w), 1073 (w), 1101 (w), 1202 (w), 1281 (m), 1306 (w), 1352 (s), 1385 (w), 1427 (m), 1477 (m), 1510 (m), 1524 (s), 1578 (w), 1614 (w), 2335 (w), 2851 (w), 2922 (w), 2951 (w), 3084 (w). **UV/Vis** (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): λ<sub>max</sub> (ε) 286 nm (40100), 440 (4800). **EA** ber. für C<sub>32</sub>H<sub>27</sub>N<sub>3</sub>O<sub>4</sub>S<sub>3</sub>: C 62.62, H 4.43, N 6.85, S 15.67, gef.: C 62.40, H 4.51, N 6.72, S 15.44.

**4-(4-Hexylphenyl)-2,6-bis(2-nitrophenyl)-4H-dithieno[2,3-b:3',2'-e][1,4]thiazin (13j)**

Die Synthese des Rohproduktes erfolgte gemäß AS6. Anschließend wurde es mittels Flash-Chromatographie (*n*-Hexan/Dichlormethan 10:3 mit 2 % Triethylamin) gereinigt, was 165 mg (0.27 mmol, 54 % d. Th.) Produkt als kastanienbraunes Öl ergab.

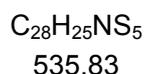
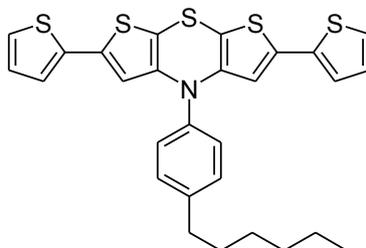
**R<sub>f</sub>** (*n*-Hexan/Dichlormethan 10:3): 0.35. **<sup>1</sup>H-NMR** (600 MHz, Aceton-d<sub>6</sub>/CS<sub>2</sub> 1:1): δ 0.91 (t, <sup>3</sup>J = 7.1 Hz, 3 H), 1.31-1.42 (m, 6 H), 1.69 (p, <sup>3</sup>J = 7.5 Hz, 2 H), 2.68-2.72 (m, 2 H), 6.17 (s, 2 H), 7.29-7.32 (m, 2 H), 7.35-7.38 (m, 2 H), 7.52 (dd, J = 1.3 Hz, 7.8 Hz, 2 H), 7.57 (td, J = 1.4 Hz, 7.6 Hz, 2 H), 7.66 (td, J = 1.3 Hz, 7.6 Hz, 2 H), 7.77 (dd, J = 1.2 Hz, 8.0 Hz, 2 H). **<sup>13</sup>C-NMR** (150 MHz, Aceton-d<sub>6</sub>/CS<sub>2</sub> 1:1): δ 14.8 (CH<sub>3</sub>), 23.6 (CH<sub>2</sub>), 30.0 (CH<sub>2</sub>), 32.3 (CH<sub>2</sub>), 32.7 (CH<sub>2</sub>), 36.4 (CH<sub>2</sub>), 106.0 (C<sub>quart</sub>), 120.4 (CH), 124.8 (CH), 127.6 (C<sub>quart</sub>), 128.7 (CH), 130.2 (CH), 131.2 (CH), 132.3 (CH), 133.1 (CH), 135.6 (C<sub>quart</sub>), 141.3 (C<sub>quart</sub>), 143.6 (C<sub>quart</sub>), 144.8 (C<sub>quart</sub>), 149.8 (C<sub>quart</sub>). **MALDI-TOF MS**: *m/z* 613.2 [M]<sup>+</sup>. **IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  608 cm<sup>-1</sup> (w), 652 (m), 681 (w), 696 (w), 710 (s), 721 (m), 748 (s), 775 (s), 824 (m), 831 (w), 837 (w), 853 (m), 949 (w), 988 (w), 999 (w), 1019 (w), 1063 (w), 1113 (w), 1142 (w), 1163 (w), 1188 (w), 1279 (m), 1302 (w), 1358 (s), 1379 (m), 1425 (m), 1481 (m), 1508 (m), 1526 (s), 1566 (w), 1576 (w), 1605 (w), 2855 (w), 2928 (w), 2955 (w). **UV/Vis** (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): λ<sub>max</sub> (ε) 264 nm (30250), 452 (2850). **EA** ber. für C<sub>32</sub>H<sub>27</sub>N<sub>3</sub>O<sub>4</sub>S<sub>3</sub>: C 62.62, H 4.43, N 6.85, S 15.67, gef.: C 62.24, H 4.61, N 6.57, S 15.27.

**4-(4-Hexylphenyl)-2,6-di(pyridin-3-yl)-4H-dithieno[2,3-b:3',2'-e][1,4]thiazin (13k)**

Die Synthese wurde wie in AS6 beschrieben durchgeführt. Das dabei erhaltene Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (*n*-Hexan/Ethylacetat 4:1 mit 2 % Triethylamin) gereinigt. Diese Vorgehensweise lieferte das Produkt als 164 mg (0.32 mmol, 63 % d. Th.) eines intensiv orangen Öls.

$R_f$  (*n*-Hexan/EtOAc 4:1): 0.15.  **$^1\text{H-NMR}$**  (300 MHz, Aceton- $d_6$ /CS $_2$  1:1):  $\delta$  0.95 (t,  $^3J = 7.0$  Hz, 3 H), 1.33-1.50 (m, 6 H), 1.74 (p,  $^3J = 7.5$  Hz, 2 H), 2.71-2.79 (m, 2 H), 6.45 (s, 2 H), 7.27 (ddd,  $J = 0.8$  Hz, 4.8 Hz, 8.0 Hz, 2 H), 7.41 (s, 4 H), 7.67 (ddd,  $J = 1.6$  Hz, 2.4 Hz, 8.0 Hz, 2 H), 8.41 (dd,  $J = 1.5$  Hz, 4.7 Hz, 2 H), 8.59 (dd,  $J = 0.7$  Hz, 2.4 Hz, 2 H).  **$^{13}\text{C-NMR}$**  (75 MHz, Aceton- $d_6$ /CS $_2$  1:1):  $\delta$  14.9 (CH $_3$ ), 23.7 (CH $_2$ ), 30.2 (CH $_2$ ), 32.3 (CH $_2$ ), 32.7 (CH $_2$ ), 36.6 (CH $_2$ ), 104.5 (C $_{\text{quart}}$ ), 117.2 (CH), 124.3 (CH), 129.3 (CH), 130.0 (C $_{\text{quart}}$ ), 131.3 (CH), 132.2 (CH), 138.6 (C $_{\text{quart}}$ ), 141.4 (C $_{\text{quart}}$ ), 143.7 (C $_{\text{quart}}$ ), 145.1 (C $_{\text{quart}}$ ), 146.6 (CH), 149.4 (CH). **MALDI-TOF MS**:  $m/z$  525.2 [M] $^+$ . **IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  619 cm $^{-1}$  (w), 660 (w), 679 (w), 704 (s), 725 (w), 760 (w), 799 (s), 827 (w), 837 (w), 941 (m), 995 (w), 1022 (w), 1063 (w), 1101 (w), 1180 (w), 1234 (w), 1281 (m), 1339 (w), 1379 (m), 1418 (m), 1429 (s), 1477 (s), 1508 (m), 1539 (w), 1574 (m), 1585 (w), 2853 (w), 2924 (m), 2953 (w). **UV/Vis** (CH $_2$ Cl $_2$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) 292 nm (32450), 414 (3900). **EA** ber. für C $_{30}$ H $_{27}$ N $_3$ S $_3$ : C 68.53, H 5.18, N 7.99, S 18.30, gef.: C 68.13, H 5.26, N 7.75, S 18.51.

#### 4-(4-Hexylphenyl)-2,6-di(thiophen-2-yl)-4H-dithieno[2,3-b:3',2'-e][1,4]thiazin (13I)

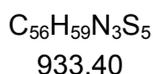
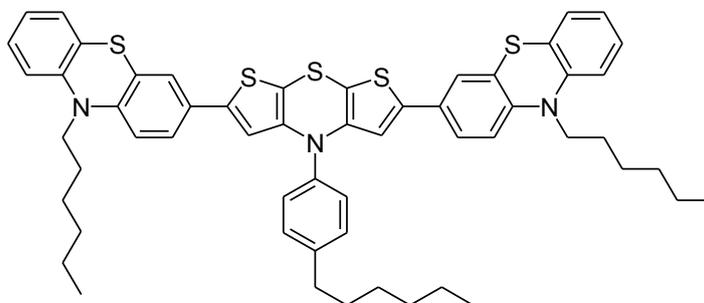


Nach der analog zu AS6 durchgeführten Synthese wurde das Rohprodukt anhand von Säulenchromatographie (*n*-Hexan mit 2 % Triethylamin) gereinigt, was nach Entfernung des Lösemittels unter vermindertem Druck 222 mg (0.42 mmol, 83 % d. Th.) eines gelben Öls ergab. Leider konnte von keiner Fraktion eine korrekte Elementaranalyse erhalten werden.

$R_f$  (*n*-Hexan): 0.32.  **$^1\text{H-NMR}$**  (600 MHz, CD $_2$ Cl $_2$ ):  $\delta$  0.91 (t,  $^3J = 7.1$  Hz, 3 H), 1.30-1.44 (m, 6 H), 1.68 (p,  $^3J = 7.5$  Hz, 2 H), 2.67-2.71 (m, 2 H), 6.18 (s, 2 H), 6.95 (dd,  $J = 3.6$  Hz, 5.1 Hz, 2 H), 7.02 (dd,  $J = 1.1$  Hz, 3.6 Hz, 2 H), 7.17 (dd,  $J = 1.1$  Hz, 5.1 Hz, 2 H), 7.29-7.36 (m, 4 H).

**MALDI-TOF MS:**  $m/z$  535.1  $[M]^+$ . HRMS (ESI) ber. für  $C_{28}H_{25}NS_5$ : 535.05905, gef.: 535.05850.

**3,3'-(4-(4-Hexylphenyl)-4*H*-dithieno[2,3-b:3',2'-e][1,4]thiazin-2,6-diyl)bis(10-hexyl-10*H*-phenothiazin) (13m)**



Nach der gemäß AS6 durchgeführten Synthese wurde das Rohprodukt säulenchromatographisch (*n*-Hexan mit 2 % Triethylamin) gereinigt. Das dabei erhaltene wachsartige Produkt wurde mit wenig *n*-Hexan überschichtet und im Ultraschallbad auskristallisiert. Dies führte zu 441 mg (0.47 mmol, 94 % d. Th.) eines orangen Feststoffes.

**$R_f$**  (*n*-Hexan): 0.32. **Smp:** 95 °C.  **$^1H$ -NMR** (600 MHz, Aceton- $d_6$ /CS $_2$  2:1):  $\delta$  0.90 (t,  $^3J = 7.1$  Hz, 6 H), 0.97 (t,  $^3J = 7.1$  Hz, 3 H), 1.30-1.44 (m, 18 H), 1.75-1.82 (m, 6 H), 2.73-2.79 (m, 2 H), 3.85-3.89 (m, 4 H), 6.25 (s, 2 H), 6.83 (d,  $J = 8.6$  Hz, 2 H), 6.87-6.91 (m, 4 H), 7.04 (dd,  $J = 1.5$  Hz, 6.7 Hz, 2 H), 7.06 (d,  $J = 2.2$  Hz, 2 H), 7.10-7.15 (m, 4 H), 7.34-7.38 (m, 2 H), 7.39-7.43 (m, 2 H).  **$^{13}C$ -NMR** (150 MHz, Aceton- $d_6$ /CS $_2$  1:2):  $\delta$  14.8 (CH $_3$ ), 14.9 (CH $_3$ ), 23.7 (CH $_2$ ), 23.8 (CH $_2$ ), 27.5 (CH $_2$ ), 27.7 (CH $_2$ ), 30.2 (CH $_2$ ), 32.4 (CH $_2$ ), 32.5 (CH $_2$ ), 32.8 (CH $_2$ ), 36.6 (CH $_2$ ), 48.1 (CH $_2$ ), 102.2 (C $_{quart}$ ), 115.5 (CH), 116.4 (2 x CH), 123.4 (CH), 124.1 (CH), 124.78 (C $_{quart}$ ), 124.81 (C $_{quart}$ ), 126.3 (C $_{quart}$ ), 128.0 (CH), 128.2 (CH), 128.8 (CH), 129.3 (CH), 131.2 (CH), 141.4 (C $_{quart}$ ), 141.7 (C $_{quart}$ ), 143.4 (C $_{quart}$ ), 144.8 (C $_{quart}$ ), 145.36 (C $_{quart}$ ), 145.38 (C $_{quart}$ ). **MALDI-TOF MS:**  $m/z$  933.3  $[M]^+$ . **IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  613 cm $^{-1}$  (w), 677 (w), 680 (w), 710 (w), 723 (w), 743 (s), 752 (m), 783 (w), 804 (s), 822 (w), 864 (w), 879 (w), 930 (w), 997 (w), 1042 (w), 1059 (w), 1109 (w), 1142 (w), 1167 (w), 1188 (w), 1246 (m), 1285 (w), 1333 (w), 1362 (m), 1373 (m), 1404 (w), 1439 (m), 1466 (s), 1493 (m), 1539 (w), 1572 (w), 1599 (w), 2853 (w), 2868 (w), 2926 (w), 2951 (w). **UV/Vis** (CH $_2$ Cl $_2$ ):  $\lambda_{max}$  ( $\epsilon$ ) 239 nm (sh, 27900), 267 (sh, 30250), 291 (36250), 349 (14300), 422 (sh, 8500). **EA** ber. für  $C_{56}H_{59}N_3S_5$ : C 71.98, H 6.36, N 4.50, S 17.16, gef.: C 71.83, H 6.22, N 4.42, S 17.31.

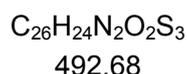
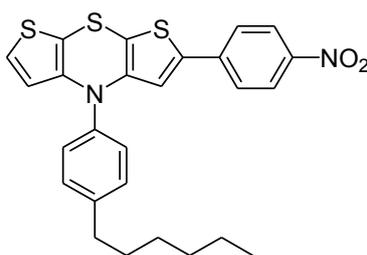
## 5.6 Synthese 2-(hetero)arylsubstituierter Dithienothiazinen

### Allgemeine Synthesevorschrift AS7 zur Herstellung von 2-(Hetero)aryl-dithienothiazinen

Ein 50 mL-Schlenkkolben wurde zunächst mit 3 mL THF, 0.08 mL (0.6 mmol) TMEDA und 186 mg (0.50 mmol) 4-(4-Hexylphenyl)-4*H*-dithieno[2,3-*b*:3',2'-*e*][1,4]thiazin (**1p**) befüllt. Anschließend wurde die Lösung mit Isopropanol/Trockeneis auf eine Temperatur von  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  abgekühlt. Nach Erreichen der Temperatur wurde tropfenweise eine Lösung aus 0.32 mL (0.50 mmol) *n*-BuLi (1.6 M in Hexan) und 0.66 mL *n*-Hexan Acrosil® hinzugefügt und danach 2 h lang bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  gerührt. In der Zwischenzeit wurde eine Lösung von 150 mg (0.67 mmol) frisch getrocknetem Zinkbromid in 1.0 mL THF hergestellt, welche nach Ablauf der 2 h zugegeben wurde. Der Ansatz wurde nun weitere 30 min bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  gerührt, ehe 23 mg (4 mol%) Palladium-tetrakis(triphenylphosphan) und 1.0 Äq. (0.50 mmol) Aryliodid (siehe Tab. 5.7) hinzugefügt wurden. Nach dem Auftauen auf Raumtemperatur wurde 12-14 h lang bei Raumtemperatur gerührt. Danach wurden 20 mL destilliertes Wasser sowie 20 mL Dichlormethan zugegeben, ehe die organische Phase abgetrennt und die wässrige Phase dreimal mit Dichlormethan extrahiert wurde. Die vereinten organischen Phasen wurden anschließend mit wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet, wonach das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt wurde. Das so erhaltene Rohprodukt wurde nun säulenchromatographisch (Eluent mit 2% Triethylamin) gereinigt und danach eventuell umkristallisiert.

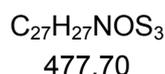
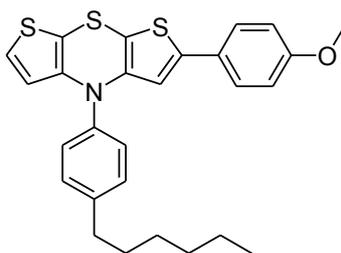
**Tab. 5.7:** Ansatzgrößen und Ausbeuten der Synthese von 2-(Hetero)aryl-dithienothiazinen **14**.

| Eintrag | Amin, Masse, Stoffmenge  | Dithienothiazin | Ausbeute                           |
|---------|--|-----------------|------------------------------------|
| 1       | 1-Iod-4-nitrobenzol<br>125 mg (0.50 mmol)                      | <b>14a</b>      | 108 mg<br>(0.22 mmol, 44 % d. Th.) |
| 2       | 1-Iod-4-methoxybenzol<br>117 mg (0.50 mmol)                    | <b>14b</b>      | 136 mg<br>(0.29 mmol, 57 % d. Th.) |
| 3       | 2-Iodthiophen<br>105 mg (0.50 mmol)                            | <b>14c</b>      | 138 mg<br>(0.31 mmol, 61 % d. Th.) |
| 4       | 4-Iodpyridin<br>103 mg (0.50 mmol)                             | <b>14d</b>      | 105 mg<br>(0.24 mmol, 47 % d. Th.) |
| 5       | 3-Iod-10-hexyl-10 <i>H</i> -phenothiazin<br>205 mg (0.50 mmol) | <b>14e</b>      | 173 mg<br>(0.27 mmol, 53 % d. Th.) |

**4-(4-Hexylphenyl)-2-(4-nitrophenyl)-4H-dithieno[2,3-b:3',2'-e][1,4]thiazin (14a)**

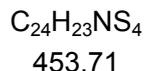
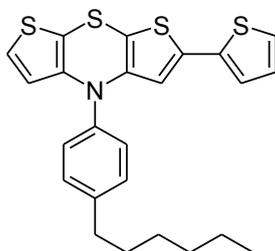
Die Synthese wurde wie in AS7 beschrieben durchgeführt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (*n*-Hexan/Dichlormethan mit 2 % Triethylamin) und erneuter säulenchromatographischer Reinigung (*n*-Hexan/Toluol 10:1 mit 1 % Triethylamin) wurden 108 mg (0.22 mmol, 44 % d. Th.) Produkt in Form eines dunkelvioletten Öls erhalten.

**R<sub>f</sub>** (*n*-Hexan/Dichlormethan 10:1): 0.09. **<sup>1</sup>H-NMR** (600 MHz, Aceton-d<sub>6</sub>/CS<sub>2</sub> 2:1): δ 0.94 (t, <sup>3</sup>J = 7.1 Hz, 3 H), 1.36-1.46 (m, 6 H), 1.72 (p, <sup>3</sup>J = 7.5 Hz, 2 H), 2.72-2.76 (m, 2 H), 6.11 (d, J = 5.5 Hz, 1 H), 6.64 (s, 1 H), 7.19 (d, J = 5.5 Hz, 1 H), 7.36-7.39 (m, 2 H), 7.41-7.44 (m, 2 H), 7.61-7.65 (m, 2 H), 8.15-8.19 (m, 2 H). **<sup>13</sup>C-NMR** (150 MHz, Aceton-d<sub>6</sub>/CS<sub>2</sub> 2:1): δ 14.7 (CH<sub>3</sub>), 23.6 (CH<sub>2</sub>), 30.1 (CH<sub>2</sub>), 32.4 (CH<sub>2</sub>), 32.7 (CH<sub>2</sub>), 36.5 (CH<sub>2</sub>), 102.7 (C<sub>quart</sub>), 107.9 (C<sub>quart</sub>), 118.5 (CH), 120.7 (CH), 125.0 (CH), 125.2 (CH), 125.9 (CH), 129.3 (CH), 131.4 (CH), 139.2 (C<sub>quart</sub>), 140.3 (C<sub>quart</sub>), 141.7 (C<sub>quart</sub>), 143.8 (C<sub>quart</sub>), 144.4 (C<sub>quart</sub>), 146.1 (C<sub>quart</sub>), 147.4 (C<sub>quart</sub>). **MALDI-TOF MS**: *m/z* 492.1 [M]<sup>+</sup>. **IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  611 cm<sup>-1</sup> (m), 629 (m), 687 (s), 696 (s), 714 (m), 748 (s), 799 (s), 818 (s), 847 (s), 948 (w), 999 (m), 1017 (s), 1061 (m), 1096 (s), 1107 (s), 1175 (w), 1203 (w), 1260 (s), 1329 (s), 1380 (m), 1329 (s), 1380 (m), 1402 (m), 1427 (m), 1491 (m), 1506 (s), 1562 (w), 1589 (m), 2853 (w), 2922 (w), 2957 (w). **UV/Vis** (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\lambda_{max}$  (ε) 250 nm (25550), 328 (22850), 511 (7300). **HRMS** (ESI) ber. für C<sub>26</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S<sub>3</sub>: 492.09999, gef.: 492.09937.

**4-(4-Hexylphenyl)-2-(4-methoxyphenyl)-4H-dithieno[2,3-b:3',2'-e][1,4]thiazin (14b)**

Bei einer analog zu AS7 durchgeführten Synthese konnten nach der Reinigung mittels Flash-Chromatographie (*n*-Hexan mit 2 % Triethylamin) 136 mg (0.29 mmol, 57 % d. Th.) Produkt in Form eines gelben Öls gewonnen werden. Leider ließ sich in keiner Fraktion das isolierte Produkt finden, sondern es war stets mit Nebenprodukten oder Edukten verunreinigt.

$R_f$  (*n*-Hexan) 0.11.  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz, Aceton- $d_6$ /CS $_2$  5:1):  $\delta$  0.90 (t,  $^3J = 6.9$  Hz, 3 H), 1.27-1.42 (m, 6 H), 1.68 (p,  $^3J = 7.6$  Hz, 2 H), 2.67-2.73 (m, 2 H), 6.15 (d,  $J = 5.5$  Hz, 1 H), 6.35 (s, 1 H), 6.87-6.92 (m, 2 H), 7.30-7.43 (m, 7 H). **MALDI-TOF MS**:  $m/z$  477.0 [M] $^+$ .

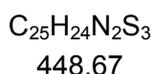
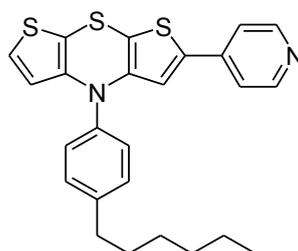
**4-(4-Hexylphenyl)-2-(thiophen-2-yl)-4H-dithieno[2,3-b:3',2'-e][1,4]thiazin (14c)**

Die Synthese wurde wie in AS7 beschrieben durchgeführt. Das dabei erhaltene Rohprodukt wurde mittels Flash-Chromatographie (*n*-Hexan mit 2 % Triethylamin) gereinigt, wodurch 138 mg (0.31 mmol, 61 % d. Th.) Produkt in Form eines blass orangen Öls erhalten wurden.

$R_f$  (*n*-Hexan): 0.19.  $^1\text{H-NMR}$  (600 MHz, Aceton- $d_6$ /CS $_2$  5:1):  $\delta$  0.93 (t,  $^3J = 7.0$  Hz, 3 H), 1.36-1.44 (m, 6 H), 1.72 (p,  $^3J = 7.6$  Hz, 2 H), 2.71-2.75 (m, 2 H), 6.10 (d,  $J = 5.5$  Hz, 1 H), 6.20 (s, 1 H), 6.98 (dd,  $J = 3.6$  Hz, 5.1 Hz, 1 H), 7.04 (dd,  $J = 1.1$  Hz, 3.6 Hz, 1 H), 7.15 (d,  $J = 5.5$  Hz, 1 H), 7.29 (dd,  $J = 1.1$  Hz, 5.1 Hz, 1 H), 7.32-7.35 (m, 2 H), 7.39-7.41 (m, 2 H).  $^{13}\text{C-NMR}$  (150 MHz, Aceton- $d_6$ /CS $_2$  2:1):  $\delta$  14.7 (CH $_3$ ), 23.6 (CH $_2$ ), 29.9 (CH $_2$ ), 32.4 (CH $_2$ ), 32.7 (CH $_2$ ), 36.5 (CH $_2$ ), 102.7 (C $_{\text{quart}}$ ), 103.2 (C $_{\text{quart}}$ ), 116.6 (CH), 120.6 (CH), 124.4 (CH), 124.6 (CH),

125.7 (CH), 128.8 (CH), 129.3 (CH), 131.2 (CH), 135.6 (C<sub>quart</sub>), 137.2 (C<sub>quart</sub>), 141.8 (C<sub>quart</sub>), 143.6 (C<sub>quart</sub>), 144.6 (C<sub>quart</sub>), 145.0 (C<sub>quart</sub>). **MALDI-TOF MS**:  $m/z$  452.9 [M]<sup>+</sup>. **IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  627 cm<sup>-1</sup> (w), 642 (w), 669 (w), 692 (s), 758 (w), 810 (m), 833 (m), 845 (m), 883 (w), 905 (w), 997 (m), 1016 (w), 1043 (w), 1059 (w), 1078 (w), 1098 (w), 1180 (w), 1225 (w), 1279 (m), 1333 (w), 1350 (w), 1377 (m), 1406 (m), 1459 (m), 1508 (s), 1537 (w), 1570 (w), 1611 (w), 2853 (w), 2924 (m), 2953 (w). **UV/Vis** (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\lambda_{max}$  ( $\epsilon$ ) 237 nm (sh, 12400), 300 (12700), 355 (sh, 2950), 420 (sh, 1900). **HRMS** (ESI) ber. für C<sub>24</sub>H<sub>23</sub>NS<sub>4</sub>: 453.07133, gef.: 453.07097.

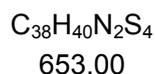
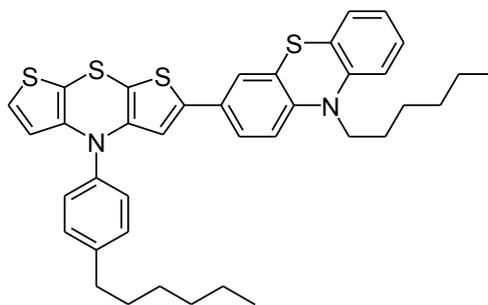
#### 4-(4-Hexylphenyl)-2-(pyridin-4-yl)-4H-dithieno[2,3-b:3',2'-e][1,4]thiazin (14d)



Das Rohprodukt wurde analog zu AS7 hergestellt und mittels Flash-Chromatographie (*n*-Hexan/Ethylacetat 5:1 mit 2 % Triethylamin) gereinigt. Auf diese Weise konnte das Produkt in Form eines roten Öls mit einer Ausbeute von 105 mg (0.24 mmol, 47 % d. Th.) erhalten werden.

**R<sub>f</sub>** (*n*-Hexan/Ethylacetat 5:1): 0.19. **<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, Aceton-d<sub>6</sub>/CS<sub>2</sub> 5:1):  $\delta$  0.96 (t, <sup>3</sup>J = 7.1 Hz, 3 H), 1.34-1.47 (m, 6 H), 1.73 (p, <sup>3</sup>J = 7.6 Hz, 2 H), 2.70-2.77 (m, 2 H), 6.10 (d, J = 5.5 Hz, 1 H), 6.60 (s, 1 H), 7.15 (d, J = 5.5 Hz, 1 H), 7.24-7.27 (m, 2 H), 7.32-7.37 (m, 2 H), 7.39-7.43 (m, 2 H), 8.43-8.46 (m, 2 H). **<sup>13</sup>C-NMR** (75 MHz, Aceton-d<sub>6</sub>/CS<sub>2</sub> 2:1):  $\delta$  14.8 (CH<sub>3</sub>), 23.7 (CH<sub>2</sub>), 30.0 (CH<sub>2</sub>), 32.4 (CH<sub>2</sub>), 32.7 (CH<sub>2</sub>), 36.5 (CH<sub>2</sub>), 102.8 (C<sub>quart</sub>), 106.8 (C<sub>quart</sub>), 118.0 (CH), 119.2 (CH), 120.6 (CH), 124.8 (CH), 129.3 (CH), 131.3 (CH), 138.8 (C<sub>quart</sub>), 140.7 (C<sub>quart</sub>), 141.7 (C<sub>quart</sub>), 143.7 (C<sub>quart</sub>), 144.3 (C<sub>quart</sub>), 145.7 (C<sub>quart</sub>), 151.2 (CH). **MALDI-TOF MS**:  $m/z$  448.2 [M]<sup>+</sup>. **IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  627 cm<sup>-1</sup> (w), 644 (w), 656 (m), 665 (w), 696 (m), 806 (s), 839 (m), 961 (w), 991 (m), 1000 (m), 1016 (w), 1061 (w), 1098 (w), 1117 (w), 1196 (w), 1217 (w), 1279 (m), 1325 (w), 1377 (m), 1404 (s), 1431 (s), 1458 (w), 1491 (s), 1508 (m), 1526 (m), 1545 (w), 1566 (m), 1591 (s), 2853 (w), 2924 (m), 2951 (w), 3028 (w). **UV/Vis** (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\lambda_{max}$  ( $\epsilon$ ) 238 nm (sh, 9750), 292 (13250), 367 (1900), 449 (2150). **EA** ber. für C<sub>25</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub>S<sub>3</sub> mit 1/3 EtOAc: C 66.16, H 5.62, N 5.86, S 20.12, gef.: C 66.23, H 5.44, N 5.84, S 20.48.

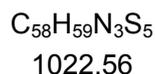
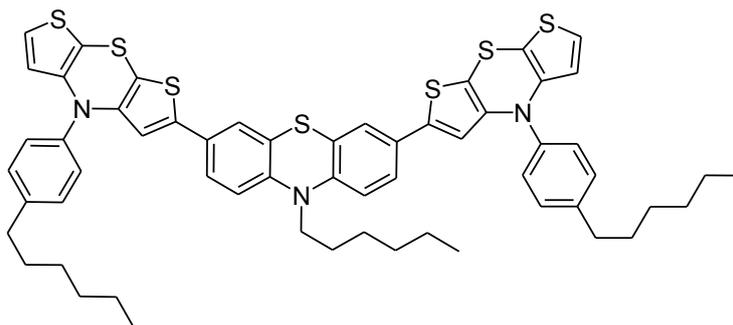
**10-Hexyl-3-(4-(4-hexylphenyl)-4H-dithieno[2,3-b:3',2'-e][1,4]thiazin-2-yl)-10H-phenothiazin (14e)**



Nach der analog zu AS7 durchgeführten Synthese wurde das Rohprodukt säulenchromatographisch (*n*-Hexan mit 2 % Triethylamin) gereinigt. Da auf diese Weise das Produkt noch nicht sauber isoliert werden konnte, wurde erneut versucht das Produkt mittels Flash-Chromatographie (*n*-Pentan mit 0.5 % Triethylamin) zu isolieren. Doch auch mit diesem noch unpolaren Lösemittel konnte die Isolierung des Produktes nicht erreicht werden.

$R_f$  (*n*-Pentan): 0.06. **MALDI-TOF MS:**  $m/z$  652.2  $[M]^+$ .

**5.7 Synthese von 10-Hexyl-3,7-bis(4-(4-hexylphenyl)-4H-dithieno[2,3-b:3',2'-e][1,4]thiazin-2-yl)-10H-phenothiazin (15)**



Ein 50 mL-Schlenkcolben wurde zunächst mit 3 mL THF, 0.15 mL (1.0 mmol) TMEDA und 372 mg (1.0 mmol) 4-(4-Hexylphenyl)-4H-dithieno[2,3-b:3',2'-e][1,4]thiazin (**1p**) befüllt. Anschließend wurde die Lösung mit Isopropanol/Trockeneis auf eine Temperatur von  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  abgekühlt. Nach Erreichen der Temperatur wurden tropfenweise 0.64 mL (1.0 mmol) *n*-BuLi (1.6 M in Hexan) hinzugefügt und es wurde danach 2 h lang bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  gerührt. In der

Zwischenzeit wurde eine Lösung von 300 mg (1.33 mmol) frisch getrocknetem Zinkbromid in 1.5 mL THF hergestellt, welche nach Ablauf der 2 h zugegeben wurde. Der Ansatz wurde nun weitere 30 min bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  gerührt, ehe 46 mg (4 mol%) Palladium-tetrakis(triphenylphosphan) und 205 mg (0.50 mmol) 3-Iod-10-hexyl-10*H*-phenothiazin hinzugefügt wurden. Nach dem Auftauen auf Raumtemperatur wurde 16 h lang bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde der Ansatz mit 20 mL destilliertem Wasser und 30 mL Dichlormethan versetzt. Die wässrige Phase wurde abgetrennt und dreimal mit jeweils 25 mL Dichlormethan extrahiert. Nach ihrer Vereinigung wurden die organischen Phasen mit Magnesiumsulfat getrocknet. Das Rohprodukt wurde unter vermindertem Druck vom Lösemittel befreit, bevor es mittels Flash-Chromatographie (*n*-Hexan mit 2 % Triethylamin) gereinigt wurde. Da mit diesem Aufreinigungsschritt nicht sämtliche Nebenprodukte und Edukte abgetrennt werden konnten, wurde versucht das Produkt durch erneute säulenchromatographische Trennung mit einem etwas unpolaren Lösemittel (*n*-Pentan mit 0.5 % Triethylamin) zu isolieren. Doch auch dieser erneute Versuch war nicht von Erfolg gekrönt.

**$R_f$**  (*n*-Hexan): 0.19. **MALDI-TOF MS:**  $m/z$  1021.2  $[\text{M}]^+$ .

## 6 Kristallstrukturdaten

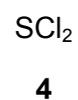
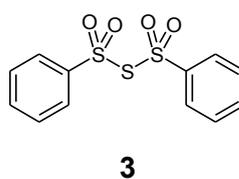
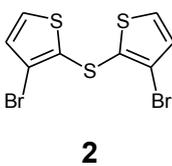
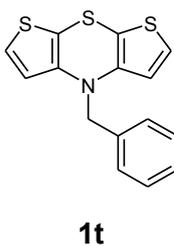
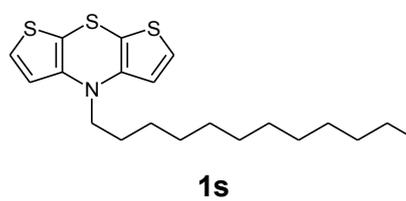
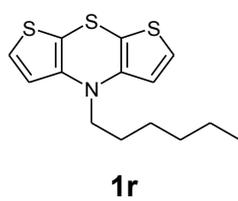
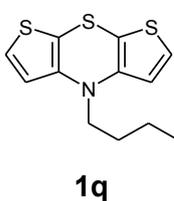
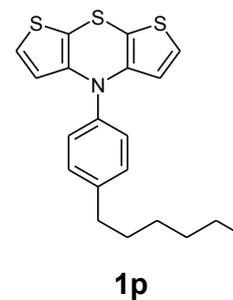
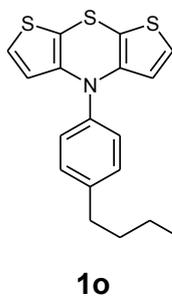
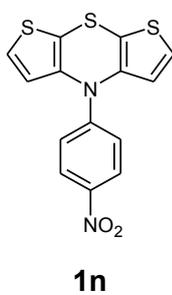
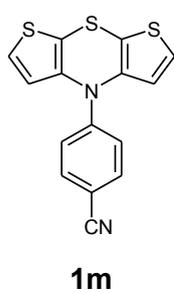
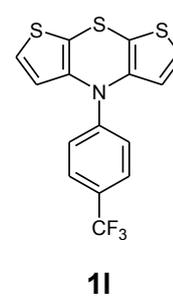
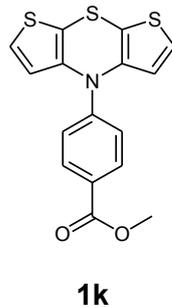
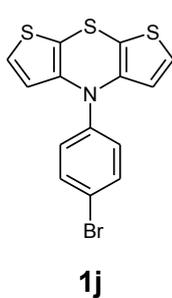
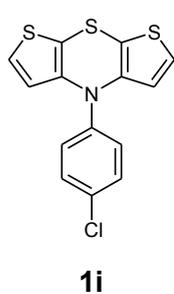
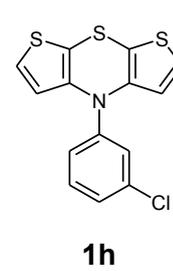
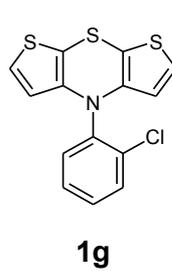
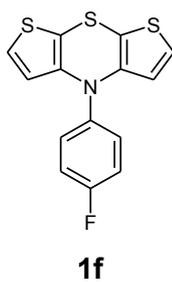
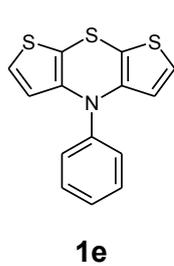
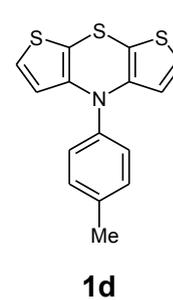
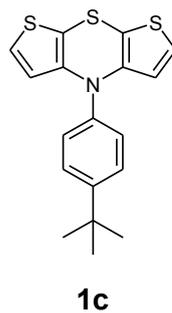
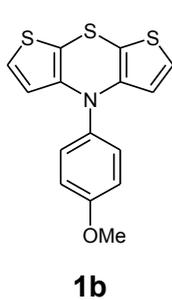
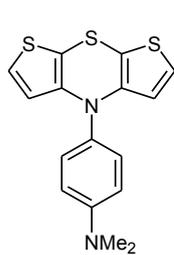
### 6.1 Kristalldaten und Strukturverfeinerung für Nr. 29 (1e).

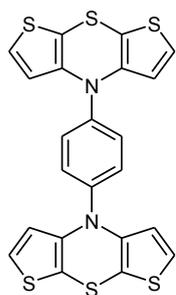
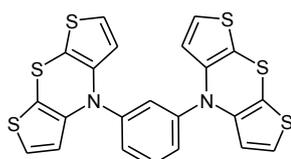
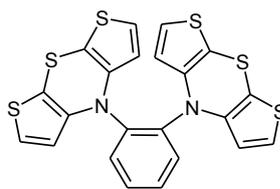
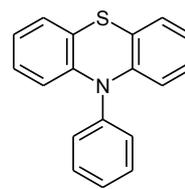
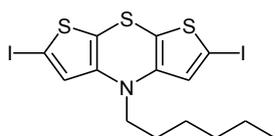
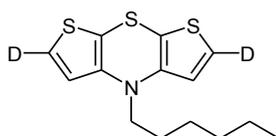
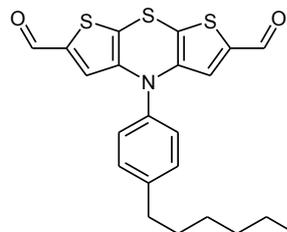
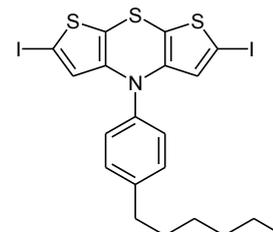
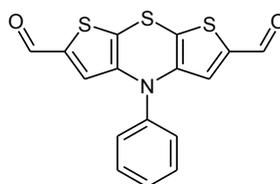
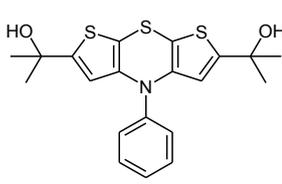
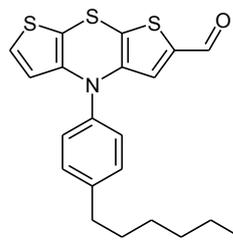
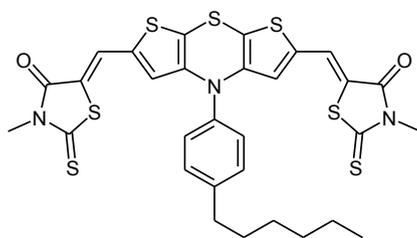
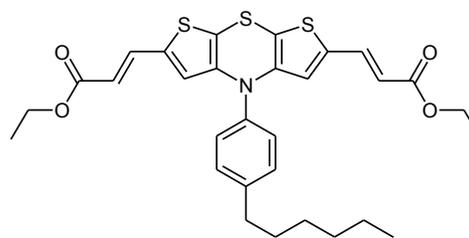
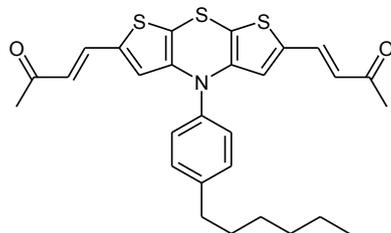
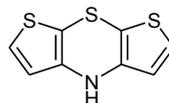
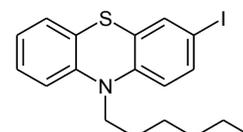
|   |   |                   |
|---|---|-------------------|
| Identifikationsnummer                   | Nr. 29 (1e)                                     |                   |
| Summenformel                            | C <sub>14</sub> H <sub>9</sub> N S <sub>3</sub> |                   |
| Molmasse                                | 287.43  |                   |
| Temperatur                              | 291(2) K  |                   |
| Wellenlänge                             | 0.71073 Å                                       |                   |
| Kristallsystem                          | Triklin   |                   |
| Raumgruppe                              | P -1  |                   |
| Gitterkonstanten                        | a = 10.3639(12) Å                               | α = 108.032(17)°. |
|   | b = 10.6293(13) Å                               | β = 95.707(9)°.   |
|   | c = 13.8682(17) Å                               | γ = 110.357(9)°.  |
| Zellvolumen                             | 1324.7(3) Å <sup>3</sup>                        |                   |
| Z                                       | 4   |                   |
| Dichte (berechnet)                      | 1.441 Mg/m <sup>3</sup>                         |                   |
| Absorptionskoeffizient                  | 0.538 mm <sup>-1</sup>                          |                   |
| F(000)                                  | 592   |                   |
| Kristallgröße                           | 0.24 x 0.18 x 0.18 mm <sup>3</sup>              |                   |
| Gemessener Theta-Bereich                | 2.15 to 25.00°.                                 |                   |
| Indexgrenzen                            | -12 ≤ h ≤ 12, -12 ≤ k ≤ 12, -16 ≤ l ≤ 16        |                   |
| Gemessene Reflexe                       | 10114   |                   |
| Unabhängige Reflexe                     | 4670 [R(int) = 0.0383]                          |                   |
| Completeness to theta = 25.00°          | 99.6 %  |                   |
| Absorptionskorrektur                    | Keine   |                   |
| Strukturverfeinerung                    | Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>     |                   |
| Daten / Restraints / Parameter          | 4670 / 0 / 325                                  |                   |
| Genauigkeit des Fits von F <sup>2</sup> | 1.010   |                   |
| Finale R-Werte [I > 2σ(I)]              | R1 = 0.0628, wR2 = 0.1590                       |                   |
| R-Werte (alle Daten)                    | R1 = 0.0776, wR2 = 0.1684                       |                   |
| Größte Diff. Peak und Hole              | 1.198 and -0.884 e.Å <sup>-3</sup>              |                   |

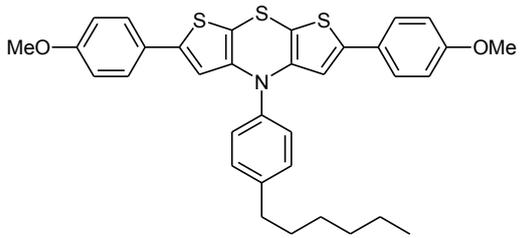
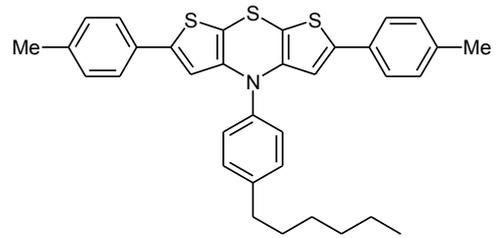
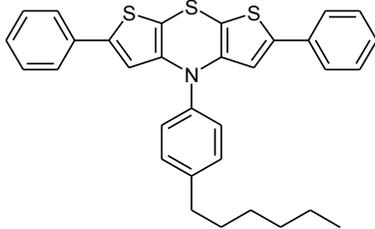
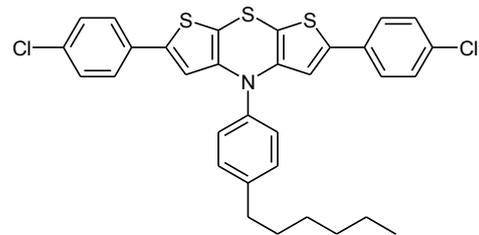
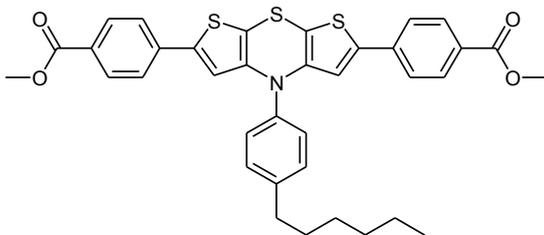
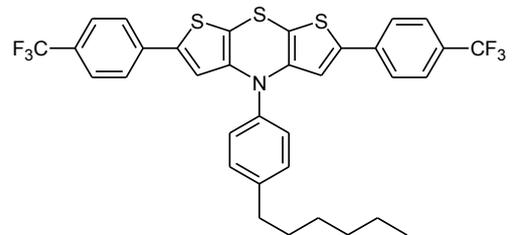
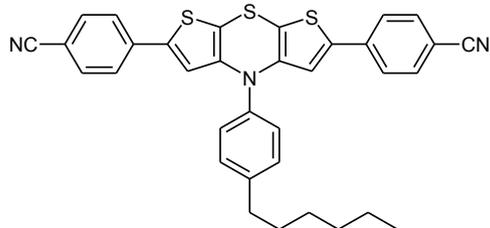
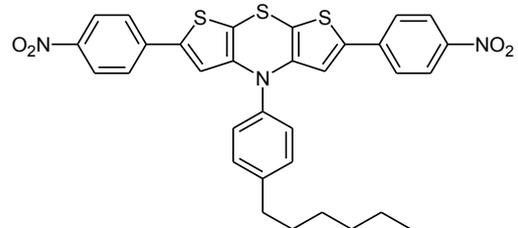
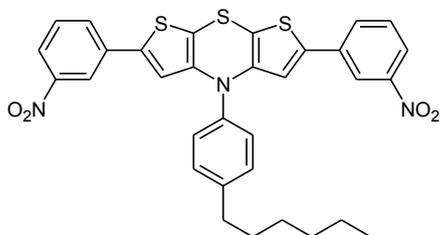
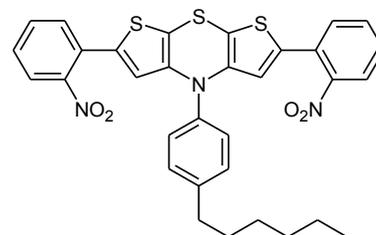
**6.2 Kristalldaten und Strukturverfeinerung für Nr. 68 (1m).**

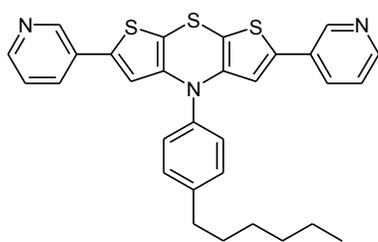
|   |  |                 |
|---|--|-----------------|
| Identifikationsnummer                   | Nr. 68 (1m)  |                 |
| Summenformel                            | C <sub>15</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> S <sub>3</sub> |                 |
| Molmasse                                | 312.44   |                 |
| Temperatur                              | 291(2) K   |                 |
| Wellenlänge                             | 0.71073 Å  |                 |
| Kristallsystem                          | Monoklin   |                 |
| Raumgruppe                              | P 21/n   |                 |
| Gitterkonstanten                        | a = 12.1083(8) Å   | α = 90°.        |
|   | b = 8.4579(4) Å  | β = 90.114(5)°. |
|   | c = 13.1468(9) Å   | γ = 90°.        |
| Zellvolumen                             | 1346.37(14) Å <sup>3</sup>                                   |                 |
| Z                                       | 4  |                 |
| Dichte (berechnet)                      | 1.541 Mg/m <sup>3</sup>                                      |                 |
| Absorptionskoeffizient                  | 0.539 mm <sup>-1</sup>                                       |                 |
| F(000)                                  | 640  |                 |
| Kristallgröße                           | 0.43 x 0.41 x 0.26 mm <sup>3</sup>                           |                 |
| Gemessener Theta-Bereich                | 2.28 to 25.00°.  |                 |
| Indexgrenzen                            | -14 ≤ h ≤ 14, -10 ≤ k ≤ 8, -15 ≤ l ≤ 15                      |                 |
| Gemessene Reflexe                       | 9624   |                 |
| Unabhängige Reflexe                     | 2357 [R(int) = 0.0399]                                       |                 |
| Completeness to theta = 25.00°          | 99.6 %   |                 |
| Absorptionskorrektur                    | Keine  |                 |
| Strukturverfeinerung                    | Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>                  |                 |
| Daten / Restraints / Parameter          | 2357 / 0 / 181   |                 |
| Genauigkeit des Fits von F <sup>2</sup> | 0.993  |                 |
| Finale R-Werte [I > 2σ(I)]              | R1 = 0.0365, wR2 = 0.1027                                    |                 |
| R-Werte (alle Daten)                    | R1 = 0.0392, wR2 = 0.1050                                    |                 |
| Größte Diff. Peak und Hole              | 0.320 and -0.309 e.Å <sup>-3</sup>                           |                 |

## 7 Molekülverzeichnis

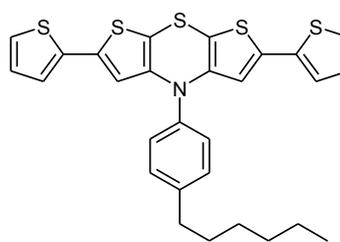


**5a****5b****5c****6****7a****7b****7c****7d****7e****7f****8****9****10a****10b****11****12**

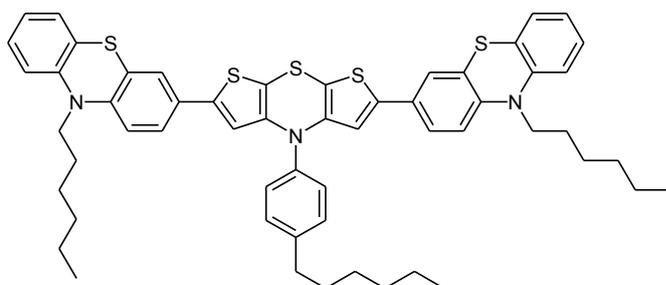
**13a****13b****13c****13d****13e****13f****13g****13h****13i****13j**



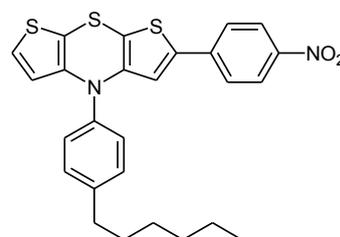
**13k**



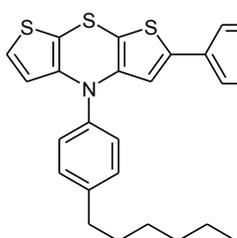
**13l**



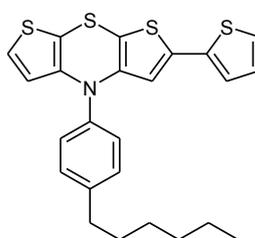
**13m**



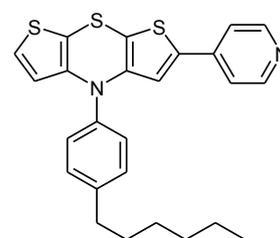
**14a**



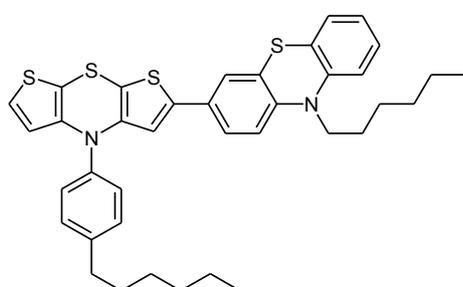
**14b**



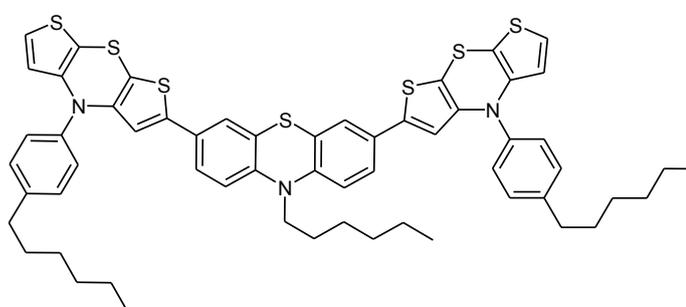
**14c**



**14d**



**14e**



**15**

## 8 Literaturverzeichnis

- <sup>1</sup> Gaussian 03, Revision D.01, M. J. Frisch et al., Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2004**.
- <sup>2</sup> a) A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648-5652. b) A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 1372. c) R. G. Parr, W. Yang, *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford University Press, Oxford **1989**.
- <sup>3</sup> R. Ditchfield, R. W. Hehre, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1971**, *54*, 724-728.
- <sup>4</sup> R. W. Price, *Roadmap to Entrepreneurial Success – Powerful Strategies for Building a High-Profit Business*, AMACOM Div American Mgmt Assn, New York **2004**.
- <sup>5</sup> G. E. Moore, *Electronics* **1965**, *38*, 114-117.
- <sup>6</sup> S. Hassan, F. Humaira, M. Asghar, *Communication Software and Networks* **2010**, ICCSN, 10. Second International Conference on Communication Software, 559-561.
- <sup>7</sup> a) H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, C. K. Chiang, A. J. Heeger, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1977**, 578-580. b) C. K. Chiang, C. R. Fincher, Y. W. Park, A. J. Heeger, H. Shirakawa, E. J. Louis, S. C. Gau, Alan G. MacDiarmid, *Phys. Rev. Lett.* **1977**, *39*, 1098-1101.
- <sup>8</sup> M. C. Petty, *Meas. Sci. Technol.* **1996**, *7*, 725-736.
- <sup>9</sup> X. Shirota, H. Kageyama, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 953-1010.
- <sup>10</sup> M. Mas-Torrent, C. Rovira, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 827-838.
- <sup>11</sup> D. M. deLeeuw, M. M. J. Simenon, A. R. Brown and R. E. F. Einerhand, *Synthetic Metals* **1997**, *87*, 53-59.
- <sup>12</sup> E. Riedel, *Anorganische Chemie*, 6. Auflage, de Gruyter, Berlin **2004**.
- <sup>13</sup> a) W. D. Gill, *J. Appl. Phys.* **1972**, *43*, 5033-5040. b) L. B. Schein, J. X. Mack, *Chem. Phys. Lett.* **1988**, *149*, 109-112. c) H. Bässler, *Phys. Stat. Solidi B* **1981**, *107*, 9-54. d) H. Bässler, *Phys. Status Solidi B* **1993**, *175*, 15-56.
- <sup>14</sup> M. Schwoerer, H. C. Wolf, *Organic Molecular Solids*, Wiley-VCH, Weinheim **2005**.
- <sup>15</sup> D. J. Gundlach, C.-C. Kuo, S. F. Nelson, T. N. Jackson, *57th Annual Device Research Conference*, **1999**.
- <sup>16</sup> G. Horowitz, M. E. Hajlaoui, R. Hajlaoui, *J. Appl. Phys.* **2000**, *87*, 4456-4463.
- <sup>17</sup> A. Maliakal, K. Raghavachari, H. Katz, E. Chandross, T. Siegrist, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 4980-4986.
- <sup>18</sup> a) M. Melucci, G. Barbarella, M. Zambianchi, P. Di Pietro, A. Bongini, *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 4821-4628. b) P. Bäuerle, F. Würthner, G. Görz, F. Effenberger, *Synthesis* **1993**, 1099-1103. c) U. Boas, A. Dhanabalan, D. R. Greve, E. W. Meijer, *Synlett* **2001**, 634-636.
- <sup>19</sup> a) S. P. Massie, *Chem. Rev.* **1954**, *54*, 797-883. b) F. Mietzsch, *Angew. Chem.* **1954**, *66*, 363-371.
- <sup>20</sup> J. E. Bloor, B. R. Gilson, R. J. Haas, C. L. Zirkle, *J. Med. Chem.* **1970**, *13*, 922-926.
- <sup>21</sup> G. Cauquis, A. Deronzier, J.-L. Lepage, D. Serve, *Bull. Soc. Chim. France* **1976**, 295-302.
- <sup>22</sup> T. Meyer, D. Ogermann, A. Pankrath, K. Kleinermanns, and T. J. J. Müller, *J. Org. Chem.* **2012**, *77*, 3704-3715.

- <sup>23</sup> S. Bay, T. Vilnov, G. Ryseck, V. Rai-Constapel, P. Gilch, T. J. J. Müller, *ChemPlusChem* **2013**, *78*, 137-141.
- <sup>24</sup> K. Memminger, T. Oeser, T. J. J. Müller, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 2797-2800.
- <sup>25</sup> T. J. J. Müller, A. W. Franz, C. S. Barkschat (née Krämer), M. Sailer, K. Meerholz, D. Müller, A. Colsmann, U. Lemmer, *Macromol. Symp.* **2010**, *287*, 1-7.
- <sup>26</sup> G. P. Brown, S. Aftergut, *Nature* **1962**, *193*, 360-361.
- <sup>27</sup> a) C. J. Grol, *J. Heterocycl. Chem.* **1974**, *12*, 953-958. b) C. J. Grol, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1975**, 1234.
- <sup>28</sup> a) M. Mas-Torrent, C. Rovira, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 827-838. b) W. Wu, Y. Liu D. Zhu, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 1489-1502. c) A. Facchetti, *Mater. today* **2007**, *10*, 28-37. d) G. Horowitz, *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 365-377. d) C. D. Dimitrakopoulos, P. R. L. Malenfant, *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 100-117. e) Y. Sun, Y. Liu, D. Zhu, *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 53-65. f) A. R. Murphy, J. M. J. Fréchet, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 1066-1096.
- <sup>29</sup> A. Tsumura, K. Koezuka, T. Ando, *Appl. Phys. Lett.* **1986**, *49*, 1210-1212.
- <sup>30</sup> G. Horowitz, D. Fichou, X. Z. Peng, Z. G. Xu, F. Garnier, *Solid State Commun.* **1989**, *72*, 381-384.
- <sup>31</sup> a) C. D. Dimitrakopoulos, P. R. L. Malenfant, *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 99-117. b) Y. Sun, Y. Liu, D. Zhu, *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 53-65. c) H. E. Katz, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 4748-4756. d) T. B. Singh, N. S. Sariciftci, *Annu. Rev. Mater. Res.* **2006**, *36*, 199-230.
- <sup>32</sup> A. Kumar, G. M. Whitesides, *Appl. Phys. Lett.* **1993**, *63*, 2002-2004.
- <sup>33</sup> J. Paloheimo, P. Kuivalainen, H. Stubb, E. Vuorimaa, P. Yli-Lahti, *Appl. Phys. Lett.* **1990**, *56*, 1157-1159.
- <sup>34</sup> N. Karl, *Synth. Met.* **2003**, *133*, 649-657.
- <sup>35</sup> a) V. Podzorov, S. E. Sysoev, E. Loginova, V. M. Pudalov, M. E. Gershenson, *Appl. Phys. Lett.* **2003**, *83*, 3504-3506. b) R. Zeis, C. Besnard, T. Siegrist, C. Schlockermann, X. Chi, C. Kloc, *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 244-248.
- <sup>36</sup> E. Menard, V. Podzorov, S. Hur, A. Gaur, M. E. Gershenson, J. A. Rogers, *Adv. Mater.* **2004**, *16*, 2097-2101.
- <sup>37</sup> T. Takahashi, T. Takenobu, J. Takeya, Y. Iwasa, *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *88*, 033505/1-033505/3.
- <sup>38</sup> V. C. Sundar, J. Zaumseil, V. Podzorov, E. Menard, R. L. Willett, T. Someya, M. E. Gershenson, J. A. Rogers, *Science* **2004**, *303*, 1644-1646.
- <sup>39</sup> N. Stingelin-Stutzmann, E. Smits, H. Wondergem, C. Tanase, P. Blom, P. Smith, D. de Leeuw, *Nat. Mater.* **2005**, *4*, 601-606.
- <sup>40</sup> a) R. W. I. de Boer, T. M. Klapwijk, A. F. Morpurgo, *Appl. Phys. Lett.* **2003**, *83*, 4345-4347. b) V. Y. Butko, X. Chi, A. P. Ramirez, *Solid State Commun.* **2003**, *128*, 431-434. c) C. R. Newman, R. J. Chesterfield, J. A. Merlo, C. D. Frisbie, *Appl. Phys. Lett.* **2004**, *85*, 422-425.
- <sup>41</sup> H. Moon, R. Zeis, E. J. Borkent, C. Besnard, A. J. Lovinger, T. Siegrist, C. Kloc, Z. Bao, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 15322-15323.
- <sup>42</sup> M. Mas-Torrent, M. Durkut, P. Hadley, X. Ribas, C. Rovira, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 984-985.

- <sup>43</sup> M. E. Hajlaoui, F. Garnier, L. Hassine, F. Kouki, H. Bouchriha, *Synth. Met.* **2002**, *129*, 215-220.
- <sup>44</sup> H. Meng, Z. Bao, A. J. Lovinger, B. Wang, A. M. Mujsce, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 9214-9215.
- <sup>45</sup> X.-C. Li, H. Sirringhaus, F. Garnier, A. B. Holmes, S. C. Moratti, N. Feeder, W. Clegg, S. J. Teat, R. H. Friend, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 2206-2207.
- <sup>46</sup> a) K. Takimiya, Y. Kunugi, Y. Konda, N. Niihara, T. Otsubo, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 5084-5085. b) K. Takimiya, Y. Kunugi, Y. Toyoshima, T. J. Otsubo, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 12604-12605.
- <sup>47</sup> M. Mushrush, A. Facchetti, M. Lefenfeld, H. Katz, T. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 9414-9423.
- <sup>48</sup> A. Pron, P. Rannou, *Prog. Polym. Sci.* **2002**, *27*, 135-190.
- <sup>49</sup> J. Paloheimo, H. Stubb, P. Yli-Lahti, P. Kuivalainen, *Synth. Met.* **1991**, *563*, 41-43.
- <sup>50</sup> a) T.-A. Chen, X. Wu, R. D. Rieke, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 233-244. b) H. Sirringhaus, P. J. Brown, R. H. Friend, M. M. Nielsen, K. Bechgaard, B. M. W. Langeveld-Voss, A. J. H. Spiering, R. A. J. Janssen, E. W. Meijer, P. Herwig, D. M. de Leeuw, *Nature* **1999**, *401*, 685-688.
- <sup>51</sup> Z. Bao, Y. Feng, A. Dodabalapur, V. R. Raju, A. J. Lovinger, *Chem. Mater.* **1997**, *9*, 1299-1301.
- <sup>52</sup> B. S. Ong, Y. Wu, P. Liu, S. Gardner, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 3378-3379.
- <sup>53</sup> a) J. Veres, S. Ogier, G. Lloyd, D. de Leeuw, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 4543-4555. b) Y. Li, Y. Wu, B. S. Ong, *Macromolecules* **2006**, *39*, 6521-6527. c) N. Drolet, J. F. Morin, N. Leclerc, S. Wakim, Y. Tao, M. N. Leclerc, *Adv. Funct. Mater.* **2005**, *15*, 1671-1682.
- <sup>54</sup> M.-H. Yoon, A. Facchetti, C. E. Stern, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *28*, 5792-5801.
- <sup>55</sup> S. Ando, R. Murakami, J.-i. Nishida, H. Tada, Y. Inoue, S. Tokito, Y. Yamashita, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 14996-14997.
- <sup>56</sup> R. C. Haddon, A. S. Perel, R. C. Morris, T. T. M. Palstra, A. F. Hebard, R. M. Fleming, *Appl. Phys. Lett.* **1995**, *67*, 121-123.
- <sup>57</sup> Y. Sakamoto, T. Suzuki, M. Kobayashi, Y. Gao, Y. Fukai, Y. Inoue, F. Sato, S. Tokito, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 8138-8140.
- <sup>58</sup> a) T. M. Pappenfus, R. J. Chesterfield, C. D. Frisbie, K. R. Mann, J. Casado, J. D. Raff, L. L. Miller, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 4184-4185. b) S. Tatemichi, M. Ichikawa, T. Koyama, Y. Taniguchi, *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *89*, 112108/1.
- <sup>59</sup> a) J. Heinze, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 823-916. b) J. Heinze, *Angew. Chem* **1993**, *105*, 1327-1349. c) B. Speiser, *Chem. Unserer Zeit* **1981**, *1*, 21-26; 62-67. c) C. S. Krämer, *Dissertation Ruprecht-Karls-Universität, Heidelberg* **2003**.
- <sup>60</sup> CONDESIM **2000**, PerkinElmer Instruments, **1999**, Version 1.00.
- <sup>61</sup> J. N. Brønsted, K. Pedersen, *Z. Phys. Chem.* **1924**, *108*, 185-235.
- <sup>62</sup> L. P. Hammett, *Trans. Faraday Soc.* **1938**, *34*, 156-165.
- <sup>63</sup> L. P. Hammett, H. L. Pflugger, *J. Am. Chem. Soc.* **1933**, *55*, 4079-4089.

- <sup>64</sup> L. P. Hammett, *Chem. Rev.* **1935**, *17*, 125-136.
- <sup>65</sup> P. Skyes, *A Guidebook to Mechanisms in Organic Chemistry*, 6<sup>th</sup> edition, 13: Linear free energy relationships, Longman Group Limited, New York **1986**.
- <sup>66</sup> L. P. Hammett, *J. Am. Chem. Soc.* **1937**, *59*, 96-103.
- <sup>67</sup> F. Ruff, I. G. Csizmadia, *Studies in Organic Chemistry 50 – Organic reactions, Equilibria, Kinetics and Mechanisms*, Chapter 7 Structure and Reactivity Relationships, Elsevier, Amsterdam-London-New York-Tokyo **1994**.
- <sup>68</sup> C. Hansch, A. Leo, R. W. Taft, *Chem Rev.* **1991**, *91*, 165-195.
- <sup>69</sup> H. H. Jaffe, *Chem Rev.* 1953, *53*, 191-261.
- <sup>70</sup> C. Brown, Y. Okamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 1913-1917.
- <sup>71</sup> P. R. Wells, *Chem. Rev.* **1963**, *63*, 171-218.
- <sup>72</sup> a) Y. Yukawa, Y. Tsuno, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1959**, *32*, 965-971; 971-981.
- <sup>73</sup> M. Yoshioka, K. Hamamoto, T. Kubota, *Bull. Chem Soc. Jpn.* **1962**, *35*, 1723-1728.
- <sup>74</sup> J. D. Roberts, W. T. Jr. Moreland, *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, *75*, 2167-2173.
- <sup>75</sup> a) R. W. Taft, E. Price, I. R. Fox, I. C. Lewis, K. K. Andersen, G. T. Davis, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 709-724. b) R. W. Taft, E. Price, I. R. Fox, I. C. Lewis, K. K. Andersen, G. T. Davis, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 3146-3155.
- <sup>76</sup> S. Ehrenson, R. T. C. Brownlee, R. W. Taft, *Progr. Phys. Org. Chem.* **1973**, *10*, 1-80.
- <sup>77</sup> a) C. G. Swain, E. C. Lupton, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 4328-4337, b) C. G. Swain, S. H. Unger, N. R. Rosenquist, M. S. Swain, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 492-502.
- <sup>78</sup> a) R. W. Taft, *J. Am. Chem Soc.* **1952**, *74*, 2729-2732. b) R. W. Taft, *J. Am. Chem Soc.* **1952**, *74*, 3120-3128. c) R. W. Taft, *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, *75*, 4231-4238.
- <sup>79</sup> a) S. L. Buchwald, C. Mauger, G. Mignani, U. Scholz, *Adv. Synth. Catal.* **2006**, *348*, 23-29. b) C. Fischer, B. Koenig, Beilstein *J. Org. Chem.* **2011**, *7*, 59-74.
- <sup>80</sup> M. Negwer, *Organic-chemical drugs and their synonyms: an international survey*, 7<sup>th</sup> ed., Akademie Verlag Verlag GmbH, Berlin **1994**.
- <sup>81</sup> J. H. Montgomery, *Agrochemicals Desk Reference: Enivometal Data*, Lewis publishers, Chelsea, MI, **1993**.
- <sup>82</sup> J. F. Hartwig, *Synlett* **1996**, 329-340.
- <sup>83</sup> *Pigment handbook*, P. A. Lewis (ed.), John Wiley & sons, New York, **1988**.
- <sup>84</sup> R. O. Loutfy, C. K. Hsioa, P. M. Kazmaier, *Photogr. Sci. Engl.* **1983**, *27*, 5-9.
- <sup>85</sup> L. B. Schein, *Electrophotography, and development physics*, 2nd ed., Springer-Verlag, Berlin 1992.
- <sup>86</sup> B. Schlummer, U. Scholz, *Adv. Synth. Catal.* **2004**, *346*, 1599-1626.
- <sup>87</sup> a) A. S. Guram, R. A. Rennels, S. L. Buchwald, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, *34*, 1348-1350; *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1456-1459. b) Hartwig, *Tetrahedron Lett.* **1995**, 3609-3612.
- <sup>88</sup> a) R. C. Larock, *Comprehensive Organic Transformations*, VCH, New York, Weinheim, Cambridge **1989**. b) J. March, *Advanced Organic Chemistry* 4<sup>th</sup> ed. Wiley, New York, **1992**.
- <sup>89</sup> R. J. P. Corriu, J. P. J. Masse, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1972**, 144.

- <sup>90</sup> a) E. Negishi, S. J. Baba, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1976**, 596-597. b) E. Negishi, S. J. Baba, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 6729-6731.
- <sup>91</sup> K. Sonogashira, Y. Tohda, N. Hagihara, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 4467-4470.
- <sup>92</sup> a) M. Kosugi, M. M. Kagayama, T. Migita, *Chem. Lett.* **1983**, *12*, 927-928.
- <sup>93</sup> a) D. L. Boger, J. S. Panek, *Tetrahedron Lett.* **1984**, *25*, 3175-3178. b) D. L. Boger, S. R. Duff, J. S. Panek, M. Yasuda, *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 5782-5789.
- <sup>94</sup> U. M. Dzhemilev, A. G. Ibragimov, D. L. Minsker, R. R. Muslukhov, *Izvestiya Akad. emii Nauk SSSR, Seriya Khim.icheskaya* **1987**, *2*, 406-409.
- <sup>95</sup> A. S. Guram, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 7901-7902.
- <sup>96</sup> F. Paul, J. Patt, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 5969-5970.
- <sup>97</sup> J. Louie, J. F. Hartwig, *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 3609-3612. b) F. Paul, J. Patt, J. F. Hartwig, *Organometallics* **1995**, *14*, 3030-3039.
- <sup>98</sup> D. Priem, J.-M. Campagne, D. Joseph, B. Andrioletti, *Tetrahedron* **2002**, *58*, 2041-2075.
- <sup>99</sup> a) B. Schlummer, U. Scholz, in: *Modern Arylation Methods*, Lutz Ackermann (Ed.), Wiley-VHC, Weinheim **2009**, 69-120. b) B. H. Yang, S. L. Buchwald, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *576*, 125-146.
- <sup>100</sup> L. Jiang, S. L. Buchwald, in *Metal-Catalyzed Cross-Coupling Reactions*, A. de Meijere (Ed.), F. Diederich, (Ed.) 2nd edition, Weinheim **2004**, 699-760,
- <sup>101</sup> M. S. Driver, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 7217-7218.
- <sup>102</sup> J. P. Wolfe, S. Wagaw, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 7215-7216. b) J. P. Wolfe, S. L. Buchwald, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 6066-6068.
- <sup>103</sup> Y. Guari, G. P. F. van Strijdonck, M. D. K. Boele, J. N. H. Reek, P. C. J. Kramer, P. W. N. M. van Leeuwen, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 475-482.
- <sup>104</sup> a) J. Yin, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 6043-6048. b) J. Yin, S. L. Buchwald, *Org. Lett.* **2000**, *2*, 8, 1101-11104. c) B. H. Yang, S. L. Buchwald, *Org. Lett.* **1999**, *1*, 35-37.
- <sup>105</sup> S. Wagaw, B. H. Yang, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 10251-10263.
- <sup>106</sup> S. Cacchi, G. Fabrizi, A. Goggiamani, G. Zappia, *Org. Lett.* **2001**, *3*, 2539-2541.
- <sup>107</sup> G. A. Artamkina, A. G. Sergeev, I. P. Beletskaya, *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 4381-4384.
- <sup>108</sup> J. P. Wolfe, S. Wagaw, J.-F. Marcoux, S. L. Buchwald, *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 805-818.
- <sup>109</sup> Q. Shen, S. Shekhar, J. P. Stambuli, J. F. Hartwig, *Angew. Chem Int. Ed.* **2005**, *44*, 1371-1375; *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 1395-1399.
- <sup>110</sup> U. Scholz, in: *Amino Group Chemistry – From synthesis to the life sciences*, Alfredo Ricci (Ed), Wiley-VHC, Weinheim **2008**, 333-375.
- <sup>111</sup> S. P. Nolan, G. Grasa, J. Hhuang, *J. Org. Lett.* **1999**, *1*, 1307-1309.
- <sup>112</sup> a) J. P. Wolfe, H. Tomori, J. P. Sadighi, J. Yin, S. L. Buchwald, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 1158-1174. b) S. L. Buchwald, J. P. Wolfe, D. W. Old, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 9722-9723.
- <sup>113</sup> E. R. Strieter, D. G. Blackmond, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 13978-13980.

- <sup>114</sup> X. Huang, K. W. Anderson, D. Zim, L. Jiang, A. Klapars, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 6653-6655.
- <sup>115</sup> M. Nishiyama, Y. Koie, 1997, EP A1 802173. b) T. Ymamoto, S. Nishiyama, Y. Koie, 1998, JP A2 10310561, 19981124.
- <sup>116</sup> J. F. Hartwig, M. Kawatsura, S. I. Hauck, K. H. Shaughnessy, L. M. Alcazar-Roman, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 5575-5580.
- <sup>117</sup> N. P. Reddy, M. Tanaka, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 4807-4810.
- <sup>118</sup> M. R. Netherton, G. C. Fu, *Org. Lett.* **2001**, *3*, 4295-4298.
- <sup>119</sup> a) A. Fuerstner, M. Alcarazo, V. Cesar, C. W. Lehmann, *Chem. Commun.* **2006**, 2176-2178. b) A. J. Krafczyk, R. Adruengo, R. Schmuter, *Tetrahedron* **1999**, *55*, 14523-14534.
- <sup>120</sup> D. W. Old, J. P. Wolfe, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 9722-9723.
- <sup>121</sup> S. R. Stauffer, S. Lee, J. P. Stambuli, S. I. Hauck, J. F. Hartwig, *Org. Lett.* **2000**, *2*, 1423-1426.
- <sup>122</sup> R. A. Singer, S. Caron, R. E. McDermott, P. Arpin, N. M. Do, *Synthesis* **2003**, 1727-1731.
- <sup>123</sup> S. Urgaonkar, J. H. Xu, J. G. Verkade, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 8416-8423.
- <sup>124</sup> S. Urgaonkar, J. G. Verkade, *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 9135-9142.
- <sup>125</sup> a) A. Ehrentraut, A. Zapf, M. Beller, *J. Mol. Catal. A* **2002**, *182*, 515-523. b) F. Rataboul, A. Zapf, R. Jackstell, S. Harkal, T. Riermeier, A. Monsees, U. Dingerdissen, M. Beller, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 2983-2990.
- <sup>126</sup> X. Huang, K. W. Anderson, D. Zim, L. Jiang, A. Klapars, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 6653-6655.
- <sup>127</sup> a) U. K. Singh, E. R. Strieter, D. G. Blackmond, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 14104-14114. b) C. Amatore, A. Jutand, F. Khalil, M. A. M'Barki, L. Mottier, *Organometallics* **1993**, *12*, 3168-3178. c) C. Amatore, G. Broeker, A. Jutand, F. J. Khalil, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 5176-5185.
- <sup>128</sup> D. W. Old, J. P. Wolfe, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 9722-9723.
- <sup>129</sup> R. Kuwano, M. Utsunomiya, J. F. Hartwig, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 6479-6486.
- <sup>130</sup> A. W. Franz, F. Romminger, T. J. J. Müller, *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 1795-1802.
- <sup>131</sup> T. Dahl, C. W. Tornøe, B. Bang-Andersen, P. Nielsen, M. Jørgensen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 1726-; *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 1750.
- <sup>132</sup> R. A. Singer, S. Caron, R. E. McDermott, P. Arpin, N. M. Do, *Synthesis* **2003**, 1727-1731.
- <sup>133</sup> R. Kuwano, M. Utsunomiya, J. F. Hartwig, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 6479-6486.
- <sup>134</sup> C. J. Smith, M. W. S. Tsang, A. B. Holmes, R. L. Danheiser, J. W. Tester, *Org. Biomol. Chem.* **2005**, 3767-3781.
- <sup>135</sup> X. Huang, K. W. Anderson, D. Zim, L. Jiang, A. Klapars, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 6653-6655.
- <sup>136</sup> B. Basu, P. Das, A. K. Nanda, S. Das, S. Sarkar, *Synlett* **2005**, 1275-1278.
- <sup>137</sup> a) L. M. Alcazar-Roman, J. F. Hartwig, A. L. Rheingold, L. M. Liable-Sands, I. A. Guzei, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 4618-4630. b) J. F. Hartwig, *Synlett* **2006**, 1283-1294. c) Y. Guari, G. P. F. van Strijdonck, M. D. K. Boele, J. N. H. Reek, P. C. J. van Leeuwen, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 475-482.

- <sup>138</sup> a) J. P. Wolfe, R. A. Rennels, S. L. Buchwald, *Tetrahedron* **1996**, *52*, 7525-7546. b) B. H. Yang, S. L. Buchwald, *Org. Lett.* **1999**, *1*, 35-37.
- <sup>139</sup> a) J. J. Song, N. J. Yee, *Org. Lett.* **2000**, *2*, 519-521. b) J. J. Song, N. K. Yee, *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 2937-2940.
- <sup>140</sup> a) P. Lopez-Alvarado, C. Avendano, J. C. Menendez, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 5678-5682. b) P. Y. S. Lam, C. G. Clark, S. Saubern, J. Adams, M. P. Winters, D. M. T. Chan, A. Combs, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 2941-2944. c) A. Yu Fedorov, J. Finet, *Tetrahedron Lett.* **1999**, 2747-2748.
- <sup>141</sup> a) F. He, B. M. Foxman, B. B. Snider, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 6417-6418. b) B. B. Snider, H. Zeng, *Org. Lett.* **2000**, *2*, 4103-4106.
- <sup>142</sup> B. J. Margolis, J. J. Swidorski, B. N. Rogers, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 644-647.
- <sup>143</sup> K. Katano, T. Satoh, T. Soneda, N. Kamitoh, K. Fujishima, M. Hachisu (Meiji Seika Kaisha, Ltd. Japan) European Patent Application 878475, **1998**.
- <sup>144</sup> H. Zhang, T. B. B. Bolton, *J. Pharmacol.* **1995**, *114*, 1657-1665.
- <sup>145</sup> K. Takenaka, N. Itoh, H. Sasai, *Org. Lett.* **2009**, *11*, 1483-1486.
- <sup>146</sup> I. P. Beletskaya, A. D. Averin, A. G. Bessmertnykh, *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 4983-4986.
- <sup>147</sup> I. P. Beletskaya, A. D. Averin, A. G. Bessmertnykh, F. Denat, R. Guillard, *Russ. J. Org. Chem.* **2010**, *46*, 947-967.
- <sup>148</sup> K. Nozaki, K. Takahashi, K. Nakano, T. Hiyama, H.-Z. Tang, M. Fujiki, S. Yamaguchi, K. Tamao, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 2051-2053; *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 2097-2099.
- <sup>149</sup> a) R. H. Bahekar, M. R. Jain, P. A. Jadav, A. Goel, D. N. Patel, V. M. Prajapati, A. A. Gupta, H. Modi, P. R. Patel, *Bioorg. Med. Chem.* **2007**, *15*, 5950-5964. b) C. H. Nguyen, E. Bisagni, O. Pepin, A. Pierré, P. de Cointet, *J. Med. Chem.* **1987**, *30*, 1642-1647.
- <sup>150</sup> M. Abboud, E. Aubert, V. Mamane, *Beilstein J. Org. Chem.* **2012**, *8*, 253-258.
- <sup>151</sup> K. Kawaguchi, K. Nakano, K. Nozaki, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 5119-5128.
- <sup>152</sup> G. Koeckelberghs, L. De Cremer, W. Vanormelingen, W. Dehaen, T. Verbiest, A. Persoons, C. Samyn, *Tetrahedron* **2005**, *61*, 687-691.
- <sup>153</sup> S. Gronowitz, P. Moses, A.-B. Hörnfeldt, *Arkiv för Kemi* **1961**, *17*, 237-247.
- <sup>154</sup> M. Miyasaka, A. Rajca, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 3264-3266.
- <sup>155</sup> F. Allared, J. Hellberg, T. Remonen, *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 1553-1554.
- <sup>156</sup> a) S. Ya. Khorshev, N. S. Vyazankin, A. N. Egorochkin, E. A. Chernyshev, V. I. Syvushikina, O. V. Kuz'min, V. Z. Anisimova, *Khim. Gete. Soed.* **1974**, *4*, 477-481. b) S. Ya. Khorshev, N. S. Khorshev, N. S. Vyazankin, A. N. Egorochkin, E. A. Chernyshev, V. I. Syvushikina, O. V. Kuz'min, V. Z. Anisimova, *Chem. Heterocycl. Compd.* **1974**, *10*, 413-417.
- <sup>157</sup> M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 7. überarbeitete Auflage, Thieme, Stuttgart **2005**.
- <sup>158</sup> P. Borowicz, J. Herbich, A. Kapturkiewicz, R. Anulewicz-Ostrowska, J. Nowacki, G. Grampp, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2000**, *2*, 4275-4280.
- <sup>159</sup> C. L. Klein, J. M. Conrad III, S. A. Morris, *Acta Cryst.* **1985**, *C 41*, 1202-1204.

- <sup>160</sup> F. Furche and D. Rappoport, *Theoretical and Computational Chemistry*, Elsevier, Amsterdam, 2005.
- <sup>161</sup> R. Ahlrichs, M. Bar, M. Haser, H. Horn, C. Koelmel, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, 162, 165-169.
- <sup>162</sup> A. Hofmann, *Dissertation Ludwig-Maximilians-Universität, München* **2001**.
- <sup>163</sup> D. J. Freed, L. R. Faulkner, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, 94, 4790-4792.
- <sup>164</sup> S. Gronowitz, A. B. Hörnfeldt, *Thiophenes (Best Synthetic Methods)*, 1. Auflage, Elsevier Academic Press, Oxford **2004**.
- <sup>165</sup> z. B.: A. Bey, S. Marchais-Oberwinkler, R. Werth, M. Negri, Y. A. Al-Soud, P. Kruchten, A. Oster, M. Frotscher, B. Birk, R. W. Hartmann, *J. Med. Chem.* **2008**, 51, 6725-6739.
- <sup>166</sup> A. Mishra, C.-Q. Ma, P. Bäuerle, *Chem. Rev.* **2009**, 109, 1141-1276.
- <sup>167</sup> G. Cerichelli, M. E. Crestoni, S. Fornarini, *Gazz. Chim. Ital.* **1990**, 120, 749-755.
- <sup>168</sup> a) S. Rodmar, B. Rodmar, M. K. Sharma, S. Gronowitz, H. Christiansen, U. Rosén, *Acta Chem. Scand.* **1968**, 22, 907-920. b) R. D. Schuetz, D. D. Taft, J. P. O'Brian, J. L. Shea, H. M. Mork, *J. Org. Chem.* **1963**, 28, 1420.
- <sup>169</sup> Y. Sakamoto, S. Komatsu, T. Suzuki, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 4643-4644.
- <sup>170</sup> a) W. Steinkopf, W. Kohler, *Liebigs Ann. Chem.* **1937**, 532, 250-282. b) H. L. Coonradt, H. D. Hartough G. C. Johnson, *J. Am. Chem. Soc.* **1948**, 70, 2564-2568. c) H. L. Coonradt and H. D. Hartough, *J. Am. Chem. Soc.* **1948**, 70, 1158-1161.
- <sup>171</sup> P. Dallemagne, A. Alsaïdi, M. Boulard, S. Rault, M. Robba, *Heterocycles* **1993**, 36, 287-294.
- <sup>172</sup> a) O. Hromatka, D. Binder, P. Stanetti, *Monatsh. Chem.* **1973**, 104, 920-924. b) O. Hromatka, D. Binder, G. Pixner, *Monatsh. Chem.* **1975**, 106, 1103-1109.
- <sup>173</sup> T. Okamoto, T. Kakinami, H. Fujimoto, S. Kajigaeshi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1991**, 64, 2566-2568.
- <sup>174</sup> a) A. Töhl, O. Eberhard, *Chem. Ber.* 26, 2045-2047. b) E. Campaigne, W. M. LeSuer, *J. Am. Chem. Soc.* **1948**, 70, 415-416.
- <sup>175</sup> M. Temciuc, A.-B. Hörnfeldt, S. Gronowitz, *J. Heterocycl. Chem.* **1995**, 32, 791-795.
- <sup>176</sup> J. Skramstad, A. Lunde, H. Hope, V. Bjørnstad, P. Frøyen, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **2000**, 1453-1458.
- <sup>177</sup> S. Gronowitz, R. Svenson, G. Bondesson, O. Magnusson, N. Stjernstrøm, *Acta Pharm. Suec.* **1974**, 11, 211-224.
- <sup>178</sup> W. Steinkopf, A. Otto, *Liebigs Ann. Chem.* **1921**, 424, 61-71.
- <sup>179</sup> F. H. Pinkerton, S. F. Thomas, *J. Heterocycl. Chem.* **1972**, 9, 725-728.
- <sup>180</sup> S. Conde, C. Correal, R. Madroñero, A. Sánchez Alvarez-Insúa, *Synthesis* **1976**, 412-413.
- <sup>181</sup> U. Dettmeier, K. Eichler, K. Kühlein, E. I. Leupold, H. Litterer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1987**, 26, 468-469; *Angew. Chem.* **1987**, 99, 470-471.
- <sup>182</sup> C. Troyanowsky, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1955**, 424-426.

- <sup>183</sup> S. Gronowitz, P. Moses, R. Håkansson, *Arkiv Kemi* **1960**, *16*, 267-285.
- <sup>184</sup> M. A. Keegstra, L. Brandsma, *Synthesis* **1980**, 890-891.
- <sup>185</sup> T. Okamoto, T. Kakinami, H. Fujimoto, S. Kajigaeshi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1991**, *64*, 2566-2568.
- <sup>186</sup> S. Gronowitz, B. Holm, *Acta Chem. Scand.* **1976**, *B 30*, 423-429.
- <sup>187</sup> A. Wiersema, S. Gronowitz, *Acta Chem. Scand.* **1970**, *24*, 2593-2611.
- <sup>188</sup> G. Consiglio, D. Spinelli, S. Gronowitz, A.-B. Hörnfeldt, B. Maltesson, R. Noto, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1982**, *2*, 625-630.
- <sup>189</sup> S. Gronowitz, T. Raznikiewicz, *Org. Synth.* **1964**, *44*, 149.
- <sup>190</sup> Y. Xie, B.-M. Wu, F. Xue, S.-C. Ng, T. C. W. Mak, T. S. A. Hor, *Organomet.* **1998**, *17*, 3988-3995.
- <sup>191</sup> S. Dapperheld, M. Feldhues, H. Litterer, F. Sistig, P. Wegener, *Synthesis* **1990**, 403-405.
- <sup>192</sup> L. Brandsma, R. L. P. de Jong, *Synth. Commun.* **1990**, *20*, 1697-1700.
- <sup>193</sup> M. Rajsner, J. Metysova, M. Protiva, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1970**, *35*, 378-382.
- <sup>194</sup> H. Y. Lew, C. R. Noller, *Org. Syn.* **1950**, *30*, 53.
- <sup>195</sup> M. D'Auria, C. Distefano, F. D'Onofrio, G. Mauriello R. Racioppi, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **2000**, *1*, 3513-5318.
- <sup>196</sup> S. Hotta, S. A. Lee, T. Tamaki, *J. Heterocycl. Chem.* **2000**, *37*, 25-29.
- <sup>197</sup> W. Steinkopf, H. F. Schmitt, H. Piedler, *Liebigs Ann.* **1937**, *527*, 237-263.
- <sup>198</sup> K. Takahashi, S. Tarutani, *Heterocycles* **1996**, *43*, 1927-1935.
- <sup>199</sup> a) A. McKillop, J. S. Fowler, M. J. Zelesko, J. D. Hunt, E. C. Taylor, G. M. McGillivray, *Tetrahedron Lett.* **1969**, 2427-2430. b) A. McKillop, J. D. Hunt, M. J. Zelesko, J. C. Fowler, E. C. Taylor, G. McGillivray, F. Kienzle, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 4841-4844.
- <sup>200</sup> M. G. Reinecke, H. W. Adickes, C. Pyun, *J. Org. Chem.* **1971**, *36*, 2690-2692.
- <sup>201</sup> S. Gronowitz, V. Vilks, *Arkiv Kemi* **1961**, *21*, 191-197.
- <sup>202</sup> V. G. Nenajdenko, D. V. Gribov, V. V. Sumerin, E. S. Balenkova, *Synthesis* **2003**, 124-128.
- <sup>203</sup> D. Cai, D. L. Hughes, T. R. Verhoveeven, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 2537-2540.
- <sup>204</sup> T. W. Greene, P. G. M. Wuts, *Protective groups in organic synthesis*, 3. Ed., Wiley VHC, New York **1999**.
- <sup>205</sup> P. M. Traxler, P. Furet, H. Mett, E. Buchdunger, T. Meyer, N. Lydon, *J. Med. Chem.* **1996**, *39*, 2285-2292.
- <sup>206</sup> E. Negishi, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *653*, 34-40.
- <sup>207</sup> S. L. Buchwald, *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 1439.
- <sup>208</sup> E. Negishi, Q. Hu, Z. Huang, G. Wang N. Yin, S., in: *The Chemistry of organozinc compounds- Part 1*, Z. Rapport (Ed.), Ilan Marek (Ed.), 457-553
- <sup>209</sup> M. Tamura, J. Kochi, *Synthesis* **1971**, 303-305.
- <sup>210</sup> K. Tamao, K. Sumitani, M. Kumada, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 4374-4376.
- <sup>211</sup> K. Tamao, K. Sumitani, Y. Kiso, M. Zembayashi, A. Fujioka, S. Kadama, I. Nakajima, A. Minato, K. Kumada, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1976**, *49*, 1958-1969.

- <sup>212</sup> T. Yamamoto, A. Yamamoto, S. Ikeda, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 3350-3359.
- <sup>213</sup> M. F. Semmelhack, P. M. Helquist, L. D. Jones, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 5908-5910.
- <sup>214</sup> R. J. P. Corriu, J. P. Masse, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1972**, 144.
- <sup>215</sup> M. Yamamura, I. Moritani, S. I. Murahashi, *J. Organomet. Chem.* **1975**, *93*, 253-257.
- <sup>216</sup> a) J. F. Fauvarque, A. Jutand, *J. Organomet. Chem.* **1977**, *132*, C17-C19. b) J. F. Fauvarque, A. Jutand, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1976**, 765.
- <sup>217</sup> L. Cassar, *J. Organomet. Chem.* **1975**, *93*, 253-257.
- <sup>218</sup> A. Sekiya, N. Ishikawa, *J. Organomet. Chem.* **1976**, *118*, 349-354.
- <sup>219</sup> a) E. Negishi, A. O. King, *J. Org. Chem.* **1977**, *42*, 1821-1823. b) E. Negishi, D. E. Van Horn, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 3168-3170. c) A. O. King, N. Okukado, E. Negishi, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1977**, 683-684. d) A. O. King, E. Negishi, F. J. Villani, Jr., A. Silveira, Jr., *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 358-360. e) N. Okukado, D. E. Van Horn, W. L. Klima, E. Negishi, *Tetrahedron* **1978**, 1027-1030. f) E. Negishi, N. Okukado, A. O. King, D. E. Van Horn, B. I. Spiegel, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 2254-2256.
- <sup>220</sup> a) E. Negishi, X. Zeng, Z. Tan, M. Qiang, Q. Hu, Z. Huang, in: *Metal-Catalyzed Cross-Coupling Reactions*, 2<sup>nd</sup> Edition 2 Vols., A. Meijere (Ed.), F. Diederich (Ed.), Wiley-VHC, Weinheim **2006**, 815-889. b) E. Negishi, Q. Hu, Z. Huang, M. Qiang, G. Wang, *Aldrichimica Acta* **2005**, *38*, 71-87. c) E. Negishi, in: *Handbook of Organopalladium Chemistry for Organic Synthesis*, 2 Vols, E. Negishi (Ed.), Wiley-Interscience, New York **2002**, 229-247.
- <sup>221</sup> E. Negishi, *Acc. Chem. Res.* **1982**, *15*, 340-348.
- <sup>222</sup> Z. Huang, M. Qian, D. J. Babinski, E. Negishi, *Organometallics* **2005**, *24*, 475-478.
- <sup>223</sup> a) P. Knochel, R. D. Singer, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 2117-2188. b) P. Knochel, *Synlett* **1995**, 393-403.
- <sup>224</sup> Y. Gao, K. Harada, T. Hata, H. Urabe, F. Sato, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 290-291.
- <sup>225</sup> a) E. Negishi, Z. R. Owczarczyk, D. R. Swanson, *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 4453-4456. b) M. Pour, E. Negishi, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 525-528. c) E. Negishi, M. Pour, F. E. Cederbaum, M. Korota, *Tetrahedron* **1998**, *54*, 7057-7074.
- <sup>226</sup> C. Dai, G. C. Fu, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 2719-2724.
- <sup>227</sup> a) J. P. Wolfe, H. Tomori, J. P. Sadighi, J. Yin, S. L. Buchwald, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 1158-1174. b) J. Yin, M. P. Reinka, X.-X. Zhang, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 1162-1163. c) T. Hamada, A. Chieffi, J. Ahman, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 1261-1268.
- <sup>228</sup> a) J. Shi, X. Zeng, E. Negishi, *Org. Lett.* **2003**, *5*, 1825-1828. b) J. Shi, E. Negishi, *J. Organomet. Chem.* **2003**, *687*, 518-524. c) X. Zeng, M. Qiang, Q. Hu, E. Negishi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2259-2263; *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 2309-2313.
- <sup>229</sup> a) A. C. Hillier, S. P. Nolan, *Platinum Met. Rev.* **2002**, *46*, 50-64. b) W. A. Herrmann, K. Öfele, D. V. Preysing, S. K. Schneider, *J. Organomet. Chem.* **2003**, *687*, 229-248.
- <sup>230</sup> a) A. Devasagayaraj, T. Stüdemann, P. Knochel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1996**, *34*, 2723-2725; *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2952-2954. b) R. Giovannini, T. Stüdemann, G. Dussin, P. Knochel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 2387-2390; *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 2512-2515. c) A. E. Jensen, P. Knochel, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 79-85.
- <sup>231</sup> J. S. Zhou, G. C. Fu, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 14726-14726.

- <sup>232</sup> M. Qiang, Z. Huang, E. Negishi, *Org. Lett.* **2004**, *6*, 1531-1534.
- <sup>233</sup> J. Sirieix, M. Oßenberger, B. Betzemeier, P. Knochel, *Synlett* **2000**, 1613-1615.
- <sup>234</sup> A. J. Ross, F. Dreiocker, M. Schäfer, J. Oomens, A. J. H. M. Meijer, B. T. Pickup, R. F. W. Jackson, *J. Org.Chem.* **2011**, *76*, 1727-1734.
- <sup>235</sup> a) N. Miyaura, A. Suzuki, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2457-2483. b) N. Miyaura, in: *Metal-Catalyzed Cross-Coupling Reactions*, 2<sup>nd</sup> Edition 2 Vols., A. Meijere (Ed.), F. Diederich (Ed.), Wiley-VHC, Weinheim **2004**, 41-124. c) A. Suzuki, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *576*, 147-168. d) F. Bellina, A. Carpita, R. Rossi, *Synthesis* **2004**, 2419-2440.
- <sup>236</sup> a) J. K. Stille, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1986**, *25*, 508-523; *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 504-519. b) V. Farina, V. Krishnarmonthy, W. J. Scott, *Org. React.* **1997**, *50*, 1-652. c) T. Mitchell, in: *Metal-Catalyzed Cross-Coupling Reactions*, 2<sup>nd</sup> Edition 2 Vols., A. Meijere (Ed.), F. Diederich (Ed.), Wiley-VHC, Weinheim **2006**, 125-162
- <sup>237</sup> a) K. Sonogashira, *Comp. Org. Synth.* **1991**, *3*, 521-549. b) A. Jeremiah, M. M. Haley, in: *Metal-Catalyzed Cross-Coupling Reactions*, 2<sup>nd</sup> Edition 2 Vols., A. Meijere (Ed.), F. Diederich (Ed.), Wiley-VHC, Weinheim **2004**. c) E. Negishi, L. Anastasia, *Chem. Rev.* **2003**, *13*, 1979-2017.
- <sup>238</sup> Y. Tamaru, K. Yasui, H. Takanabe, S. Tanaka, K. Fugami, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1992**, *31*, 645-646; *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 662-664.
- <sup>239</sup> C. Muschelknautz, C. Dostert, T. J. J. Müller, *Synlett* **2010**, 415-418.
- <sup>240</sup> M. Sailer, A. W. Franz, T. J. J. Müller, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 2602-2614.
- <sup>241</sup> P. Zanello, in: *Ferrocenes* A. Togni (Ed.), T. Hayashi (Ed.), Wiley VHC, Weinheim **1995**, 317-430.
- <sup>242</sup> Analog synthetisiert zu: G. Brauer (ed.): *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, 3. überarbeitete Edition, Ferdinand-Enke Verlag, Stuttgart **1954**, 280.
- <sup>243</sup> Analog synthetisiert zu: A. Klapars, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 14844-14845.
- <sup>244</sup> Analog synthetisiert zu: A. Franz, *Dissertation Heinrich-Heine-Universität, Düsseldorf* **2009**.